الجمهورية الجزائريّة الدّيمقراطيّة الشّعبيّة
المجلس الأعلى للغة العربية
جائزة اللغة العربية

أساسيات تكنولوجيا النفط

د. غازي عثمانين

منشورات المجلس 2016

أساسيات

تكنولوجيا النفط

أ.د. غازي عثمانين

- **كتاب**: أساسيات تكنولوجيا النفط
- **إعـداد**: أ.د. غازي عثمانين
- **قياس الصفحة**:21/ 29.7
- **عدد الصفحات**: 512

منشورات المجلس

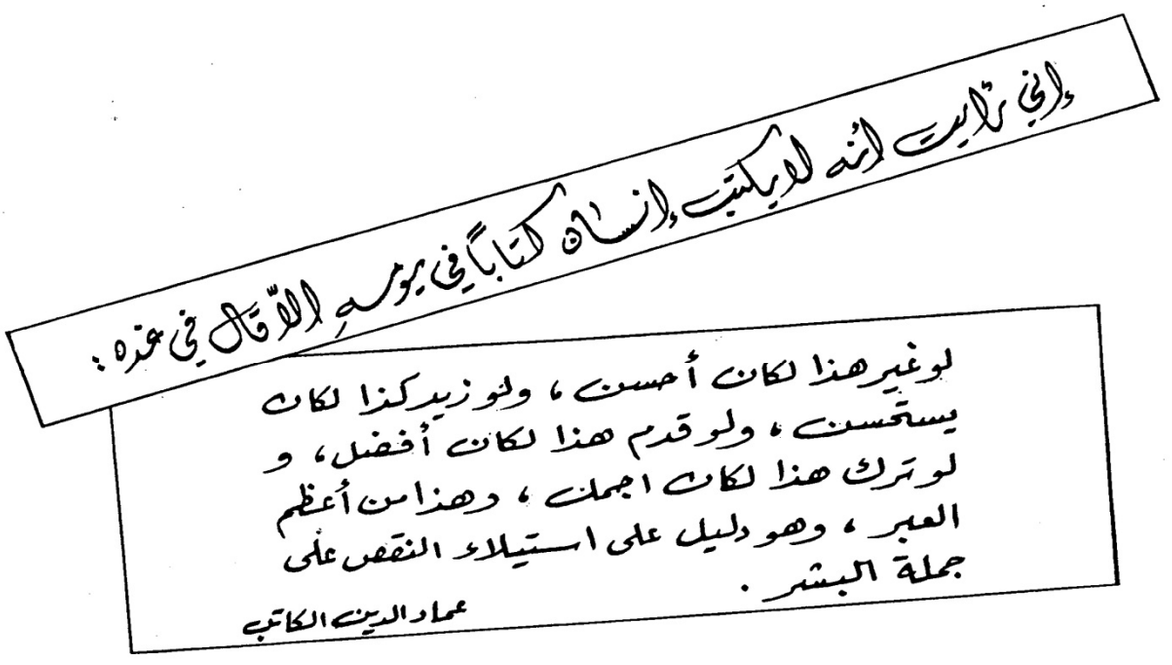
- **ردمك**: 978.9947.821.85.5
- **الإيداع القانوني**: السداسي الثاني 2016

المجلس الأعلى للغة العربية

شارع فرانكلين روزفلت - الجزائر

ص.ب 575 الجزائر _ ديدوش موراد

الهاتف: 021.23.07.24/25 الفاكس:021.23.07.07



<u>شكر خاص وتنويه</u>: أود أن أسجل جزيل تشكراتي و امتناني الكبير إلى الأخ والزميل الأستاذ **عمیار بلقاسم** على مساعدته الكاملة والجهود الكبيرة والوقت الثمين الذي بذله في تهيئة المسودة وترتيبها ومراجعتها لمرات عديدة لإخراج الكتاب في شكله الحالي.

الإهداء

إلى روحي أمي وأبي

إلى روح ولدي بلال

إلى زوجتي الكريمة

إلى بناتي وأبنائي

إلى حفدتي بنات وبنين

إلى كل من ساهم في إعداد هذا الكتاب من قريب أومن بعيد

إلى كل من تعلم حرفا في اللغة العربية وعلمه

تمهيد

النفط هذا السائل المعقد المخزون في باطن الأرض على عمق مئات بل آلاف الأمتار الذي منَ به الله على عباده، كان ولازال دعامة من دعائم الاقتصاد والصناعة والتنمية لقسم كبير من الدول من جهة، ومن جهة أخرى كان ولا زال أيضا من أهم أسباب النزاعات والحروب وخاصة في مناطق ذات الآبار الكثيرة والثمينة. هذا السائل الهائل الذي يمثل طاقة كبيرة، يحمل في طياته آلاف بل مئات الآلاف من المشتقات التي سخرها الله للإنسان لاستخدامها في حياته اليومية في مجالات مختلفة مثل النقل، الملبس، المطبخ، التدفئة وجل المحركات التي تسمح بتشغيل كل أنواع المركبات ومختلف الماكينات في الصناعة و الزراعة وغيرها. أما الغاز بكل أنواعه الذي ينتمي إلى نفس عائلة البترول المسماة بعائلة الهيدروكربونات يرافق النفط تقريبا في جميع محطات الصناعة البترولية يعتبر أيضا طاقة حيوية يستخدم كوقود وبعض مركباته كمواد أولية لصنع منتجات أضحت شائعة حاليا.

غير أن هذه المواد والمنتجات الهائلة والمتنوعة لم تكف لتلبية رغبات السوق بحيث نرى اليوم تطورا كبيرا وتكنولوجيا عالية في جميع المجالات وخاصة في مجالي النقل البري والجوي مما جعل الطلب يتزايد على بعض المنتجات كما ونوعا جعلت رجال المصافي يضعون نصب أعينهم هدفا واحدا هو كيفية الاستجابة السريعة لهذه الرغبات. علاوة على ذلك أصبحت كل المواد الثقيلة و أطنان الغاز التي كان الإنسان يتخلص منها بإحراقها في السابق صارت تستغل بالكامل لإنتاج مواد ذات منفعة كبيرة للإنسان. لذا تم وضع طرق وإجراءات متعددة وتقنية أكثر فأكثر تعقيدا تسمح بتلبية هذا الطلب المتزايد معمراعاة المواصفات العالمية والحفاظ على سلامة الإنسان والبيئة.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة الطاقة و المناجم

الـوزيـر

الرقم 394 /الديوان/2012

الجزائر، في 03 MAI 2012

MINISTERE DE L'ENERGIE
ET DES MINES

Le Ministre

السيد محمد العربي ولد خليفة

رئيس المجلس الأعلى للغة العربية

الموضوع: ف/ي كتاب تحت عنوان "أساسيات في تكنولوجيا النفط "

المرجع: رسالتكم رقم 17 بتاريخ 2012/3/18.

تلقيت بامتنان نسخة من كتاب تحت عنوان "أساسيات في تكنولوجيا النفط " الذي تقدم به الأستاذ غازي عثمانين بهدف الحصول على جائزة اللغة العربية التي ينظمها مجلسكم الموقر كل سنتين.

وبهذا الخصوص، يطيب لي أن أفيدكم بأن هذا الكتاب، المليء بالمعلومات التوضيحية حول صناعة البترول، يمثل مرجعا جيدا للباحثين للتعرّف على أساسيات صناعة النفط. كما أنه سيساهم بدون شك في إثراء المكتبة الوطنية، .

فهذا الكتاب ليس مجرد مادةٍ ثقيفيةٍ عن صناعةٍ تلعبُ دورًا محوريًا ورائدا في حياتنا اليوم، بل هو كتاب يقدم معلومات علمية للجامعات وللصناعة، سواءً في الدول المستهلكة للبترول او المنتجة له، يعرفهم بواقع أهم مصدر من مصادر الطاقة في العالم، ألاّ وهو البترول.

كما يساعد القراء على فهم آليات العمل التي تحكم صناعة البترول، والأنشطة اللاحقة بها إضافةً إلى العديد من الجوانب الأخرى التي تخص صناعةً عالميةً مثل هذه الصناعة.

أتمنى، من أعماق قلبي، أن يستمتع القراء بهذا الكتاب. فهو يهدف، في نهاية المطاف، إلى أن يقدم لهم معلومات عن صناعة البترول بصورة أكثر إمتاعًا وتشويقًا. ونأمل أن يسهم في فهم صناعة البترول وأن يحظى باهتمامات القراء.

وعليه، أثني الجهود التي بذلها المؤلف لأنها تستحق كل التقدير، راجيا له المزيد من العطاء الموصول بالتوفيق والسداد.

وتفضلوا بقبول فائق التقدير والاحترام.

بسم الله الرحمن الرحيم

توطئة

أخي القارئ لا شك أنت وأنا وكل المدرسين العرب سواء في المغرب أوالمشرق العربيين ندرك تماما أن مكتباتنا الجامعية فقيرة بالكتب والمراجع العلمية والتكنولوجية قياسا لما تعج بها المكتبات الأجنبية. أما الكتب والمراجع العلمية والتكنولوجية بالحرف العربي فحدث ولا حرج، فهي نادرة جدا إلا بعض ما قامت به بعض الجامعات العربية في بعض الدول العربية مشكورة في إعداد وترجمة أمهات المراجع في الطب والرياضيات والتكنولوجيا إلى اللغة العربية. ومن ناحية أخرى فإن المجلات والدوريات وعلى حسب معلوماتي لا توجد لحد كتابة هذه الأسطر مجلة علمية واحدة تطبع بلغة الضاد.

وقد نشأت فكرة إعداد هذا الكتاب منذ فترة طويلة عندما أحسست أن لغتنا العربية ليس لها أي اعتبار ومهانة في عقر دارها وأنه بالإمكان إذا كانت النية صافية والإرادة قوية وبعض من الجهد والصبر أن نعد كتبا بهذه اللغة العريقة والغنية والذي كرمها الله تعالى إذ جعلها وعاء لكتابه الكريم "إنا أنزلناه بلسان عربي مبين ..." الآية.

يمثل هذا العمل الذي بين يدي القارئ الكريم محاولة ومساهمة متواضعة بعد جهد مكثف وصبر كبير استغرقا لسنوات عديدة في إعداد الكتاب وانتقاء وصياغة المصطلحات التكنولوجية والتي بهذه المناسبة لا يسعني إلا أن أثمن العمل الجبار الذي قام به الأستاذ أحمد شفيق الخطيب رئيس قسم المعاجم، مكتبة لبنان في إعداد معجم المصطلحات البترول والصناعة النفطية، إنكليزي-عربي والذي كان لي تقريبا المرجع الوحيد في إخراج المصطلحات التقنية إلى اللغة العربية عند إعداد الكتاب.

لقد تم وضع هذا الكتاب على أساس مقررات مادة تكرير النفط والغاز في كلية المحروقات والكيمياء التابعة لجامعة أمحمد بوقرة – بومرداس والتي تتشكل من ثلاثة أجزاء والتي تطرقنا فقط إلى الجزء الأول منها. وقد اعتمدت في إعداد هذا الكتاب أساسا على خبرتي المتواضعة في تدريس هذه المادة خلال مدة طويلة وعلى كتب تعتبر من المصادر الأساسية في مجال تكنولوجيا تكرير النفط والغاز بالفرنسية والإنكليزية والروسية وبعض المصادر العربية وأخص بالذكر السورية والعراقية.

يتكون الكتاب من خمسة عشر فصلا ضم نظرة شاملة عن المكونات الأساسية للنفط، خصائصه الفيزيائية والكيميائية والحرارية وطرق تقييمه واختباره، ثم المنتجات الطاقوية وغير الطاقوية مع الإضافات. وبعد ذلك تناولنا دراسة إعداد النفط للتكرير وتقنيات عمليات التقطير فخصصنا فصلين لعمليات التقطير مخبريا وصناعيا، وأخيرا تطرقنا إلى مصافي التكرير حاضرا ومستقبلا مع معجم للمصطلحات التقنية عربي، فرنسي، إنكليزي.

ولا يفوتنا هنا في هذه التوطئة إلا أن أسجل جزيل الشكر والامتنان إلى كل الأشخاص أساتذة وموظفين في كلية المحروقات والكيمياء الذين دعموا الفكرة منذ بدايتها ووضعوا لي كل إمكانات الكلية لتسهيل إخراج الكتاب ورؤيته للنور يتقدمهم عميدها السيد نور الدين عبد الباقي وأمينها العام السيد بلقاسم عمير. كما يطيب لي في هذه التوطئة أن أتقدم

بالشكر الجزيل إلى الصديقين العزيزين الأستاذ رفوفي العربي والسيد بالحسن عبد القادر على الدعم والتشجيع في إعداد الكتاب. كما لا يفوتني في هذا المقام أن أتذكر الأشخاص الذين اشتغلت معهم لسنوات عديدة في المعهد الجزائري للبترول يتقدمهم مديره العام أخي وصديقي السيد جلول باغلي المحترم والصديق العزيز الأستاذ مصطفى ديبون والمدراء والأساتذة وكل العاملين في المعهد الوطني للوقود والكيمياء قبل أن يصبح كلية المحروقات والكيمياء وأخص بالذكر السادة المحترمين محمد أمقران شريفي ، محمد الطاهر بن سالم، أحمد زقادي، محي الدين هيشور، وكذلك كل المدراء والعاملين في معهد النفط العربي للتدريب في بغداد التابع لمنظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك) الذين كانوا يكنون لي كل التقدير والاحترام والمحبةعندما كنت منتدبا فيه من طرف وزارة الطاقة والمناجم ولسنوات يتقدمهم الدكتور يوسف إكرام السيد والأخ والصديق الدكتور براق سعيد يحيى والزميل الصديق نضال محمد سعيد الذي شاركني في إعداد معجم عربي- إنكليزي- فرنسي، فإليهم جميعا كل الشكر والتقدير والعرفان بالجميل. وأخيرا وليس آخرا أود بهذه المناسبة أن أقدم كل تشكراتي إلى رئيسة جامعة أمحمد بوقرة بومرداس السابقة الأستاذة رفيقة كسري ومدير الجامعة الحالي الأستاذ الدكتور عبد الحكيم بن تليس على دعمهما الكامل وتشجيعهما للغة العربية. أيضا كل تشكراتي الكاملة أقدمها إلى المهندس ياسين خيار الذي ساعدني في رسم المخططات والأخ والزميل زبيري جعفر على تلبية طلبي في مراجعة المخطوط لغة.كذلك تشكراتي الخالصة إلى الأستاذة الدكتورة بوعمران التي قبلت استلام المخطوط مني وتقديمه للمجلس الأعلى للغة العربية لمراجعته وأيضا الزميل والأخ نورالدين نصرالله.

هذا وإنه ليطيب لي في هذه المقدمة أن أقدم نشكراتي الخالصة وتقديري الكبير إلى كل العاملين بالمجلس الأعلى للغة العربية و بشكل خاص الرئيس السابق الدكتور محمد العربي ولد خليفة والرئيس الحالي الأستاذ الدكتور بلعيد صالح على جهودهم الخالصة والدائمة في إحياء لغتنا العربية وإعطائها المكانة اللازمة للإستمرار في تأدية رسالتها النبيلة العلمية والتقنية والحضارية.

وأخيرا وليس آخرا أود بهذه المناسبة أن أسجل جزيل الشكر والامتنان إلى معالي وزير الطاقة والمناجم السيد يوسف يوسفي المحترم الذي قبل استلام المخطوط وتكليف خبراء مختصين في مجال تكنولوجيا النقط لمراجعته ومعاينته والتعليق عليه.كل الشكر والتقدير لهم.

وأود أن أذكر القارئ الكريم أنه، مما لا شك فيه، قد تظهر هفوات أو نواقص في الكتاب، فكل الملاحظات والمقترحات تكون مقبولة بصدر رحب.

وأرجو أن أكون قد وفقت بهذا الجهد البسيط فيما قصدت إليه، والله المستعان.

أ.د. غازي عثمانين

بومرداس في أكتوبر 2016

فهرس الكتاب

الموضوع **صفحة**

الإهداء v

تمهيد vi

توطئة ..... **ix**

مقـدمـة **1**

الفصل 1 المكونات الطبيعية والكيميائية للنفط الخام ومنتجاته **29**

1.1. التركيب الكيميائي للنفط الخام والقطفات النفطية 29

2.1. المجموعات الهيدروكربونية المشكلة للنفط الخام أو العائلات الهيدروكربونية 30

3.1. مركبات كيميائية أخرى غيرالهيدروكربونية 44

4.1 مركبات أخرى ذات الوزن الجزيئي العالي 48

الفصل 2 تصنيف النفوط الخام **53**

1.2. الطريقة الصناعية 53

2.2 . الطريقة الكيماوية 54

3.2. الطريقة التكنولوحية 54

4.2 . عامل التمييز أو التخصيص 56

الفصل 3 الخواص الفيزيائية للنفط الخام والقطفات النفطية **59**

1.3. درجة الغليان 59

2.3. الضغط البخاري 61

3.3. الخواص الحرجة للهيدروكربونات 72

4.3. مدلولات التطاير 79

5.3. معامل الانضغاطية 83

6.3. الكثافة والوزن النوعي 86

7.3. الوزن الجزيئي 96

8.3. اللزوجة 100

الفصل 4 الخواص الحرارية للنفط ومشتقاته **111**

1.4. الظواهر الفيزيائية 111

2.4. وحدات كمية الحرارة 112

3.4. السعة الحرارية النوعية 113

4.4 . الحرارة الكامنة 120

5.4. المحتوى الحراري (أنتالبي) 126

6.4. القيمة الحرارية 138

الفصل 5 الخواص النوعية للمنتجات النفطية **147**

1.5. خصائص متعلقة باحتراق وقود البنزين 147

2.5. خصائص احتراق الغاز أويل في محركات الديزل 161

3.5. دليل اللزوجة أو قرينة اللزوجة 170

الفصل 6 طرق تقويم واختبار النفط ومنتجاته **173**

1.6. الاختبارات القياسية للبترول والمنتجات الفاتحة 175

2.6. الطرق الرئيسية لاختبارات البيتومين 183
الفصل 7 منتجات مصافي التكرير 185
1.7. الغازات 186
2.7. الوقود بكل أنواعه 189
الفصل 8 منتجات بترولية غير طاقوية وخصائصها 249
1.8. المذيبات البترولية 249
2.8. النفتا 250
3.8. زيوت التزييت أو (المزلقات) 251
4.8. شحوم التزليق. 267
5.8. البيتومين أو الحمر 268
6.8. الشموع البرافينية المختلفة 285
7.8. المنتجات البترولية الخاصة 286
الفصل 9 الإضافات للوقود وزيوت التزييت 289
1.9. الإضافات لوقود البنـزين 289
2.9. الإضافات لوقود زيت الغاز (الغاز أويل) 292
3.9. إضافـات زيوت التزييت 294
الفصل 10 تقويم النفوط الخام 303
1.10. الفحوصات المخبرية الأساسية لعملية تقويم النفوط الخام ومنتجاته 303
2.10. التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية 314
3.10. المخططات البيانية ونتائج التحاليل 317
الفصل 11 إعداد النفط الخام للتكرير 319
1.11. عملية التحكم والسيطرة على النفط الخام عند رأس البئر 319
2.11. عملية عزل الغاز عن النفط الخام 320
3.11. إزالة الماء والأملاح والشوائب العالقة 321
4.11. عملية تثبيت أو تركيز النفط الخام 337
الفصل 12 تقنيات عمليات تكرير النفط 341
1.12. عمليات الفصل الفيزيائي 341
2.12. عمليات التحويل الكيميائي 343
3.12. عمليات المعالجة النهائية (التكميلية) 356
4.12. العمليات الخاصة بحماية البيئة 362
الفصل 13 التـقطـير 365
1.13. المفاهيم الأساسية لعمليات التقطير 366
2.13. التجزئة أو التقطير التجزيئي 377
3.13. عملية التقطير في الصناعة النفطية 387
الفصل 14 عمليات تقطير النفط الخام في المصافي 399
1.14. التقطير تحت ضغط جوي اعتيادي 400
2.14. التقطير الفراغي أوالخوائي 411

3.14. تقطير البنزينات وفصل الغازات 418
الفصل 15 مصافي التكرير **425**
1.15. الاعتبارات الأساسية لتحديد مخططات مصافي التكرير 425
2.15. أنواع المصافي 426
3.15. المرافـق والتجهيزات الملحقة بمصافي التكرير 433
المراجع العامة العربية **435**
المراجع **437**
قائمة الوحدات المتداولة ونظائرها في النظام العالمي والنظام الإنكليزي **441**
الملحقات **445**
معجم المصطلحات **455**

المقـدمـة

النفط طاقة أحفورية عرفه الإنسان منذ زمن بعيد، استعمله البابليون والبيزنطيون كوقود للحرق، واستخدمه الهنود الحمر لدهن أجسامهم في المعارك القتالية كما أنه كان معروفا قديما عند سكان مصر وسوريا وبلاد الرافدين العراق. كان يعرف آنذاك بالبيتومين Bitume حيث كانت الكتب المقدسة تتكلم عنه بهذا الاسم. وقد جاء في النصوص القديمة أن سفينة النبي نوح عليه السلام قد كسيت من الداخل والخارج بغطاء من البيتومين. وكان يستعمل في الأزمنة القديمة كمادة رابطة وعازلة في بناء المنازل وفي إكساء الطرق والشوارع وفي الأغراض البحرية. كما أن النفط أي البيتومين استخدم لإضاءة المنازل والشوارع. من ذلك أنه في سنة 1854، استطاع صيدليان أن يعزلا من مادة البيتومين سائلا خفيفا وهو (الكيروسين) أعطى له اسم "زيت المصابيح"، والمعروف بالكاز، ولا تزال تستعمل هذه المادة للإضاءة إلى يومنا هذا. وكان الكيروسين في تلك الأيام بوصفه زيت الإضاءة أهم صنف من منتجات البترول، أما البنزين الذي كان يستخرج من النفط فكان يحرق باعتباره منتجا غير مطلوب.

وكان الناس في تلك الحقبة من الزمان وحتى منتصف القرن التاسع عشر يحصلون على البترول من الكميات البسيطة التي يعثرون عليها على شكل راشح على سطح الأرض أو على سطح مياه البحيرت أو الأنهار إلا أن جاء يوم 27 أوت سنة 1859 إذ استطاع الأمريكي الكولونيل "أدوين دريك" Drake، حفر أول بئر للبترول عمقه لا يتجاوز 30 متر في مدينة تيتوتسفيل، بولاية بنسلفانيا في الولايات المتحدة الأمريكية. غير أن بعض الروايات تدعي أن هناك بعض البلدان كألمانيا وكندا و في منطقة القوقاز قامت بمحاولات سبقت عملية دريك بسنة أو سنتين.

غير أن نجاح دريك كان إيذانا بميلاد الصناعة البترولية حيث امتد الحفر إلى آبار أخرى في جميع أنحاء العالم، ففي أوروبا وفي أواخر القرن التاسع عشر تم حفر أول بئر في رومانيا. ثم امتد البحث عن هذه المادة الهامة وتطورت عمليات التنقيب والاستخراج للنفط، بحيث أصبحت تعتمد على تطبيق أحدث الوسائل العلمية والتقنية والتي أدت إلى اكتشاف حقول كثيرة وحفر آلاف الآبار في كل أنحاء العالم يصل إنتاجها سنويا إلى ملايين الأطنان.

وإذا كانت الإضاءة تبقى الاستغلال الوحيد المهم للنفط في أواخر القرن التاسع عشر، فقد ظهرت فيما بعد مع اتساع نطاق استخراجه، استخدامات عديدة ومختلفة. فظهور المحركات ذات الاحتراق الداخلي جعل من الضروري إنتاج الوقود ومواد التزييت أو التزليق بكميات كثيرة. كذلك الباخرة تركت بدورها الفحم الحجري كوقود على حساب زيت الوقود في أوائل القرن العشرين وخاصة أثناء الحرب العالمية الأولى، مما جعل وسيلة النقل هذه توسع نطاق سيرها وتقلص من عدد الوقفات التي كانت آنذاك ملزمة. إلا أن هذا المادة لم تبق حكرا على البواخر فقط، إذ مع اتساع نطاق استخراجها ظهر إلى الوجود محرك الديزل Diesel. ثم جاء دور الطائرة الذي زاد في استعمالات البترول إذ تطور النقل الجوي بطريقة مكثفة وخاصة خلال الحرب العالمية الثانية، حيث استبدل المحرك ذو المكبس Moteur à Piston بالمحرك المروحي التوربيني Turbopropulseur ، ثم بالمحرك التوربين النفاث Turboréacteur، والذي أصبح الكيروسين الوقود الأساسي للطائرات.

بالإضافة إلى هذه الاستعمالات، فإن للبترول، ومن خلال مشتقاته، وجد استعمالا آخر مهما، وهو عملية التزييت التي انتشرت بشكل مثير كلما ازدادت المكننة. ونتيجة لتطور الصناعة بصفة عامة في النصف الثاني من القرن العشرين لم يبق النفط المصدر الأساسي لإنتاج الوقود والزيوت فقط، بل وقاعدة لصناعة متعددة الأشكال وهي الصناعة البتروكيمياوية

والتي تنتج كمية هائلة من المواد البلاستيكية والمطاطية، أنواع الكحول، الخيوط الاصطناعية، المواد التنظيفية، الأسمدة، مبيدات الحشرات وكذلك المواد البروتينية وغيرها.

وباختصار وبعد مرور أكثر من قرن على اكتشافه أصبح للنفط أهمية كبرى بحيث طغى على كل مظهر من مظاهر حياة المجتمعات اليومية وازدهارها وراحتها إذ أصبح الإنسان يمتلك كل الإمكانات والوسائل للاستمتاع بمنتجاته والخدمات التي أتاحها ووفرها له هذا النفط.

1 أهمية النفط في تطور الدول

لقد كان للبترول ومن بعده الغاز في الخمسينات من القرن العشرين مكانا بارزا وحافزا على نمو الدول الكبرى وعلى تطور اقتصادها وصناعاتها وتجارتها ولا يزال وجودهما يلعب دورا استراتجيا هاما في العلاقات الدولية السياسية والاقتصادية إلى يومنا هذا. لقد كان البترول محل أطماع للدول الكبرى اقتصاديا وسياسيا وتهافتا على استحواذ منابعه أينما كانت حتى وإن وصل الأمر إلى إثارة حروب ونزاعات بين الدول، وما مناطق الشرق الأوسط وشمال إفريقيا إلا دليلا صارخا وسببا لعدة حروب جرت ولازالت تجري إلى وقتنا الحاضر حيث تكثر آبارها وحقولها المغرية الثمينة.

كما أن اكتشافه شكل نزاعات وتوترات نتجت عنها علاقات سيئة بين الدول المنتجة والدول الغربية المستهلكة لسنوات عديدة، نسرد البعض منها التي وقعت آنذاك (1).

1- الإطاحة بحكومة مصدق الإيرانية ذات التوجه الوطني في الخمسينات التي حاولت آنذاك بسط رقابتها على الشركات البترولية الغربية في الخمسينات.

2- محاولة الحكومة الفرنسية فصل الجزء الشمالي من الجزائر عن طريق منحه الإستقلال أواخر سنة **1959** وإبقاء الصحراء الجزائرية تحت السيطرة الفرنسية وذلك لاستغلال النفط المكتشف آنذاك.

3- عندما تقوم إحدى الدول المنتجة ببسط نفوذها على مصادر نفطها بتأميم الشركات المستغلة له توجه إليها جميع أنواع التهديدات والاتهامات كالجزائر مثلاعندما قررت تأميم النفط والغاز سنة 1971، اعتبرت فرنسا النفط الجزائري نفطاً أحمر من الوجهة السياسية، ونفطا فرنسيا من وجهة النظر القضائية. ولم يكف هذا، فقد أتبعت ذلك بحملة دعائية لمقاطعتهفيالأسواقالعالمية.

4- كذلك عندما حاولت ليبيا السيطرة على بترولها بدأت المشاكل بين الحكومة الليبية وشركة أوكسيدونتال Occidental الأمريكية.

5- نفس التهديدات الغربية وجهت إلى الحكومة الكويتية عندما قررت وضع الجزء المتبقي من حصة المشاركة الأجنبية في شركة نفط الكويت KOC تحت مراقبتها.

6- في العراق قامت شركة نفط العراق البريطانية IPC بشلل الاقتصاد العراقي لسنتين بسبب الخلافات الناجمة آنذاك بين الحكومة العراقية والشركة بسبب حقل الرميلة.

لقد تميزت فترة ما بعد الحرب العالمية الثانية باكتشاف حقول كثيرة للنفط في العالم وخاصة في العالم العربي، جعلت منه صناعة استخراجه ومعالجته قطاعا صناعيا ضخما قائما بذاته مما زاد في التأثير المباشر على الأسواق العالمية وتوجيه السياسات الاقتصادية للدول المستهلكة والمنتجة، إذ أصبح يحتل الدور القيادي في الميزان الطاقوي في غالبية الدول.

ومهما يكن من أمر فإن الدول الغربية المستهلكة ومن خلال شركاتها الكبرى، تحاول جلب أكبر كمية من النفط من البلدان المنتجة وخاصة العربية منها، للحفاظ على احتياطها من النفط لضمان الاستمرارية الدائمة لاقتصادها وخاصة أيام الأزمات.

ولا غرابة إذا قلنا أن الولايات المتحدة الأمريكية ونظرا إلى الاستنزاف الكبير لبتروها الذي بدأ يهدد حقولها بالنفاد، تقوم بتخزين كميات هائلة من النفط المستورد بالإضافة إلى وجود حقول مغلقة تماما لا يسمح لنفطها بالتدفق إلا في زمن الأزمات.

يوجد حاليا في العالم أكثر من 30 000 حقل نفطي يعمل بشكل دائم ومثمر يتربع على مساحات شاسعة بدءا من عشرات إلى مئات الكيلومترات المربعة. من هذه الحقول حوالي 450 إلى 500 حقل تسمى بالحقول العملاقة حيث كل حقل يملك لوحده احتياطي أكثر من 70 مليون طن وحقول أخرى حوالي 60 يفوق احيتاطيها 700 مليون طن، % 60 منها تقع في منطقة الشرق الأوسط وتمثل حوالي % 40 من حجم الاحتياطي العالمي.

2 إحصائيات النفط

يلاحظ القارئ الكريم من خلال الجداول الآتية وحسب المراجعة الإحصائية لشركة "بريتيش بتروليوم" (BP) (2) لسنة 2013 أن النفط يزداد احتياطيا وإنتاجا واستهلاكا من سنة لأخرى وبالرغم من أنه لوحظ في السنوات الأخيرة هناك بطء في الاكتشافات وهبوط في الإنتاج نظرا لقلة الاستثمارات فيه ومحاولة بعض الدول الكبرى المستهلكة في إيجاد بدائل أخرى للطاقة كالطاقات المتجددة الشمسية والمائية والهوائية والطاقة الحرارية الجوفية وأيضا النووية وغيرها و الرجوع بقوة إلى استخدام الفحم الحجري كطاقة وذلك بالابتعاد أكثر فأكثر عن تبعية الدول المصدرة لهذه المادة خوفا من عدم تزويدها بالكمية الضرورية مستقبلا. وبالرغم من كل هذه المحاولات فإن الطلب على النفط لا زال يزداد بكثرة ويبقى المورد الأساسي للطاقة لسنوات وسنوات أخرى.

حجم الاحتياطيات المؤكدة من النفط في مناطق الإنتاج في العالم

قبل التطرق إلى احتياطيات العالم من النفط أود أن أشير هنا وباختصار أن الاحتياطي ينقسم إلى عدة احتياطيات منها:

- **الاحتياطي المؤكد** هو عبارة عن كميات النفط التي تأكد وجوده واستخراجه وإنتاجه بالكميات التجارية.
- **الاحتياطي المرجح وجوده** وهو عبارة عن الاحتياطي المتوقع وجوده استنادا إلى المعلومات المكمنية والتحاليل المخبرية.
- **الاحتياطي المحتمل وجوده** هو الاحتياطي الممكن توقع وجوده في مكامن أخرى غير الحقول المعروفة وشبه المعروفة والتي تبدو ملائمة لعمليات الاستغلال ولكن المعلومات المكمنية والمخبرية غير كافية لتأكيد ذلك.

وما بهمنا هنا في هذا الصدد هو الاحتياطي المؤكد فقط. الجدول م1 يبين تطور حجم الاحتياطي المؤكد من النفط في مناطق الإنتاج في العالم لبعض السنوات.

الجدول م1 تطور حجم الاحتياطي المؤكد من النفط في مناطق الإنتاج في العالم لبعض سنوات بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

مناطق حجم الاحتياطي في العالم	نهاية 1992 10^9 barrels*	نهاية 2002 10^9 barrels	نهاية 2011 10^9 barrels	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^9 tonnes	10^9 barrels	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
أميركا الشمالية[1]	122.1	228.3	221.0	33.8	220.2	13.2	38.7
أميركا الوسطى والجنوبية[2]	78.8	100.3	326.9	50.9	328.4	19.7	-
أوروبا وأوراسيا[3]	78.3	109.3	140.3	19.0	140.8	8.4	22.4
الشرق الأوسط[4]	661.6	741.3	797.9	109.3	807.7	48.4	78.1
إفريقيا[5]	61.1	101.6	126.6	17.3	130.3	7.8	37.7
آسيا والهادي[6]	37.5	40.6	41.4	5.5	41.5	2.5	13.6
إجماليالعالم	1039.4	1321.5	1654.1	235.8	1668.9	100.0	52.9
دول أوبك[7]	772.7	903.3	1199.0	169.9	1211.9	72.8	88.5
دول غير أوبك	207.1	327.9	329.4	48.8	331.0	19.8	25.8
الإتحاد الأوروبي	8.3	8.0	6.9	0.9	6.8	0.4	12.1

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013 .

R/P[1] : أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاج وهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلاحسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب.

*أي barrel وهو برميل.

1. **أميركا الشمالية**: الولايات المتحدة، كندا والمكسيك.
2. **أميركا الوسطى والجنوبية**: الأرجنتين، البرازيل، كولومبيا، الإكوادور، البيرو، ترينيباد وتوباغو، فنزويلا.
3. **أوروبا وأوراسيا**: أذربيجان، الدانمرك، إيطاليا، كازاخستان، النرويج، رومانيا، روسيا الفدرالية، توركمانستان، المملكة المتحدة، وأوزباكستان ودول أخرى لم يشملها هذا التعريف لضعف إنتاجها من النفط.
4. **الشرق الأوسط**: إيران، العراق، الكويت، عمان، قطر، العربية السعودية، سوريا، الإمارات العربية المتحدة، اليمن ودول أخرى لم يشملها هذا التعريف لضعف إنتاجها من النفط.
5. **إفريقيا**: الجزائر، أنغولا، تشاد، الكنغو (برازافيل)، مصر، غينيا الاستوائية، الغابون، ليبيا، نيجيريا، السودان، تونس، ودول أخرى لم يشملها هذا التعريف.
6. **آسيا والهادي**: أستراليا، بروناي، الصين، الهند، إندونيسيا، ماليزيا، تايلاند، فيتنام، ودول أخرى لم يشملها هذا التعريف
7. **دول الأوبك**: الدول الأعضاء في منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC) : هي الإمارات العربية المتحدة، الجزائر، أنغولا، الإكوادور، العربية السعودية، العراق، قطر، الكويت، ليبيا، إيران، فنزويلا، نيجيريا.

حسب الجدول م1 فإننا نرى أن دول منطقة الشرق الأوسط تحتل المرتبة الأولى عالميا من الاحتياطي المؤكد للنفط حيث يعادل احتياطه حوالي % 48.4 من الاحتياطي العالمي البالغ في أواخر 2012 حوالي 1668.9 مليار برميل. دول منطقة

أميركا الوسطى والجنوبية تأتي في المرتبة الثانية عالميا بـ % 19.7 حيث تحتل فنزويلا لوحدها في هذه المنطقة بـ % 17.8 ثم تليها دول أمريكا الشمالية في المرتبة الثالثة عالميا بـ % 13.2 ثم منطقة أوروبا وأوراسيا في المرتبة الرابعة عالميا بـ % 8.4 حيث تحتل روسيا الفدرالية المرتبة الأولى بـ % 5.2 ، ثم منطقة إفريقيا في المرتبة الخامسة بـ % 7.8 وأخيرا منطقة آسيا والهادي في المرتبة الأخيرة بـ % 2.5 .

3 منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC)

تعتبر منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC) منظمة حكومية دولية تجمع حاليا 12 بلدا من مختلف القارات حيث آخر بلد التحق بالمنظمة أوائل سنة 2007 هو أنغولا. وقد أنشئت في 14 سبتمبر سنة 1960 بمبادرة من فنزويلا وإيران للوقوف في تدهور أسعار البترول الذي كان يساوي أقل من 5 دولارات وتعتبر كل من العربية السعودية والعراق والكويت مع إيران وفنزويلا من الدول المؤسسة للمنظمة. ثم التحقت بهم كل من قطر سنة 1961، إندونيسيا في 1962 التي انسحبت سنة 2008، وليبيا سنة 1962 أبو ظبي في 1967 والتي أصبحت تسمى مع جيرانها الإمارات الأخرى بدولة الإمارات العربية المتحدة سنة1971 ثم الجزائر في 1969 فنيجيريا في 1971، والغابون سنة 1975 وأخيرا أنغولا سنة 2007. ومن أهدافها الأساسية التحكم والسيطرة على عمليات استغلال النفط واستخراجه فضلا عن تنظيم و مراقبة سعر النفط.

للإشارة يوجد بلدان اثنان كانا عضوين بالمنظمة ثم خرجا منها وهما: الإكوادور الذي انضم للمنظمة سنة 1973 ثم خرج منها سنة 1992 والغابون الذي دخل المنظمة في 1975 ثم خرج منها في 1994.

بالمقابل هناك بلدان اثنان أخريان أبديا رغبتهما بالالتحاق بمنظمة (OPEC) وهما السودان الذي أصبح إنتاجه من النفط يزداد بشكل سريع و الإكوادور الذي عبر عن رغبته في الرجوع إلى المنظمة وبهذين العضوين يصبح عدد أعضاء المنظمة 12.

ووفق الجدول م2 نرى أن منظمة (OPEC) تسيطر على أكثر % 85 من الاحتياطي العالمي حيث تتصدر فنزويلا ليس فقط على الدول العربية ودول الـ (OPEC) بل وعلى مستوى العالم بـ % 17.8 تتبعها المملكة العربية السعودية بـ% 15.9 فإيران بـ % 9.4 ، ثم العراق بـ % 9.0 ، فالكويت بـ % 6.1 ، وهدا ما يؤكده الجدول م1 من أن دول منطقة الشرق الأوسط بحجم احتياطها المتميز تحتل المركز الأول عالميا.

4 منظمة الدول العربية المصدرة للبترول (أوابك) (OAPEC)

أنشئت منظمة الدول العربية المصدرة للبترول "أوابك"، باتفاقية أُبرمت في 9 جانفي/ يناير 1968 ببيروت بين كل من: الكويت، والمملكة العربية السعودية، والمملكة الليبية آنذاك. وهي منظمة تشمل حاليا فقط الدول العربية التي تنتج النفط على أساس أن هذا الأخير هو المصدر الوحيد للعملة الصعبة وتعمل على تنسيق السياسات العربية وتهدف إلى تعميق التعاون الاقتصادي والصناعي بين أعضائها في مجال النفط.. وقد بلغ حاليا عدد أعضاء المنظمة إحدى عشر دول وهي: الإماراتالعربية المتحدة، البحرين، الجزائر، العربية السعودية، سوريا، العراق، قطر، الكويت، ليبيا، مصر، تونس. تساهم منظمة الأوابك بدور مهم في تنمية وتطوير الصناعات البترولية العربية في جميع مجالاتها من خلال إنشاء فروع لها في أقطار تابعة للمنظمة، كما تقوم المنظمة بتعريف الصناعة البترولية من خلال المؤتمرات والندوات واللقاءات التي تعقدها، إضافة لإصداراتها المختلفة وفي تبادل المعلومات والخبرات.

الجدول م2 تطور حجم الاحتياطي المؤكد من النفط للدول الأعضاء في منظمة الأقطار المصدرة للبترول لبعض السنوات بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول الأعضاء في الأوبك	نهاية 1992 10^9 * barrels	نهاية 2002 10^9 barrels	نهاية 2011 10^9 barrels	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^9 tonnes	10^9 barrels	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
الجزائر	9.2	11.3	12.2	1.5	12.2	0.7	20.0
أنغولا	1.3	8.9	10.5	1.7	12.7	0.8	19.4
إكوادور	3.2	5.1	7.2	1.2	8.2	0.5	44.6
إيران	92.9	130.7	154.6	21.6	157.0	9.4	*
العراق	100.0	115.0	143.1	20.2	150.0	9.0	*
الكويت	96.5	96.5	101.5	14.0	101.5	6.1	88.7
ليبيا	22.8	36.0	48.0	6.3	48.0	2.9	86.9
نيجيريا	21.0	34.3	37.2	5.0	37.2	2.2	*
قطر	3.1	27.6	23.9	2.5	23.9	1.4	33.2
العربية السعودية	261.2	262.8	265.4	36.5	265.9	15.9	63.0
الإمارات العربية	98.1	97.8	97.8	13.0	97.8	5.9	79.1
فنزويلا	63.3	77.3	297.6	46.5	297.6	17.8	*
إجمالي دول الأوبك	778.2	908	1202.7	170.5	1215.7	72.8	85.3

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

[1] R/P: أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاجوهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلا حسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب.

* أكثر من 100 سنة.

* أي barrel وهو برميل.

الجدول م3 يبين تطور حجم الاحتياطي العربي في الدول العربية الأعضاء في منظمة الدول العربية المصدرة للبترول (OAPEC). وحسب هذا الجدول نرى أن الحجم الاحتياطي يتركز أساسا في المملكة العربية السعودية لاحتوائها على أكبر احتياطي ليس بين الدول العربية فقط وإنما بين دول العالم بحوالي 15.9 % أي ما يساوي حوالي 265.9 مليار برميل كما سبق ذكره. يأتي العراق كثاني أكبر بلد عربيا وعالميا لاحتوائه على 9.0 % أي ما يعادل 150.0 مليار برميل، ثم الكويت بـ 6.1 % ، فالإمارات العربية المتحدة بـ 5.9 % ، ليبيا بـ 2.9 % ثم قطر في المرتبة السادسة بـ 1.4 % . أما بقية الدول الأربعة الأعضاء في المنظمة أي الجزائر، تونس، سوريا، مصر والبحرين فقد بلغ احتياطها مجتمعة حوالي 20 مليار برميل أي

ما يعادل 2.6 مليار طـن أو % 1.1 عالميا.

الجدول م3 تطور حجم الاحتياطي المؤكد من النفط للدول العربية الأعضاء في منظمة الدول العربية المصدرة للبترول (OAPEC) لبعض السنوات بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول العربية الأعضاء في الأوابك	نهاية 1992 10^9 barrels*	نهاية 2002 10^9 barrels	نهاية 2011 10^9 barrels	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^9 tonnes	10^9 barrels	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
الإمارات العربية	98.1	97.8.	97.8	13.0	97.8	5.9	79.1
البحرين	0.1	0.1	0.7	0.1	0.6	▪	8.4
الجزائر	9.2	11.3	12.2	1.5	12.2	0.7	20.0
تونس	0.5	0.5	0.4	0.1	0.4	▪	17.9
السعودية	261.2	262.8	265.4	36.5	265.9	15.9	63.0
سوريا	3.0	2.3	2.5	0.3	2.5	0.1	41.7
العراق	100.0	115.0	143.1	20.2	150.0	9.0	*
قطر	3.1	27.6	23.9	2.5	23.9	1.4	45.2
الكويت	96.5	96.5	101.5	14.0	101.5	6.1	88.7
ليبيا	22.8	36.0	48.0	6.3	48.0	2.9	86.9
مصر	3.4	3.5	4.3	0.6	4.3	0.3	16.1
إجمالي دول الأوابك	597.9	653.4	699.8	95.1	707.1	42.3	-
السودان	0.3	0.6	5.0	0.2	1.5	0.1	50.0
عمان	4.7	5.7	5.5	0.7	5.5	0.3	16.3
اليمن	2.0	2.9	3.0	0.4	3.0	0.2	45.4
إجمالي الدول العربية	604.9	662.6	713.3	96.4	717.1	42.9	*

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

[1]R/P: أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاجوهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلا حسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب.

* أكثر من 100 سنة.

*أي barrel وهو برميل.

*أقل من % 0.05 .

*أكثر من 100 سنة.

أما حجم الاحتياطي العربي كله إذا أضفنا إليه بقية الدول غير الأعضاء أي السودان عمان، اليمن، فإنه يبلغ حوالي 717.1 مليار برميل وهو ما يعادل $96.4.10^9$ طن أي حوالي % 42.9 من الاحتياطي العالمي.

5 تطور إنتاج النفط الخام في العالم

الجدول م4* يبين تطورإنتاج النفط الخام في مناطق الإنتاج في العالم لبعض السنوات. من خلاله نرى أن الشرق الأوسط يحتل سنة 2012 المرتبة الأولى بـ % 32.5 أي تقريبا ثلث الإنتاج العالمي وهو ما يعادل 1336.8 مليون طن أو 28270.10^3 برميل يوميا، تليه أوروبا وأوراسيا بـ % 20.3 أي ما يعادل 836.4 مليون طن أو 17211.10^3 برميل يوميا ثم منطقة أمريكا الشمالية بـ % 17.5 فإفريقيا بـ % 10.9 ثم منطقة آسيا والهادي بـ % 9.6 وأخيرا أميركا اللاتينية بـ % 9.2 .

الجدول *م4 تطورإنتاج النفط الخام في مناطق الإنتاج في العالم لبعض السنوات بدءا من 1992 إلى نهاية 2012

مناطق الإنتاج في العالم	1992 * 10^3barls daily	2002 10^3barls daily	2008 10^3 barls daily	2010 10^3barls daily	2012 10^3 barls daily	2012 10^6tonnes	2012 % كل حصة من الإجمالي
أميركا الشمالية	14032	14077	13156	13843	15557	721.4	17.5
أميركا الوسطى والجنوبية	4845	6747	7395	7367	7359	378.0	9.2
أوروبا وأوراسيا	14210	16346	17630	17755	17211	836.4	20.3
الشرق الأوسط	18735	21960	26415	25763	28270	1336.8	32.5
إفريقيا	7003	7937	10226	10123	9442	449.0	10.9
آسيا والهادي	6892	7882	8111	8420	8313	397.3	9.6
إجمالي العالم	65717	74949	82932	84210	84210	4118.9	100
دول أوبك	25428	29266	36279	35097	37405	1778.4	43.2
دول غير أوبك	31178	36118	33830	34617	35088	1669.6	40.5
الإتحاد الأوروبي	2718	3365	2258	1966	1538	73.0	1.8

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

يدخل ضمن الإنتاج النفط الخام، زيت الطفل Oil shale، أي الزيت الحج ري، رمال زيتية Oil Sands أي حاوية للنفط والغاز الطبيعي المسال.

* أي barrel وهو برميل.

وإذا كانت الاحتياجات من البترول على المستوى العالمي بلغت 84210.10^3 برميل يوميا أي مايعادل 4118.9 مليون طن سنة 2012 حسب الجدول م4 أي حوالي 84.21 مليون برميل يوميا ونظرا للطلب المتزايد على النفط فإنه من المتوقع حسب الخبير العربي د. نكولا سركيس (3) أن يصل الإنتاج إلى 125 مليون برميل يوميا سنة 2030. وهذه الزيادة ستكون على حساب الدول العربية نظرا لاحتياطيها الكبير وخاصة دول منطقة الخليج العربي.

وحسب الجدول م5 فإن المملكة العربية السعودية تبقى دائما من حيث الإنتاج تحتل الصدارة عربيا وعالميا بـ % 13.3 أي 11530.10^3 برميل يوميا أو ما يعادل 547.0 مليون طن سنة 2012. تليها إيران بـ % 4.2 أي 3680.10^3 برميل يوميا أو

ما يعادل 174.9 مليون طن في نفس السنة.

الجدول م5 تطور إنتاج النفط الخام بالدول الأعضاء في منظمة الدول المصدرة للبترول (OPEC) بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول الأعضاء في الأوبك	1992* 10^3 barls daily	2002 10^3barls daily	2008 10^3barls daily	2010 10^3 barls daily	2011 10^3barls daily	2012 10^3barls daily	2012 10^6 tons	2012 % كل حصة من الإجمالي
الجزائر	1323	1653	1969	1698	1684	1667	73.0	1.8
أنغولا	550	905	1901	1863	1726	1784	86.9	2.1
إكوادور	328	394	507	488	501	505	27.1	0.7
إيران	3523	3580	4396	4356	4358	3680	174.9	4.2
العراق	531	2116	2428	2490	2801	3115	152.4	3.7
الكويت	1077	2032	2786	2536	2880	3127	152.5	3.7
ليبيا	1473	1375	1820	1659	479	1509	71.1	1.7
نيجيريا	2020	2087	2113	2523	2460	2417	116.2	2.8
قطر	495	803	1449	1676	1836	1966	83.3	2.0
العربية السعودية	9098	8907	10663	10075	11144	11530	547.0	13.3
الإمارات العربية	2510	2439	3026	2895	3319	3380	154.1	3.7
فنزويلا	2499	2974	3222	2838	2766	2725	139.7	3.4
إجمالي دول الأوبك	25427	29265	36280	35097	35954	37405	1778.2	43.1

المصدر: BP Statistical Review of World Energy June 2013(2) .

*أي barrel وهو برميل.

6 تطور حجم استهلاك النفط في العالم

أما تطور حجم استهلاك النفط في العالم فإننا نرى وفق الشكل م1 والجدول م7 أن استهلاك النفط في العالم بلغ أكثر من 38456.0 مليون طن خلال الفترة الممتدة بين 1965- 2012 وأن منطقة آسيا والهادي في تصاعد مستمر وخاصة بدءا من سنة 2000 حيث بلغت % 33.6 سنة 2012 أي 1389.4 مليون طن، تليها منطقة أمريكا الشمالية التي تضم الولايات المتحدة الأمريكية وكندا والمكسيك بـ % 24.6 تتبعها منطقة أوروبا وأوراسيا أي روسيا الفدرالية وبعض الدول الأسيوية بـ % 21.3 حيث تعتبر من المناطق الرئيسية في استهلاك النفط بأكثر من 3286 مليون طن مجتمعة خلال نفس السنة، تليها منطقة الشرق الأوسط بحوالي 375.8 مليون طن أي % 9.1 .

الجدول م6 تطور إنتاج الدول العربية أعضاء في المنظمة العربية المصدرة للبترول (OAPEC) من النفط بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول العربية الأعضاء في الأوابك	1992 10^3barls daily	2002 10^3barls daily	2008 10^3barls daily	2010 10^3barls daily	2011 10^3barls daily	2012 10^3barls daily	2012 10^6tons	2012 % كل حصة من الإجمالي
الإمارات العربية	2510	2439	3026	2895	3319	3380	154.1	3.7
البحرين	54	48	188	192	203	206	10.1	0.2
تونس	110	74	89	80	68	65	3.1	0.1
الجزائر	1323	1653	1969	1698	1684	1667	73.0	1.8
السعودية	9098	8907	10663	10075	11144	11530	547.0	13.3
سوريا	514	677	406	385	327	164	8.2	0.2
العراق	531	2116	2428	2490	2801	3115	152.4	3.7
قطر	495	803	1449	1676	1836	1966	83.3	2.0
الكويت	1077	2032	2786	2536	2880	3127	152.5	3.7
ليبيا	1473	1375	1820	1659	479	1509	71.1	1.7
مصر	906	751	715	725	727	728	35.4	0.9
إجمالي دول الأوابك	18091	20875	25539	24411	25468	27457	1290.2	31.2

المصدر: (2) BP Statistical Review of World Energy June 2013.

الجدول م7 حجم الاستهلاك من النفط في العالم بين 1965- 2012 في مليون طن (2)

مناطق استهلاك النفط في العالم	1970 10^6tons	1975 10^6tons	1980 10^6tons	1985 10^6 tons	1990 10^6tons	1995 10^6 tons	2000 10^6 tons
أميركا الشمالية	797.9	897.6	928.6	842.7	923.3	952.6	1062.0
أميركا الوسطى والجنوبية	103.3	134.0	164.4	151.1	172.0	203.1	229.5
أوروبا وأوراسيا	927.7	1092.6	1198.3	1085.2	1128.4	948.4	929.4
الشرق الأوسط	58.5	73.0	103.2	147.8	174.3	210.1	242.9
إفريقيا	36.5	49.9	69.9	83.6	96.1	106.0	118.8
آسيا والهادي	338.6	454.0	516.9	505.7	665.2	867.3	998.9
إجماليالعالم	2262.5	2701.1	2981.3	2816.1	3159.3	3287.5	3581.5

الجدول م7 حجم الاستهلاك من النفط في العالم بين 1965- 2012 في مليون طن (تابع)

مناطق استهلاك النفط في العالم	2005 10^6 tons	2010 10^6tons	2011 10^6tons	2012 10^6tons	2012 % كل حصة من الإجمالي
أميركا الشمالية	1130.5	1037.3	1032.3	1016.8	24.6
أميركا الوسطى والجنوبية	241.0	286.1	295.4	302.2	7.3
أوروبا وأوراسيا	962.0	904.7	900.3	879.8	21.3
الشرق الأوسط	292.7	356.1	358.7	375.8	9.1
إفريقيا	138.5	163.6	158.0	166.5	4.1
آسيا والهادي	1146.9	1290.5	1336.6	1389.4	33.6
إجمالي العالم	3911.6	4038.3	4081.3	4130.5	100.0

7 تطور صناعة تكرير النفط في العالم

كانت صناعة تكرير النقط في بداية القرن العشرين مقتصرة أساسا على وحدة التقطير الجوي فقط (4) التي كانت من أهم منتجاتها في ذلك الوقت البنزين. غير أن التطور السريع للصناعة بصفة عامة وصناعة السيارات بشكل خاص ومع وضع آليات لطرائق جديدة ومتطورة، إضافة إلى اكتشاف حقول متعددة كما ونوعا، هذه وغيرها جعلت صناعة تكرير النفط تنمو وتكبر بشكل سريع في إنشاء مصافي تكرير جديدة ومعقدة و بطاقات كبيرة حيث بلغت نهاية عام 2010 عالميا حوالي 91.8 مليون برميل يوميا مقابل 91.1 مليون ب/ ي نهاية عام 2009 أي بزيادة قدرها 0.7 مليون ب/ ي (2).الجدول م8 يبين طاقات التكرير القائمة في مناطق مختلفة من العالم.

الجدول م8 تطور حجم طاقات التكرير القائمة في مناطق مختلفة من العالم للفترة بين 1995 - 2012

مناطق مصافي التكرير في العالم	1995 10^3barls daily	2000 10^3barls daily	2005 10^3barls daily	2010 10^3barls daily	2011 10^3barls daily	2012 10^3barls daily	2012 % كل حصة من الإجمالي
أميركا الشمالية	18569	19937	20698	21151	20974	21057	22.8
أميركا الوسطى و الجنوبية	5883	6271	6405	6651	6483	5912	6.4
أوروبا وأوراسيا	25597	25206	24794	24372	24259	23865	25.8
الشرق الأوسط	5836	6508	7306	8051	8167	8255	8.8
إفريقيا	2885	2863	3138	3175	3123	3323	3.6
آسيا والهادي	17251	21478	23551	28383	29170	30119	32.6
إجماليالعالم	76021	82263	85892	91783	92176	92531	100
الإتحاد الأوروبي	15057	15456	15821	15253	15171	14797	16.0

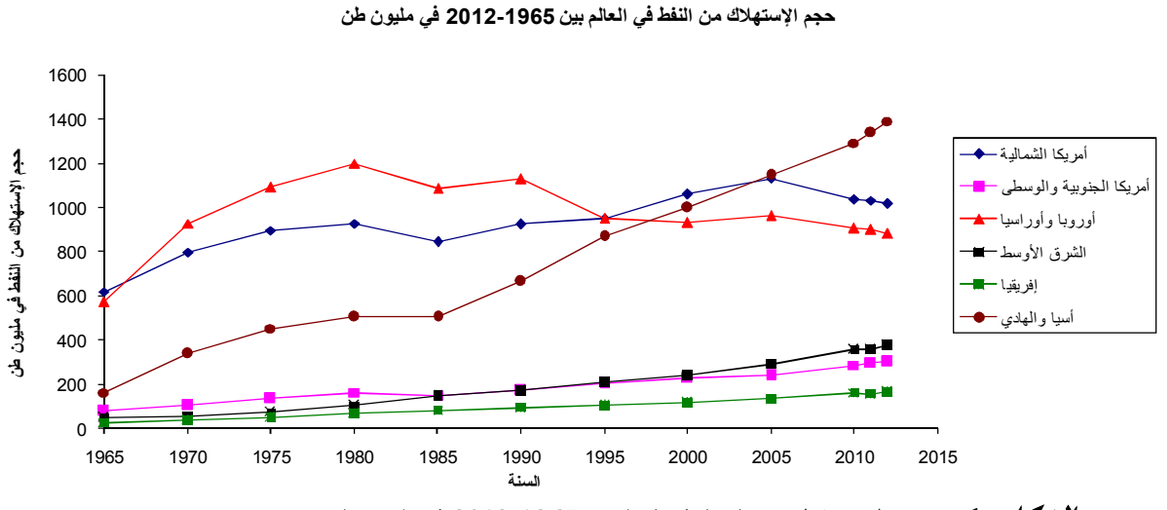
المصدر: BP Statistical Review of World Energy June (2) 2013.

8 تطور صناعة تكرير النفط في الدول العربية

بدأت صناعة تكرير النفط في الدول العربية على يد الشركات الأجنبية التي كانت تتحكم آنذاك في كافة نشاطاتالصناعة البترولية بدءا من الاستكشاف إلى الحفر والإنتاج وانتهاء بعمليات التوزيع بعد نقله وإجراء عليه مختلف عمليات التكرير. أول مصفاة شيدت في العالم العربي كانت في مصر بعد اكتشاف النفط في خليج السويس سنة 1913 تلتها مصفى ثانية شمال العراق سنة 1927 ثم بعد عشر سنوات أي في سنة 1937 قامت البحرين بإنشاء مصفاة ثم الكويت والعربية السعودية سنة 1949 (4،5). وكان ما تنتجه الشركات البترولية العالمية من المنتجات البترولية يبقى خدمة لمصالحها الاقتصادية والإستراتيجية وتأمين احتياجات الدول العربية التي كانت آنذاك قليلة.

وفي الخمسينيات شرعت بعض الدول العربية بإنشاء مصافي لحسابها الخاص أوبالإشتراك مع الشركات البترولية بهدف تلبية الاحتياجات المتزايدة للأسواق المحلية والدخول في عملية التصدير التنافسية للأسواق العالمية بالمشتقات البترولية حيث بدأت معظم الدول العربية تغير استراتيجياتها لتبدأ مرحلة التحكم والسيطرة تقريبا على كل مراحل تصنيع البترول من حفر وإنتاج وتكرير ونقل سواء بالتأميم أو بالمشاركة في عملية التسيير.

وفي السبعينيات عندما أدى ارتفاع أسعار النفط إلى زيادة موارد مالية كبيرة للدول العربية وانطلاقا من سياسة زيادة الاستثمارات في مجال التكرير وكسر كل الضغوطات والاحتكارات التي كانت تمارسها آنذاك الشركات العالمية وبهدف تصدير المنتجات البترولية بدلا من تصدير النفط الخام كليا قامت أغلب الدول العربية في تنفيذ عدة مشاريع للتكرير سواء بالتوسع في طاقات الوحدات القائمة أو بإنشاء مصافي جديدة مع تكنولوجيا حديثة مما ساعد على إعطاء صناعة التكرير دفعة قوية وترك الأثر الطيب في هذه الصناعة بحيث شيدت مصافي للتكرير على درجة عالية من التعقيد إذ استخدمت فيها تقنيات جديدة وأضيفت وحدات من العمليات التحويلية مثل عمليات التكسير بأنواعها المختلفة والتهذيب وعمليات المعالجة بالهيدروجين وذلك تلبية للاحتياجات الوطنية والأسواق العالمية مع مراعاة التطبيق الصارم للوائح العالمية في المواصفات و بشكل خاص في مجال حماية البيئة.



الشكل م1 حجم الاستهلاك من النفط في العالم بين 1965-2012 في مليون طن.

الجدول م9 تطور طاقات التكرير في الدول العربية خلال الفترة 2006- 2010 (ألف برميل/ يوم)

الدول العربية	نهاية 2010 عدد المصافي	نهاية 2006 10^3b/day	نهاية 2007 10^3 b/day	نهاية 2008 10^3 b/day	نهاية 2009 10^3 b/day	نهاية 2010 10^3b/day	2010 % من الإجمالي
الإمارات العربية	05	778	798	798	798	798	10.2
البحرين	01	249	249	249	262	262	3.3
تونس	01	34	34	34	34	34	0.4
الجزائر	05	450	463	463	463	463	6.0
السعودية	07	2095	2095	2095	2095	2095	26.7
سوريا	02	240	240	240	240	240	3.0
العراق	14	597	597	597	846	846	10.8
قطر	02	137	137	137	283	283	3.6
الكويت	03	889	889	889	936	936	12.0
ليبيا	05	378	378	378	378	378	4.8
مصر	08	726	726	726	726	726	9.3
إجمالي دول الأوابك OAPEC	53	6573	6606	6606	7061	7061	90.1
الأردن	01	90	90	90	90	90	1.1
السودان	03	122	140	140	140	140	1.8
الصومال	-	10	10	-	-	-	-
عمان	02	85	222	222	222	222	2.8
لبنان	-	-	-	-	-	-	-
المغرب	02	155	155	155	155	155	2.0
موريتانيا	01	25	25	25	25	25	0.3
اليمن	02	140	140	140	140	140	1.9
إجمالي الدول العربية الأخرى	11	627	782	772	772	772	9.9
إجمالي الدول العربية	64	7200	7388	7378	7833	7833	100

وفي هذا الإطار بالذات، كان موضوع نقل التكنولوجيا يلعب دورا لا يستهان به في إنشاء هذه المصانع وفي هذا السياق، كانت معظم خطوات التصنيع في الدول النامية تقتصر فقط على الصناعات الخفيفة والتجميعية والتحويلية بحيث لا تؤثر على سياسة الاحتكار والحيازة للتكنولوجيا المتطورة للشركات البترولية. وعلى هذا الصعيد قامت هذه الدول وخاصة الدول العربية في دفع مبالغ ضخمة لنقل التكنولوجيا إليها عن طريق إنشاء مصانع بترولية ووحدات بتروكيميائية

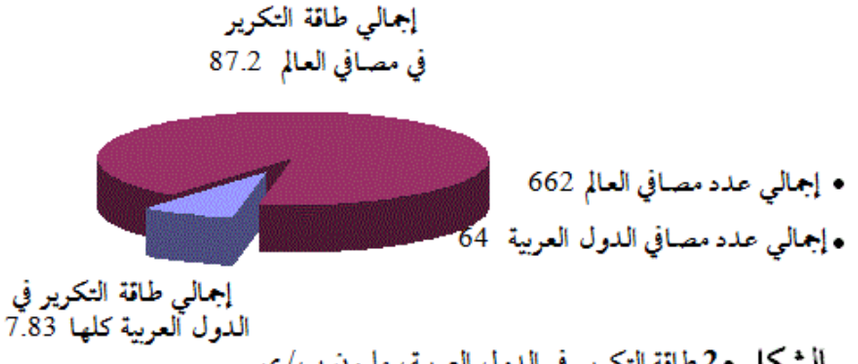
وكيميائية. وهذا يشكل في حد ذاته نوعا من أنواع التحدي لما يسمى بالريع التكنولوجي Rente technologique التي حاولت الدول الغربية تحتكره لنفسها لتستعيد ما خسرته من الريع البترولي (6) Rente pétrolière.

وتجدر الإشارة هنا أنه عندما زادت أسعار النفط في السبعينيات بدأت الدول العربية تعمل في تنفيذ عدة مشاريع سواء بالتوسع في طاقات تكرير الوحدات القائمة أو بإنشاء مصاف تكرير جديدة أو بناء وحدات للبتروكيميا، كانت الدول الغربية وخاصة المستوردة للنفط العربي تخشى من قيام صناعة تكريرية نفطية وبتروكيميائية قوية في الدول العربية بحيث تنافس منتجاتها صادرات هذه الشركات الاحتكارية، قال آنذاك أحد مدراء إحدى هذه الشركات في ذلك ما يلي:

أنه إذا كانت الدول العربية تحصل من الدول الغربية على الدولارات مقابل البترول المباع، فمن حق الدول الغربية أن تحصل على دولاراتها من الدول العربية مقابل المنتجات البترولية والبتروكيميائية، أما أن تحصل الدول العربية على الدولارات مقابل تصديرها للبترول والمنتجات البترولية معا إلى الدول الغربية، فهذا غير معقول.

وإذا كان وصول الدول العربية إلى إقامة هذه الصناعة المعقدة فهذا راجع إلى القرارات الحاسمة التي كانت تتخذها الحكومات العربية في وضع إستراتيجية واضحة المعالم للتصنيع البترولي والثقة بالنفس والاعتماد على كوادرها الذين حلوا محل الأجانب في إدارة كل عمليات تصنيع النفط بدءا من الاستكشاف وانتهاء بالتوزيع. ويبين الجدول م9 تطور طاقات التكرير الدول العربية أعضاء في المنظمة العربية المصدرة للبترول (OAPEC) والدول العربية غير الأعضاء (4).

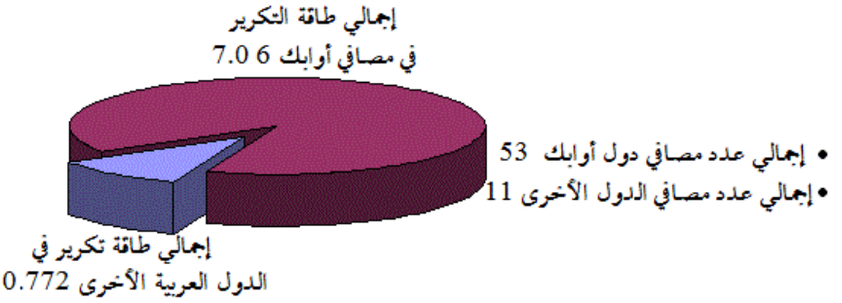
وفي الأخير أود أن أشير، أنه حسب تقرير الأمين العام لمنظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك) السابع الثلاثون لسنة 2010 (4) فقد بلغ عام 2010 عدد مصافي تكرير البترول في الدول العربية مجتمعة 64 مصفاة منها 53 في الدول العربية الأعضاء في منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك) و11 مصفاة في باقي الدول العربية، طاقتها التكريرية الإجمالية تقارب 7.83 ملايين برميل يوميا أي حوالي % 8.5 من إجمالي طاقة التكرير في العالم حوالي 91.8 مليونبرميل يوميا. الشكل م2 يبين نسبة طاقة التكرير في الدول العربية إلى إجمالي طاقة التكرير في العالم.



الشكل م2 طاقة التكرير في الدول العربية، مليون ب/ي

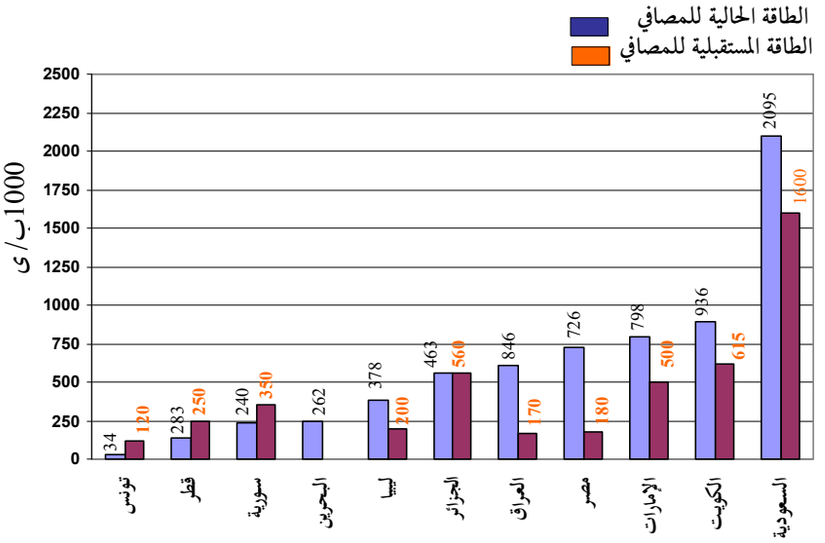
المصدر(6) أوابك تقرير الأمين العام السنوي للمنظمة 2008

أما الشكل م3 فهو يبين طاقة التكرير للدول العربية الأعضاء في منظمة الأوابك سنة 2010 والتي تقدر بحوالي 7.06 مليون برميل يوميا أي% 90.1 نسبة إلى الدول العربية الأخرى والتي يبلغ إجمالي طاقة التكرير بها حوالي 772 ألف برميل يوميا أي % 9.9 .أما طاقة المشاريع المستقبلية للدول الأعضاء فهي تقدر بحوالي 3.545 مليون برميل يوميا، الشكل م4.

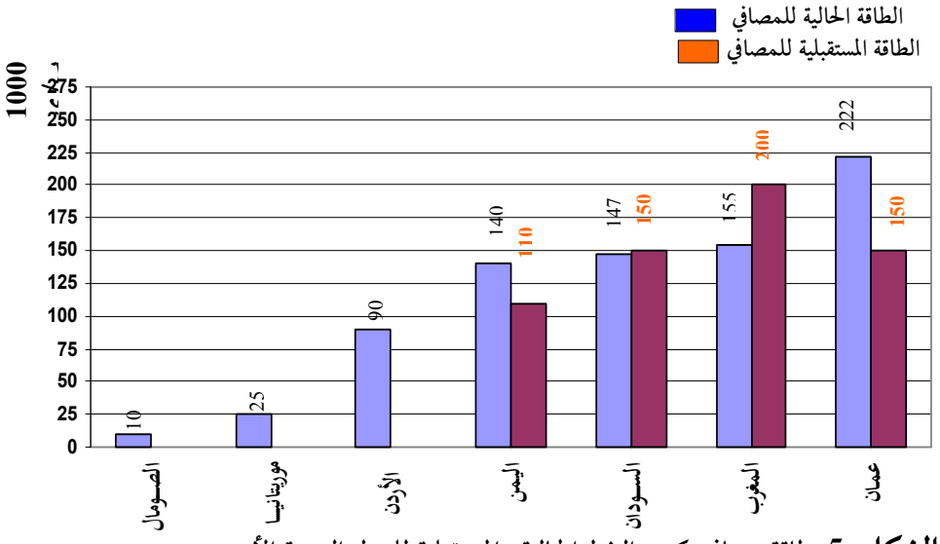


الشكل م3 نسبة طاقة التكرير في منظمة أوابك إلى الدول العربية الأخرى مليون ب/ي.

أما بالنسبة للدول العربية غير الأعضاء فقد بلغت طاقة مصافي تكرير النفط الحالية 772 ألف برميل يوميا، أما طاقة المشاريع المستقبلية لهذه الدول فهي تقدر بحوالي 610 ألف برميل يوميا، الشكل م5 (7).



الشكل م 4 طاقة مصافي تكرير النفط الحالية والمستقبلية للدول الأعضاء في منظمة الأوابك.



الشكل م5 طاقة مصافي تكرير النفط الحالية والمستقبلية للدول العربية الأخرى.

9 الغاز الطبيعي

يعتبر الغاز الطبيعي حاليا الطاقة المفضلة للقرن 21 بسبب الدور الأساسي الذي يستطيع أن يلعبه في المجالات الثلاث: الطاقة، الاقتصاد و البيئة. ففي الموازنة العالمية للطاقة أصبح هذا الوقود الأحفوري يزداد أهمية أكثر فأكثر، إذ في بداية السبعينيات من القرن الماضي تضاعف الاستهلاك العالمي من الغاز الطبيعي مرتين ليجتاز سنة 1970 عتبة 1000 مليار متر مكعب ($م^3$) إلى أكثر من 2500 مليار متر مكعب سنة 2002 (7).

وفي دراسة أعدتها منظمة الأقطار العربية المصدرة للنفط (6) عرضت في الملتقى العشرين لأساسيات النفط والغاز أوضحت أن استهلاك الغاز الطبيعي في العالم تزايد بحوالي % 20 ما بين عامي 2000 و 2007 ليصل في عام 2009 إلى أكثر من 2940 مليار متر مكعب ($م^3$) (2) بينما ازداد استهلاك النفط خلال نفس الفترة % 11.6 .

وأشارت الدراسة أن استهلاك البلدان العربية من الغاز الطبيعي خلال الفترة المذكورة ارتفع بحوالي % 50 ليصل إلى

254 مليار متر مكعب($م^3$) عام 2007. ويعزى هذا الارتفاع الكبير إلى تغيير في السياسة الإنتاجية والتصديرية للبلدان العربية المنتجة للغاز وذلك بإعطاء الأولوية لتلبية احتياجات السوق المحلية من الغاز قبل التصدير.

الجدول م10 تطور حجم الاحتياطي المؤكد من الغاز الطبيعي في مناطق الإنتاج في العالم لبعض سنوات بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

مناطق الإنتاج في العالم	نهاية 1992 10^{12} cubic meters	نهاية 2002 10^{12} cubic meters	نهاية 2011 10^{12} cubic meters	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^{12}cubic feet	10^{12}cub meters	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
أميركا الشمالية	9.3	7.4	11.2	382.7	10.8	5.8	12.1
أميركا الوسطى و الجنوبية	5.4	7.0	7.5	268.3	7.6	4.1	42.8
أوروبا وأوراسيا	39.6	42.1	58.4	2062.5	58.4	31.2	56.4
الشرق الأوسط	44.0	71.8	80.4	2842.9	80.5	43.0	*
إفريقيا	9.9	13.8	14.7	512.0	14.5	7.7	67.1
آسيا والهادي	9.4	13.0	15.5	545.6	15.5	8.2	31.5
الإجمالي في العالم	117.6	155.1	187.7	6614	187.3	100	55.7
الإتحاد الأوروبي	3.8	3.4	1.8	61.7	1.7	0.9	11.7

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

[1] R/P: أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاج وهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلا حسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب.

* أكثر من 100 سنة.

ملاحظة: 10^{12} = تريليون Trillion أو 10^3 مليار.

وإذا كان التركيز حاليا على استغلال الغاز الطبيعي واستخدامه في مختلف مناحي حياة المجتمعات فهذا يأتي إلى بعض مزاياه التي قد لا توجد في المصادر الأحفورية الأخرى كالنفط والفحم، منها توافره عالميا بكثرة وقيمته الحرارية عالية،

إضافة إلى أنه مصدر ممتاز لطاقة نظيفة خال من الكبريت أو به على شكل آثار مركبات كبريتية مثل كبريتيد (كبريتور) الهيدروجين (H_2S) أو أزوتية (NO) حيث أن عملية حرقه لاتخلف رمادا وتنتج كميات قليلة من غازات ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)، ثاني أكسيد الأزوت (NO_2) و ثاني أكسيد الكربون (CO_2) أقل بكثير مما هو عليه النفط والفحم ثم بتكاليف استثمارية أقل مقارنة مع بعض منتجات بترولية أخرى. ولطالما بات الغاز الطبيعي متوفرا بكثرة واحتياطاته فاقت كل التصورات وفي حال استمرار الطلب عليه فقد يصبح أو أصبح أهم مصدر للطاقة في العالم يهدد موقع النفط كمصدر أول للطاقة حتى أنه عرفه بعض المراقبين بأنه "فارس على ظهر جواد أخضر"(7) للمزايا التي ذكرت سابقا.

أما أهم الدول المستهلكة لهذه المادة وحسب المرجع (2) فقد كانت سنة 2009 الولايات المتحدة الأميريكية بـ % 22.2 تليها روسيا الفدرالية بـ % 13.2 من مجموع الإستهلاك العالمي.

ووفقا للمراجعة الإحصائية لشركة "بريتيش بتروليوم "(2) والتقديرات لهيئة معلومات الطاقة الأمريكية، فإن نسبة مساهمة الغاز الطبيعي في إجمالي حجم الإستهلاك العالمي للطاقة بلغت سنة 2009 حوالي % 23.5. ومن المتوقع أن ترتفع هذه النسبة إلى % 26.32 في عام 2030.

ويلاحظ أن احتياطي العالم من الغاز الطبيعي قد تضاعف في العقدين الأخيرين ووصل سنة 2012 حوالي 187.3 تريليون متر مكعب أنظر الجدول م10.

10 إحصائيات الغاز الطبيعي

(حجم الاحتياطيات المؤكدة من الغاز الطبيعي في مناطق الإنتاج في العالم)

من خلال الجدول م10 يبقى الشرق الأوسط يحتل المرتبة الأولى عالميا من حيث حجم الاحتياطي المؤكد من الغاز الطبيعي بـ % 43.0 **أي** 80.5 تريليون متر مكعب حيث تحتل إيران الصدارة بـ % 18.0 ثم قطر % 13.4 ثم تليه في المرتبة الثانية أوروبا وأوراسيا % 31.2 . وفي منطقة أوروبا وأوراسيا تمتلك روسيا الفدرالية أكبر احتياطي مؤكد للغاز الطبيعي على مستوى العالم بنسبة % 17.6 أي 32.9 تريليون متر مكعب ($م^3$)، أنظر الجدول م13.

تجدر الإشارة هنا أنه حوالي % 28 من الاحتياطي العالمي من الغاز الطبيعي يوجد في الحقول المغمورة أي حقول بحرية Offshore Field. وحسب بعض المراقبين فإن هذه الاحتياطيات المؤكدة من الغاز الطبيعي تسمح باستغلال هذا المنتج إذا بقي الاستهلاك على النحو الحالي مدة تقارب 60 سنة. أما بالنسبة للنفط فالمدة أقل وهي حوالي 41 سنة.

وحسب الجدول م11 فإن منظمة الأوبك تملك حوالي % 51 من الاحتياطي العالمي أي 95.2 تريليون متر مكعب بحيث إيران تأتي في الصدارة بنسبة % 18.0 أي 33.6 تريليون متر مكعب فقطر بنسبة % 13.4 أي 25.1 تريليون متر مكعب. أنظر الجدول م13 يبين تصنيف بعض الدول عالميا ذات الاحتياطي الكبير من الغاز الطبيعي.

ووفق الجدول م12 فإن حجم الاحتياطي المؤكد للدول العربية أعضاء في منظمة الدول العربية المصدرة للبترول (أوابك) (OAPEC) يبلغ حوالي 1883.5×10^{12} cubic feet أي ما يعادل 53.3×10^{12} cubic meters أي بنسبة % 28.6 .

الجدول م11 حجم الاحتياطي المؤكد للدول الأعضاء في منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC) من الغاز الطبيعي بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول الأعضاء في الأوبك	نهاية 1992 10^{12} cubic meters	نهاية 2002 10^{12} cubic meters	نهاية 2011 10^{12} cubic meters	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^{12} cub feet	10^{12}cubic meters	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
الجزائر	3.7	4.5	4.5	159.1	4.5	2.4	55.3
أنغولا	0	0	0	0	0	0	0
إكوادور	0	0	0	0	0	0	-
إيران	20.7	26.7	33.6	1187.3	33.6	18.0	*
العراق	3.1	3.2	3.6	126.7	3.6	1.9	*
الكويت	1.5	1.6	1.8	63.0	1.8	1.0	*
ليبيا	1.3	1.5	1.5	54.6	1.5	0.8	*
نيجيريا	3.7	5.0	5.2	182.0	5.2	2.8	*
قطر	6.7	25.8	25.0	885.1	25.1	13.4	*
العربية السعودية	5.2	6.6	8.2	290.8	8.2	4.4	80.1
الإمارات العربية	5.8	6.1	6.1	215.1	6.1	3.3	*
فنزويلا	3.7	4.2	5.5	196.4	5.6	3.0	*
إجمالي دول الأوبك	55.4	85.2	95	3360.1	95.2	51	

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

[1] R/P: أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاج وهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلا حسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب.

* أكثر من 100 سنة.

ملاحظة: 10^{12} = تريليون Trillion أو 10^3 مليار .

cubic meter أي متر مكعب ويساوي 35.31 قدما مكعبة .

cubic feet أي قدم مكعب ويساوي 38.3 لترا.

الجدول م12 حجم الاحتياطي المؤكد للدول العربية أعضاء في المنظمة العربية المصدرة للبترول (OAPEC) من الغاز الطبيعي بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول العربية الأعضاء في الأوابك	نهاية 1992 10^{12} cubic meters	نهاية 2002 10^{12} cubic meters	نهاية 2011 10^{12} cubic meters	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^{12}cubic feet	10^{12}cubic meters	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
الإمارات العربية	5.8	6.1	6.1	215.1	6.1	3.3	*
البحرين	0.2	0.1	0.2	7.0	0.2	0.1	14.0
تونس	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
الجزائر	3.7	4.5	4.5	159.1	4.5	2.4	55.3
سوريا	0.2	0.3	0.3	10.1	0.3	0.2	37.5
العربية السعودية	5.2	6.6	8.2	290.8	8.2	4.4	80.1
العراق	3.1	3.2	3.6	126.7	3.6	1.9	*
قطر	6.7	25.8	25.0	885.1	25.1	13.4	*
الكويت	1.5	1.6	1.8	63.0	1.8	1.0	*
ليبيا	1.3	1.5	1.5	54.6	1.5	0.8	*
مصر	0.4	1.7	2.2	72.0	2.0	1.1	33.5
إجمالي دول الأوابك	28.1	51.4	53.4	1883.5	53.3	28.6	

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

[1] R/P: أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاج وهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلا حسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب .

* أكثر من 100 سنة.

ملاحظة: 10^{12} أي تريليون Trillion أو 10^{3} مليار.

الجدول م13 يبين تصنيف بعض الدول عالميا ذات الاحتياطي الكبير من الغاز الطبيعي بحيث إيران تأتي في الصدارة بنسبة % 18.0 أي 33.6 تريليون متر مكعب **فروسيا الفيدرالية** بنسبة % 17.6 أي 32.9 تريليون متر مكعب فقطر بنسبة % 13.4 أي 25.1 تريليون متر مكعب. وتأتي الجزائر في المرتبة العاشرة بنسبة % 2.4 أي 4.5 تريليون متر مكعب.

الجدول م14 فإنه يوضح إنتاج دول العالم من الغاز الطبيعي حسب الوحدة متر مكعب وفق بريتيش باتروليوم (2). أما الجدول م15 فهو يبين إنتاج دول العالم من الغاز الطبيعي وفق الوحدة *طن مكافئ للبترول (2).

الجدول م13 تصنيف بعض الدول عالميا ذات الإحتياطى الكبير من الغاز الطبيعي وفق الترتيب التنازلي نهاية سنة 2012

الرقم	اسم الدولة	الحجم في 10^{12} cub meters	% من الإجمالي في العالم	الرقم	اسم الدولة	الحجم في 10^{12} cub meters	% من الإجمالي في العالم
01	إيران	33.6	18.0	11	أستراليا	3.8	2.0
02	روسيا الفيدرالية	32.9	17.6	12	العراق	3.6	1.9
03	قطر	25.1	13.4	13	الصين	3.1	1.7
04	توركمانستان	17.5	9.3	14	إندونيسيا	2.9	1.6
05	الولايات المتحدة	8.5	4.5	15	مصر	2.0	1.1
06	العربية السعودية	8.2	4.4	16	النرويج	2.1	1.1
07	الإمارات العربية	6.1	3.3	17	كندا	2.0	1.1
08	فنزويلا	5.6	3.0	18	الكويت	1.8	1.0
09	نيجيريا	4.5	2.4	19	ماليزيا	1.3	0.7
10	الجزائر	4.5	2.4	20	كازاخستان	1.3	0.7

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

الجدول م14 إنتاج دول العالم من الغاز الطبيعي وفق الوحدة متر مكعب cubic meters بدءا من سنة 1992 إلى نهاية سنة 2012 وفق المصدر BP Statistical Review بريتيش باتروليوم (2)

مناطق الإنتاج في العالم	1992 10^9cub meters	2002 10^9cub meters	2008 10^9cub meters	2009 10^9cub meters	2010 10^9cub meters	2011 10^9cub meters	2012 10^9cub meters	2012 % كل حصة من الإجمالي
أميركا الشمالية	657.7	763.6	800.8	807.4	821.1	866.5	896.4	26.8
أميركا الوسطى والجنوبية	60.5	107.9	160.4	155.9	166.6	171.5	177.3	5.3
أوروبا وأوراسيا	932.3	966.5	1079.3	958.8	1031.2	1039.9	1035.4	30.7
الشرق الأوسط	114.3	247.2	384.2	407.3	472.7	518.7	548.4	16.3
إفريقيا	78.5	138.2	212.2	200.4	214.3	211.2	216.2	6.4
آسيا والهادي	174.3	300.5	417.1	439.6	486.5	483.6	490.2	14.5
إجمالي العالم	2017.6	2523.9	3054.0	2969.4	3192.4	3291.4	3363.9	100.0
الإتحاد الأوروبي	193.6	227.62	193.3	174.3	177.8	157.9	149.6	4.4

11 تطور إنتاج الغاز الطبيعي في العالم

مصادر الغاز الطبيعي متوفرة بكثرة وموزعة بشكل واسع عبر العالم، وحسب تقديرات الخبراء فإن كميات معتبرة من الغاز الطبيعي مثله مثل النفط لم تكتشف بعد إذ كلما تطورت تقنيات جديدة لاستكشافه واستخراجه تزداد تقديرات حجمه.

الجدول م15 إنتاج دول العالم من الغاز الطبيعي وفق الوحدة *طن مكافئ للبترول Tonnes Oil Equivalent (TOE) بدءا من سنة 1992 إلى نهاية سنة 2012

مناطق الإنتاج في العالم	1992 10^6tons Oil equi	2002 10^6tons Oil equi	2008 10^6tons Oil equi	2010 10^6tons Oil equi	2011 10^6tons Oil equi	2012 10^6tons Oil equi	2012 %كل حصة من الإجمالي
أميركا الشمالية	600.4	694.7	728.6	745.2	786.0	812.7	26.8
أميركا الوسطى والجنوبية	54.5	97.1	144.4	150.0	154.3	159.6	5.3
أوروبا وأوراسيا	839.1	869.8	971.4	928.0	935.9	931.9	30.7
الشرق الأوسط	102.9	222.5	345.8	425.4	466.8	493.6	16.3
إفريقيا	70.7	124.4	190.9	192.8	190.0	194.6	6.4
آسيا والهادي	156.9	270.5	375.4	437.8	435.2	441.2	14.5
إجمالى العالم	1824.5	2279	2756.5	2879.2	2968.2	3033.6	100.0
الإتحاد الأوروبى	174.3	204.9	174.0	160.0	142.1	134.7	4.4

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013 .

*طن مكافئ بترول (Toe)، Tonne oil equivalent أو بالفرنسية Tonne équivalent pétrole (Tep).

Toe: 41.868GJ أي 41.868×10^9 Joule.

Toe: 10 Gcal أو 10^9 calorie وهو ما يوافق القيمة الحرارية لطن من النفط أي الطاقة الناتجة عن احتراق طن من البترول.

G (giga) = 10^9 أي مليار.

وبما أن النفط يعتبر الوقود أكثر استعمالا فقد تم أخذ هذه الوحدة كوحدة مرجعية مشتركة للطاقة من وجهة نظر اقتصادية وصناعية تستعمل في المقارنة المباشرة بين مختلف أشكال الطاقات: النفط ومشتقاته، كل أنواع الغاز، الفحم، الخشب وكل ما هو قابل للاحتراق.

وتستعمل هذه الوحدة أيضا بين طاقة الكهرباء النووية وطاقة الكهرباء المائية و الفحم الصلد والفحم البني وسائر أشكال الطاقة من حيث قيمتها الحرارية.

من جهة أخرى 1Toe = 1000 m^3 gas تعادل اصطلاحا من حيث قيمتها الطاقوية. الجدول م 16 يبين إنتاج الدول أعضاء في منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC) من الغاز الطبيعي وفق الوحدة متر مكعب (cubic meter). الجدول م17- إنتاج الدول العربية أعضاء في منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (OAPEC) من الغاز الطبيعي وفق الوحدة (cubic meter).

الجدول م16 إنتاج الدول أعضاء في منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC) من الغاز الطبيعي وفق الوحدة (cubic meter) بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012 حسب المصدر (2)

الدول الأعضاء في الأوبك	1992 10^9cub meters	2002 10^9cub meters	2008 10^9cub meters	2009 10^9cub meters	2010 10^9cub meters	2011 10^9cub meters	2012 10^9cub meters	2012 % كل حصة من الإجمالي
الجزائر	55.3	80.4	85.8	79.6	80.4	82.7	81.5	2.4
أنغولا	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
إكوادور	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
إيران	25.0	75.0	116.3	131.2	146.2	151.8	160.5	4.8
العرق	2.3	2.4	1.9	1.2	1.3	0.9	0.8	*
الكويت	2.6	9.5	12.8	11.5	11.7	13.5	14.5	0.4
ليبيا	6.8	5.9	15.9	15.9	16.8	7.9	12.2	0.4
نيجيريا	4.3	18.0	35.7	26.0	37.3	40.6	43.2	1.3
قطر	12.6	29.5	77.0	89.3	116.7	145.3	157.0	4.7
العربية السعودية	38.3	56.7	80.4	78.5	87.7	92.3	102.8	3.0
الإمارات العربية	22.2	43.4	50.2	48.8	51.3	52.3	51.7	1.5
فنزويلا	21.6	28.4	30.0	28.7	31.0	31.3	32.8	1.0
إجمالي دول الأوبك	191	349.2	506	510.7	580.4	618.6	657	19.5

الجدول م18 يبين تصنيف بعض الدول المنتجة من الغاز الطبيعي عالميا وفق الترتيب التنازلي نهاية سنة 2012 بحيث تـأتي الولايات المتحدة في الصدارة بنسبة % 20.4 أي 681.4 تريليون مـتر مكعـب **فروسـيا الفيدراليـة** بنسـبة % 17.6 أي 592.3 تريليون متر مكعب **إيران** بنسبة % 4.8 أي 160.5 تريليون متر مكعب. وتأتي الجزائر في المرتبـة التاسـعة بنسـبة % 2.4 أي 81.5 تريليون متر مكعب.

الجدول م17 إنتاج الدول العربية أعضاء في منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (OAPEC) من الغاز الطبيعي

الدول الأعضاء في الأوابك	1992 10^9cub metres	2002 10^9cub metres	2008 10^9cub metres	2009 10^9cub metres	2010 10^9cub metres	2011 10^9cub metres	2012 10^9cub metres	2012 % كل حصة من الإجمالي
الإمارات العربية	22.2	43.4	50.2	48.8	51.3	52.3	51.7	1.5
البحرين	6.5	9.5	12.7	12.8	13.1	13.3	14.2	0.4
تونس	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
الجزائر	55.3	80.4	85.8	79.6	80.4	82.7	81.5	2.4
العربية السعودية	38.3	56.7	80.4	78.5	87.7	92.3	102.8	3.0
سوريا	1.8	6.1	5.3	5.6	8.0	8.7	7.6	0.2
العراق	2.3	2.4	1.9	1.2	1.3	0.9	0.8	*
قطر	12.6	29.5	77.0	89.3	116.7	145.3	157.0	4.7
الكويت	2.6	9.5	12.8	11.5	11.7	13.5	14.5	0.4
ليبيا	6.8	5.9	15.9	15.9	16.8	7.9	12.2	0.4
مصر	9.8	27.3	54.7	55.7	59.0	62.7	61.3	1.8
إجمالي دول الأوابك	158.2	270.7	396.7	398.9	446	479.6	503.6	14.8

الجدول م18 تصنيف بعض الدول المنتجة من الغاز الطبيعي وفق الترتيب التنازلي نهاية سنة 2012

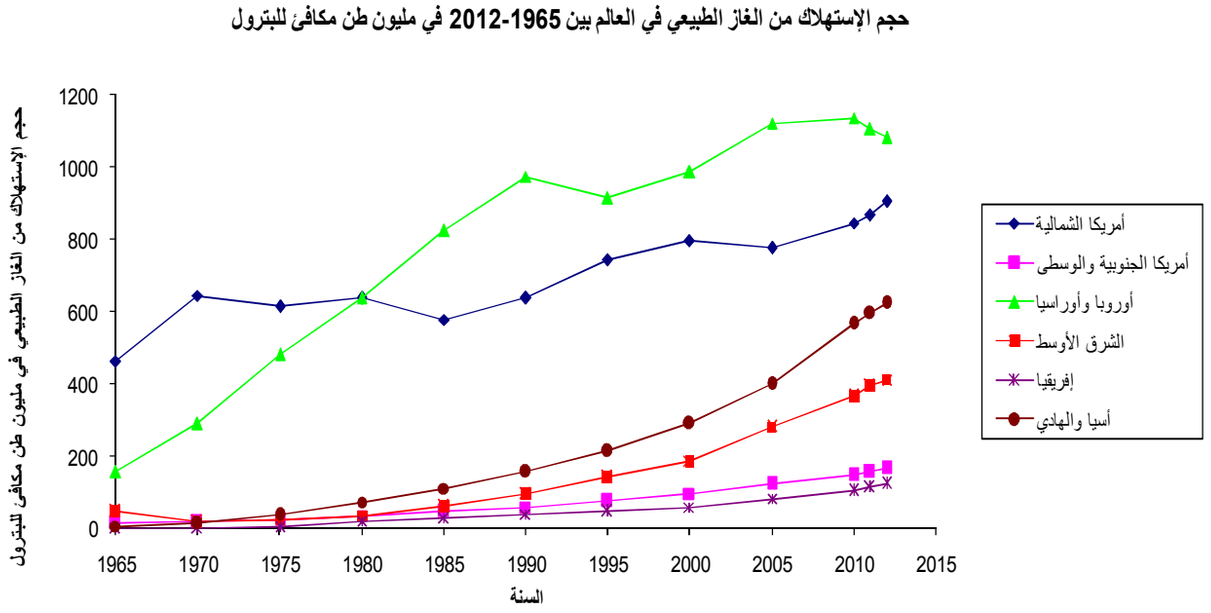
الرقم	اسم الدولة	الحجم في 10^{12}cub meters	% من الإجمالي في العالم	الرقم	اسم الدولة	الحجم في 10^{12}cub meters	% من الإجمالي في العالم
01	الولايات المتحدة	681.4	20.4	11	هولندا	63.9	1.9
02	روسيا الفيدرالية	592.3	17.6	12	ماليزيا	65.2	1.9
03	إيران	160.5	4.8	13	توركمانستان	64.4	1.9
04	قطر	157.0	4.7	14	مصر	60.9	1.8
05	كندا	156.5	4.6	15	أوزباكستان	56.9	1.7
06	النرويج	114.9	3.4	16	الإمارات العربية	51.7	1.5
07	الصين	107.2	3.2	17	أستراليا	49.0	1.5
08	السعودية	102.8	3.0	18	ترينيداد وتباغو	42.2	1.3
09	الجزائر	81.5	2.4	19	المملكة المتحدة	41.0	1.2
10	إندونيسيا	71.1	2.1	20	الهند	40.2	1.2

المصدر (2):BP Statistical Review of World Energy June 2013 .

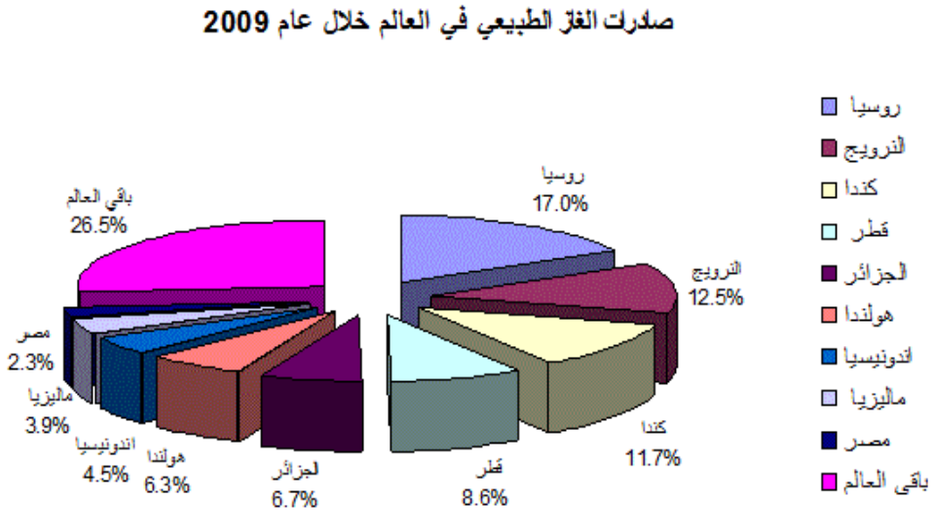
12 تطور استهلاك الغاز الطبيعي في العالم

الشكل م6 يبين أهم الدول المستهلكة لهذه المادة وحسب المرجع (2) فقد كانت الولايات المتحدة الأميركية تستهلك ما مقداره % 21.9 أي 654.0 مليون طن مكافئ بترول أو 722.1 مليار متر مكعب حيث تحتل المرتبة الأولى سنة 2012 تليها روسيا الفدرالية بـ % 12.5 أي 374.6 مليون طن مكافئ بترول أو 416.2 مليار متر مكعب من مجموع الاستهلاك العالمي الذي يقدر بحوالي 2987.1 مليون طن مكافئ بترول أو 3314.4 مليار متر مكعب.

ووفقا للمراجعة الإحصائية لشركة "بريتيش بتروليوم" (2) والتقديرات لهيئة معلومات الطاقة الأمريكية، فإن نسبة مساهمة الغاز الطبيعي في إجمالي حجم الاستهلاك العالمي للطاقة بلغت سنة 2012 حوالي % 23.5. ومن المتوقع أن ترتفع هذه النسبة إلى % 26.32 في عام 2030.



الشكل م6 حجم الاستهلاك من الغاز الطبيعي في العالم بين 1965– **2010** في مليون طن مكافئ للبترول.



الشكل م7 صادرات الغاز الطبيعي خلال عام 2009.

13 صادرات الغاز الطبيعي

تعتبر عملية نقل الغاز الطبيعي لمعالجته أو تصديره من التكنولوجيات المعقدة المتقدمة في العالم، حيث يكون نقله إما على شكله الأصلي أي غاز أو على شكله السائل أي تحويله من غاز إلى مميع أي مسال. بالنسبة لتصديره على شكله الأصلي توجد شبكة خطوط أنابيب كبيرة تتقل الغاز من مدينة إلى أخرى أو من دولة إلى أخرى وقد يكون خط الأنابيب عابرا للقارات مثل خط أنبوب نقل الغاز الروسي من قارة أسيا إلي عدة دول في في أوروبا، أو حتى عبرالبحار غير البعيدة مثل شبكة خطوط أنابيب الغاز الجزائري العابر للبحر الأبيض المتوسط وسنتناوله لاحقا.

وباختصار نحاول أن نذكر بعض الدول المصدرة للغاز الطبيعي منها دول تصدر الغاز الطبيعي مجتمعة من إجمالي الصادرات العالمية وتقدر بحوالي 791.44 مليار متر مكعب وهي روسيا في المرتبة الأولى حيث بلغت حصتها عام 2009 حوالي 17.0 % أي بـ 128.18 مليار متر مكعب من إجمالي الصادرات العالمية ثم جاءت في المرتبة الثانية النرويج بـ 12.5 % أي 98.93 مليار متر مكعب، تلتها كندا بـ 11.7 % أي 92.6 مليار متر مكعب، فقطر بنسبة 8.6 % أي 68.01 مليار متر مكعب، ثم الجزائر بحوالي 6.7 % أي 53.02 مليار متر مكعب، هولندا بـ 6.3 % فأندونيسيا 4.5 % وماليزيا بحوالي 3.9 % أنظر الشكل م7.

والآن لنترك بعض الأرقام الرئيسية تتكلم عن هذه المادة الثمينة ووفق المصدر المذكور آنفا (2) **والجداول** م10- م18:

دول تحتفظ من الاحتياطي العالمي المقدر بـ 187.3×10^{12} م^3 بأكثر من 58 % مجتمعة **أي** حوالي 109×10^{12}م^3 وهي: إيران 18.0 % وروسيا الفيدرالية 17.6 % ثم قطر 13.4 % فتركمناستان 9.3 % .

دول تنتج أكثر من 50 % من الغاز الطبيعي مجتمعة وهي أمريكا 20.4 % روسيا 17.6 % كندا 5.0 % ، إيران 4.8 % ، قطر 4.7 % ، كندا 4.6% النرويج 3.4 % ، الصين 3.2 % ، المملكة العربية السعودية 3.0 % ، الجزائر 2.4 % ، إندونيسيا 2.1 %.

دول تستهلك حوالي 50 % من الإجمالي العالمي مجتمعة وهي الولايات المتحدة الأمريكية 21.9 % ، روسيا الفدرالية 12.5% ، المملكة المتحدة وكندا وألمانيا وإيران بحوالي 3 % لكل واحدة من هذه الدول (2).

14 الغاز الطبيعي المسال (LNG)

شهدت صناعة تسييل الغاز الطبيعي تطورات مذهلة إذ منذ 1964 تقريبا خطت هذه الصناعة خطوات سريعة ومتطورة إذ حسب اللجنة الكليفورنية للطاقة هناك 15 دولة فقط من الدول المنتجة للغاز الطبيعي يملكون عدة وحدات ضخمة لتسييل الغاز الطبيعي مجموعها 40 موقع صدرت ما يزيد عن 226 مليار متر مكعب سنة 2007. وهذه الدول هي قطر بأكثر من 39 مليار متر مكعب، تتبعها ماليزيا بحوالي 30 مليار متر مكعب، فإندونيسيا حوالي 27 مليار متر مكعب، ثم الجزائر في المرتبة الرابعة بحوالي 22 مليار متر مكعب،ثم تأتي بقية الدول مثل أستراليا، بروناي، نيجيريا، الإمارات العربية، والآخرون، أنظر الجدول م20 والشكل م8 (8).

أما الدول المستوردة للغاز الطبيعي المسال نذكر أهمها اليابان 89 مليار م^3، تليها كوريا الجنوبية 34 مليار م^3، فإسبانيا 24 مليار م^3، فالولايات المتحدة الأمريكية 22 مليار م^3.

هذه الانطلاقة السريعة تعود أساسا إلى إرادة بعض الدول في تثمين هذا المورد الطبيعي الذي كان غير مستخدم لزمن بعيد لعدم وجود أسواق. إذ شهدت تجارة الغاز الطبيعي المسال خلال السنوات الأخيرة ارتفاعا ملحوظا ويرجع ذلك إلى الطلب المتزايد لهذه الطاقة النظيفة وخاصة من طرف الدول المستهلكة حيث ازدادت صادرات بعض الدول كالجزائر وقطر وإندونيسيا وماليزيا إلى الأسواق العالمية ومعنى ذلك أن وحدات تسييل الغاز الطبيعي قد كثرت بصفة ملحوظة.

إسالة الغاز الطبيعي كان ضرورة حتمية وذلك لتزويد المناطق البعيدة العابرة للقارات بالغاز الطبيعي على شكل سائل حيث نقله عن طريق شبكة خطوط الأنابيب يكون مستحيلا. ويتم نقل الغاز المسال في بواخر عملاقة ذات خزانات خاصة مكيفة لدرجات حرارة منخفظة جدا تسمح بالحفاظ عليه والتقليل من تبخر الغاز. ويتم إسالة الغاز الطبيعي عند درجة حرارة منخفضة جدا حوالي 162°C تحت الصفر بتقليص حجمه إلى 600 مرة أي حجم واحد من الغاز المسال يساوي 600 حجم من الغاز الطبيعي.

ومن الدول العربية التي دخلت بقوة في تصنيع الغاز دولة قطر حيث شرعت في شهر مايو من عام 2009 ببناء أكبر مصفى في العالم لتسييل غازها الطبيعي بكلفة حوالي 14 مليار دولار والذي من المتوقع أن ينتج من الغاز المسال (LNG) سنة 2010 حوالي 77 مليون طن. وتشارك دولة قطر من خلال شركة قطر للبترول بـــ % 70 والشركة الأميركية إكسون موبيل Exxon Mobil بـ % 30 .

وتعتبر الجزائر من الدول الأولى الرائدة في إقامة صناعة الغاز المسال حيث قامت في تجربة بناء أول وحدة لتسييل الغاز الطبيعي على المستوى العالمي بداية 1964 بمنطقة أرزيو الصناعية مشجعة بذلك بعض الدول غير المؤتمنة على هذه الطريقة. وفي السبعينيات قامت الجزائر بإنشاء وحدات أخرى لتسييل الغاز في كل من منطقة أرزيو ومدينة سكيكذة حيث يبلغ إنتاجها السنوي حاليا من هذه المادة ما يقارب 26.7 مليار متر مكعب. وحسب توقعات وزارة الطاقة والمناجم فإن إنتاج الجزائر من الغاز المسال سيفوق 40 مليار متر مكعب بدءا من سنة 2012. ولذا فقد قامت شركة سونطراك في بناء وحدتين للتسييل بطاقة إجمالية 14 مليار متر مكعب في السنة.

وتعتبر عملية الغاز الطبيعي المسال من التكنولوجيات المعقدة المتقدمة إذ تسمح بنقل الغاز في حالته المسالة بحرا وفي ظروف اقتصادية حسنة غير أن تحويله إلى غاز سائل يحتاج إلى استخدام بنية تحتية متخصصة، بواخر عملاقة وموانى للتصدير والاستقبال وأخيرا وليس آخرا شبكة خطوط الأنابيب.

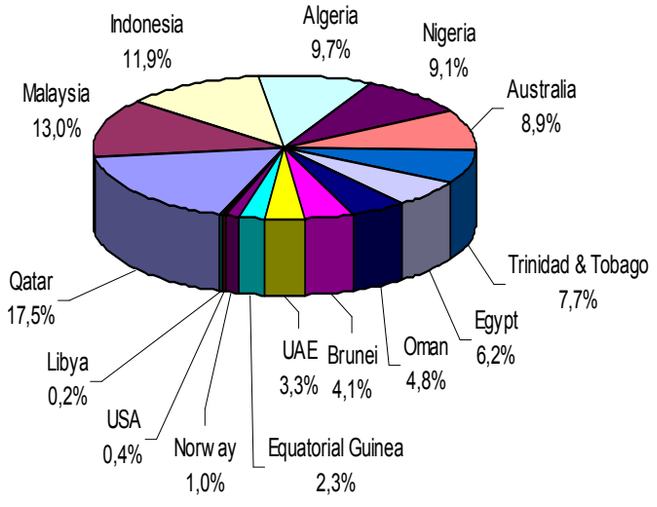
عمليا تتكون سلسلة إسالة الغاز الطبيعي من العناصر التالية:

- تنظيف الغاز الطبيعي مبدئيا في الحقل من الشوائب (CO_2، H_2S، H_2O) و البنـزين الطبيعي الذي يحتويه؛
- نقل الغاز الطبيعي بواسطة خط أنبوب يربط الحقل بالساحل؛
- تسييل الغاز الطبيعي في وحدات خاصة على الساحل؛
- ميناء مخصص لتصدير الغاز الطبيعي المسال به خزانات وصهاريج درجات حرارتها منخفضة جدا تسمح بتخزينه والمحافظة عليه إلى أن يحمل في البواخر للتصدير؛
- أسطول لنقل الغاز الطبيعي المسال؛

• أخيرا ميناء نهائي للاستقبال ووحدة إعادة تحويل الغاز المسال إلى غاز.

وبالموازاة مع هذا النوع من تصدير الغاز الطبيعي في شكله السائل، فقد قامت الشركة الوطنية الجزائرية سونطراك بإنشاء بعض المنشآت العملاقة لنقل الغاز الطبيعي على شكل غازعبر البحر الأبيض المتوسط وهي على التوالي:

أ- خط أنبوب المسمى أنريكو متيبي Enrico Mattei الذي يربط حقل حاسي الرمل بإيطاليا عبر المتوسط والمسمى العابر للمتوسط "Transmediteranien"بعمق يصل 670 m مرورا بالجمهورية التونسية ليصل في الأخير إلى سلوفانيا (الصورة).



الشكل م8 توزيع الغاز الطبيعي المسال بين الدول المصدرة.

2- خط أنبوب ثاني غاز مغرب أوروبا "GME" Gaz Maghreb Europeالمسمى فاريل بدرو ديورن Farell Pedro Duran الذي يربط حاسي الرمل بأسبانيا مرورا بالمملكة المغربية فمضيق جبل طارق.

هذا وتعمل الجزائر حاليا على دراسة مشروعين لإنشاء شبكة خطين آخرين للأنابيب عابرين للمتوسط(لصورة) .

الأول: يربط حقل حاسي الرمل بمدينة ألماريا Almeria بأسبانيا مرورا بمدينة بني صاف الجزائرية ويسمى بمشروع المتوسط غاز Medgaz Project.

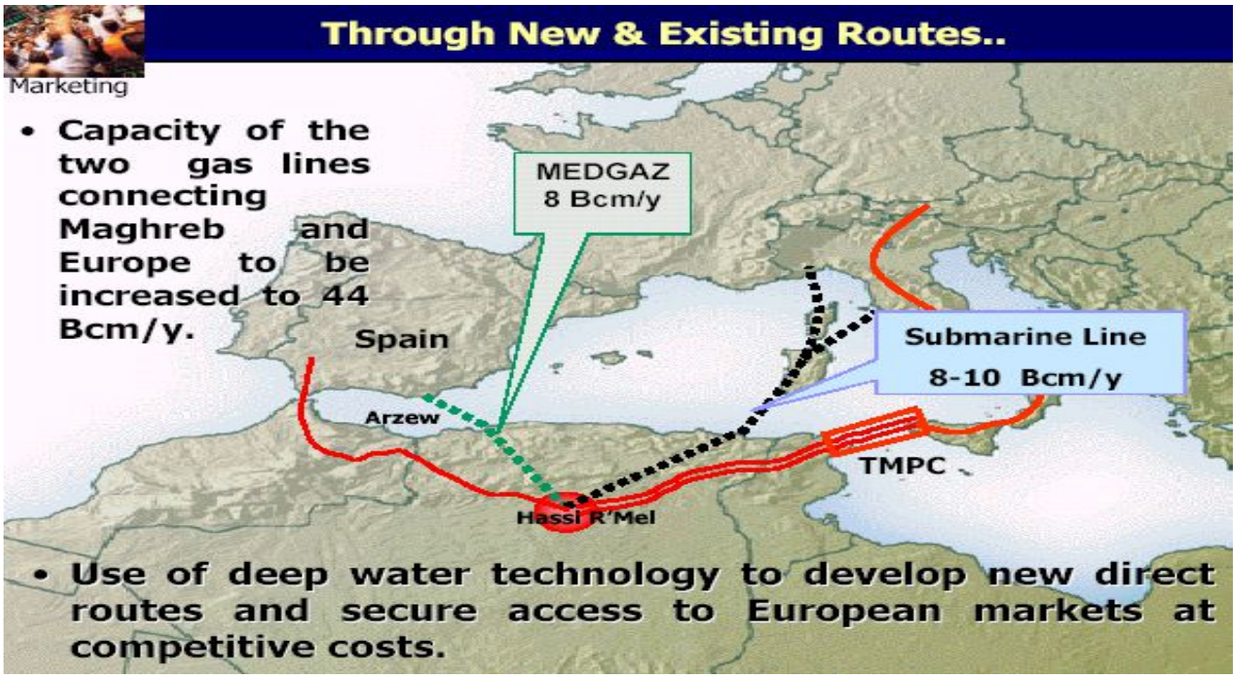
الممر المائي بني صاف- ألماريا: طوله 200 كم، العمق الأقصى 2160 م، القدرة الإستعابية 8 مليار م^3 سنويا.

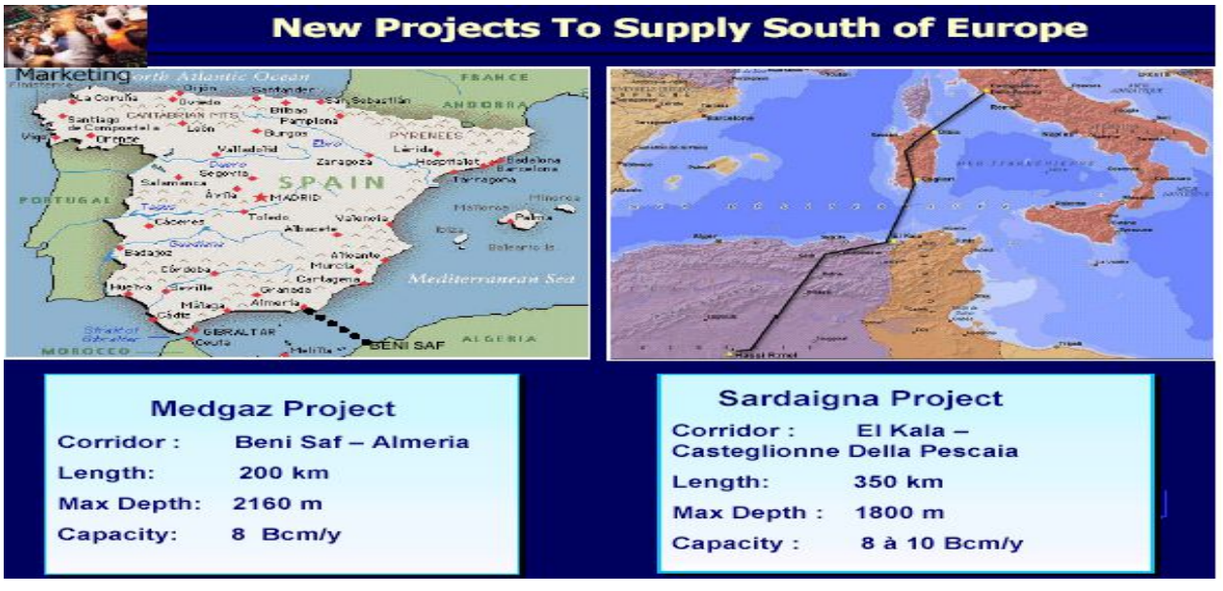
الثاني: يربط حقل حاسي الرمل بمدينة كاستيغليون دالا بيسكايا Casteglionne Pescaia Della الإيطالية مرورا بمدينة القالة الجزائرية ويسمى مشروع سردانيا Sardaigna Project.

الممر المائي القالة – كاستيغليون دالا بيسكايا: طوله: 350 كم، العمق الأقصى1800م ، القدرة الإستعابية 8-10 مليار م^3 سنويا.

وأود في الأخير أن أشير أن بعض دول مصدري الغاز الطبيعي والذين يتحكمون ويراقبون حوالي % 70 من هذه المادة الثمينة طالبوا على غرار منظمة الأقطار المصدرة للبترول (أوبك) بإنشاء منظمة خاصة بالغاز تتولى في كل ما يتعلق بشؤون الغاز. وكان أول اجتماع لهذه الدول يوم 2008/12/23 في موسكو وتم الاتفاق على وضع وثيقة عمل وهي عبارة عن

ميثاق Charte، وأعطي لهذا المولود الجديد اسم نادي الأقطار المصدرة للغاز(Gas Exporting Countries Forum (GECF. ويضم هذا النادي اثني عشر 12 قطرا وهم على التوالي الجزائر، بوليفيا، مصر، غينيا الاستوائية، إيران ، ليبيا، نيجيريا، قطر، روسيا، ترينيتي وتوباغو، فنزويلا وأخيرا سلطنة عمان ويضم هذه النادي أيضا ثلاث بلدان ولكن كملاحظين وهم كازاخستان، النرويج وهولندا، ومقره الرسمي الدوحة عاصمة قطر. وكان أول اجتماع لرؤساء هذه الدول يوم 2011/11/15 حيث ناقشوا المشاكل والتحديات التي تواجه صناعة الغاز ووضعوا آلية للتعاون والتفاهم فيما بينهم و إستراتيجية لسوق مستقر وشفاف (9).


Through New & Existing Routes..
Marketing
• Capacity of the two gas lines connecting Maghreb and Europe to be increased to 44 Bcm/y.
MEDGAZ
8 Bcm/y
Spain
Arzew
Hassi R'Mel
Submarine Line
8-10 Bcm/y
TMPC
• Use of deep water technology to develop new direct routes and secure access to European markets at competitive costs.


New Projects To Supply South of Europe
Marketing
SPAIN
PORTUGAL
FRANCE
ANDORRA
PYRENEES
MADRID
Mediterranean Sea
GIBRALTAR
BENI SAF
ALGERIA
MOROCCO
Medgaz Project
Corridor : Beni Saf – Almeria
Length: 200 km
Max Depth: 2160 m
Capacity: 8 Bcm/y
Sardaigna Project
Corridor : El Kala – Casteglionne Della Pescaia
Length: 350 km
Max Depth : 1800 m
Capacity : 8 à 10 Bcm/y

الفصل الأول

المكونات الفيزيائية والكيميائية للنفط الخام ومنتجاته

النفط الخام سائل معدني معقد يتكون أساسا من مخالط غير متجانسة من مركبات عضوية هيدركربونية تختلف فيما بينها كثيرا بالمواصفات الفيزيائية و الكيميائية. كما يحتويالنفط الخام بالإضافة إلى هذه المركبات أيضا على بعض الشوائب العضوية وغير العضوية الأخرى، وتكون قد تشكلت إما طبيعيا مع تكوين النفط في باطن الأرض أو عن طريق الامتزاج به أثناء عمليات النقل أو التخزين.

النفط الخام له رائحته المميزة، وقد يختلف لونه وكثافته ومكوناته من حقل لآخر، بل ومن طبقة لأخرى حسب نوعية المواد المركبة له والظروف الجيولوجية والكيميائية التي تعرض لها أثناء نشأته، ويكون لون النفط الخام عادة غامقا مع الميل إلى الاخضرار.

وبما أن النفط الخام يتكون أساسا من جزيئات هيدركربونية، فإن كثافته تكون ضعيفة بقدر ما تكون النسبة الذرية H/C فيه كبيرة. وبالفعل فإن كثافة أي هيدروكربون نقي تتعلق بنسبة H/C، أي أن كثافته تكون ضعيفة بقدر ما تكون نسبة الهيدروجين كبيرة. لذا فإن كثافة النفط الخام تتغير على نطاق واسع من 0.700 – 0.950 ونادرا ما تصل إلى 1.00 وذلك وفق التركيبة الكيماوية للنفط الخام.

1.1 التركيب الكيميائي للنفط الخام والقطفات النفطية

يضم النفط الخام والغازات الطبيعية والقطفات النفطية تشكيلة كبيرة ومتغيرة من مركبات كيميائية تتشكل أساسا من ذرات الكربون (رباعي التكافؤ) وذرات الهيدروجين (أحادي التكافؤ) حيث تتجمع في تشكيلات أو عائلات مختلفة تسمى بالهيدروكربونات (10، 11،12). بالإضافة إلى ذلك يحتوي النفط الخام عادة وبشكل أساسي في القطفات البترولية وخاصة الثقيلة منها على عناصر أخرى بكميات جد قليلة ومتفاوتة على شكل مركبات كمركبات الكبريت (S)، الأوكسجين (O) والنيتروجين وبعض الشوائب المعدنية مثل النيكل(Ni)،الفناديوم (Va)، الحديد (Fe).ويمثل الفاناديوم أكثر من 75 % من محتوى المعادن.

كذلك يحتوي النفط على عناصر غير عضوية بكميات متفاوتة مثل المياه المالحة (مياه مستحلبة مع النفط) التي تصل نسبتها في بعض الأحيان حتى 30 % وتكون هذه المياه مشبعة بكبريتات (أي سلفات) الكالسيوم (Ca)، والمغنيزيوم (Mg)، كلوريد الصوديوم (Na) بالإضافة إلى الترسبات. وبصفة عامة يمكن تحديد محتوى كل من:

ماء وترسبات من 0.1 إلى 0.6 % .

أملاح معدنية من 20 إلى 200 g/t .

ومع ذلك فإن تحليلا أوليا عاما يسمح بالإطلاع على العناصر المكونة للنفط المذكورة آنفا كما ونوعا مبينة في الجدول التالي 1.1.

الجدول 1.1 العناصر الأساسية المكونة للنفط الخام

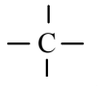
العناصر		النسبة المؤوية
الكربون	C	87 - 84
الهيدروجين	H	14 - 11
الكبريت	S	6.0 - 0.04
النيتروجين	N	1.5 - 0.1
الأوكسجين	O	0.5 - 0.1
الفلزات		0.015 – 0.005 أي من 50 إلى 150 g/t

2.1 المجموعات الهيدروكربونية المشكلة للنفط الخام أو العائلات الهيدروكربونية

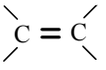
يعتبر النفط الخام من أعقد المنتجات الطبيعية التي توجد على سطح القشرة الأرضية، نظرا للعدد الهائل من المركبات الهيدروكربونية التي تدخل في تكوينه، بدءا بأبسطها وهو الميثان الذي يشمل على ذرة واحدة من ذرات الكربون إلى الهيدروكربونات المعقدة التي تحوي على أكثر من مائة ذرة كربون في الجزيء الواحد. تشكيلة هذه الهيدروكربونات المختلفة مرده أساسا إلى قدرة ذرات الكربون على أن تتجمع في سلاسل طويلة مما يسمح بتكوين مركبات في غاية التعقيد. غير أن ربط ذرات الكربون مع ذرات الهيدروجين يتم وفق نضام دقيق.

كما هو معروف كيميائيا، ذرة الكربون رباعي التكافؤ أي تكافؤ الكربون يساوي 4. وهذا يعني أن ذرة الكربون تنشئ أربع روابط تتصل كل واحدة منها بذرات أخرى مثلا بذرات الهيدروجين لتكوين جزيء. وعلى هذا الأساس يمكن تمثيل الروابط الأربع عند إيصالها بذرات أخرى في الحالات التالية:

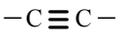
- حالة ذرة الكربون رباعي التكافؤ



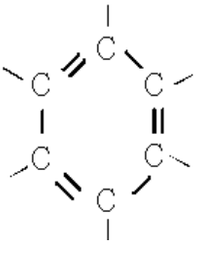
- حالة الروابط الثنائية: كربون- كربون



- حالة الروابط الثلاثية: كربون- كربون



حالة أخرى من الهيدروكربونات واسعة الانتشار ذات بنية خاصة وتسمى بالحلقة البنزنية أو الأروماتية حيث 6 ذرات كربون متصلة ببعضها كربون-كربون بالتناوب بثلاث روابط بسيطة وثلاث روابط ثنائية مشكلة بذلك الحلقة المذكورة.



أما ذرة الهيدروجين فهو أحادي التكافؤ (التكافؤ يساوي 1) إذن فهو ينشئ رابطة واحدة مع ذرات أخرى مما يسمح له بالاتصال مع الكربون في هيدروكربونات بواقع رابطة واحدة.

وانطلاقا مما ذكر يمكن أن نقسم الهيدروكربونات إلى مجموعتين كبيرتين وهي:

أ المجموعة أو العائلة الهيدروكربونية المشبعة

ويقصد بذلك أنه لا توجد لا روابط ثنائية ولا روابط ثلاثية ولا حلقات بنزنية، كل الروابط كربون-كربون هي عبارة عن روابط بسيطة، والهيدروجين هو الذي يقوم بدور التشبع لبقية الروابط. في هذا الصنف من الهيدروكربونات نجد الهيدروكربونات البرافينية أي البرافينات والهيدروكربونات الحلقية النافثينية أو النافثينات.

ب- المجموعة أو العائلة الهيدروكربونية غيرالمشبعة

هي مركبات تحتوي في سلاسلها على روابط ثنائية أو ثلاثية أو حلقات بنزنية. ويوجد في هذا الصنف مجموعتان هامتان: هي المجموعة الأروماتية أو العطرية الموجودة في النفوط الخام وفي مشتقاته والمجموعة الأوليفينية التي قد توجد في النفوط الخام بشكل قليل جدا ولكن تتشكل في مشتقاته أثناء عمليات التكرير. كذلك توجد داخل هذا الصنف ما يسمى بالمجموعة الأسيتلانية ذات الروابط الثلاثية والتي لا توجد تماما في النفوط الخام وقد توجد في المشتقات البترولية بشكل قليل جدا.

عدم التشبع في هذه المجموعة يبين بوضوح أن نقص الهيدروجين في الهيدروكربونات غيرالمشبعة يساعد على إنشاء مركبات كيميائية مستخدما بذلك روابط كيميائية غير مستعملة. ونتيجة لذلك يلاحظ أن هناك تفاعلية خاصة مثيرة جدا عند استخدامها في البتروكيمياء أو الكيمياء. أما الهيدروكربونات المشبعة فهي معروفة بضعف تفاعلها الكيميائي مما يمنحها الثبات الجيد للأكسدة.

تجدر الإشارة أن الاتحاد الدولي للكيمياء النقية والتطبيقية International Union of Pure Applied and Chemistry (IUPAC).

وضع في سنة 1994 تسمية رسمية Nomenclature (13) تسمح من خلالها وبشكل مرتب تحديد كل مركب عضوي. لذلك سنحاول العمل بقواعد هذه التسمية.

وبعد هذا التصنيف الأولي يمكن دراسة الخصائص الهامة لهذه العائلات.

عموما تصنف الهيدروكربونات تبعا لتركيبها الكيماوي إلى ثلاث مجموعات أساس.

1.2.1 الهيدروكربونات المشبعة أو البرافينات أو الألكانات (الصيغة العامة C_nH_{2n+2})

هي فئة المركبات الهيدروكربونية المشبعة ذات الصيغة العامة C_nH_{2n+2} تكتب على هيئة سلاسل خطية كاملة الاستقامة. وتتكون هذه المركبات من تشكيلات مختلفة من ذرات الكربون الرباعية التكافؤ وذرات الهيدروجين الأحادية التكافؤ. وهذا يعني أن كل ذرة كربون تشكل أربع روابط متصلة بذرة هيدروجين أو ذرة كربون أخرى، بينما ذرة الهيدروجين تكون موصولة بذرة كربون برابطة واحدة.ويطلق على هذه المركبات بالبرافينات العادية n-paraffines أو الألكانات العادية ذات الصيغة المنشورة التالية:

$$CH_3-(CH_2)_n-CH_3$$

وتبدأ هذه المجموعة بغاز الميثان CH_4 المحتوي على ذرة واحدة من ذرات الكربون متصلة بأربع ذرات من الهيدروجين

بروابط بسيطة، ويعتبر المركب الأساسي للغاز الطبيعي. ثم يليه بالتسلسل غاز الايثان C_2H_6 ثم غاز البروبان C_3H_8 وغاز البيوتان العادي nC_4H_{10}. وتعتبر هذه المركبات في مجموعة البرافينات في الظروف العادية غازات.الجدول 2.1 يوضح الترابط بين ذرات الكربون وذرات الهيدروجين في هذه الغازات.

الجدول 2.1 المركبات الأولية للهيدروكربونات البرافينية (الغازات)

اسم الغاز	الصيغة العامة	الصيغة المنشورة *
الميثان	CH_4	C
الإيثان	C_2H_6	C−C
البروبان	C_3H_8	C−C−C
البيوتان	C_4H_{10}	C−C−C−C

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

وبدءا من البنتان العادي nC_5H_{12} حيث عدد الكربون 5، إلى السيتان العادي $nC_{16}H_{34}$، عدد ذرات الكربون 16، تكون هذه المركبات على شكل سوائل متطايرة. ومن أمثلة هذه السوائل، بعض المركبات المبينة في الجدول 3.1.

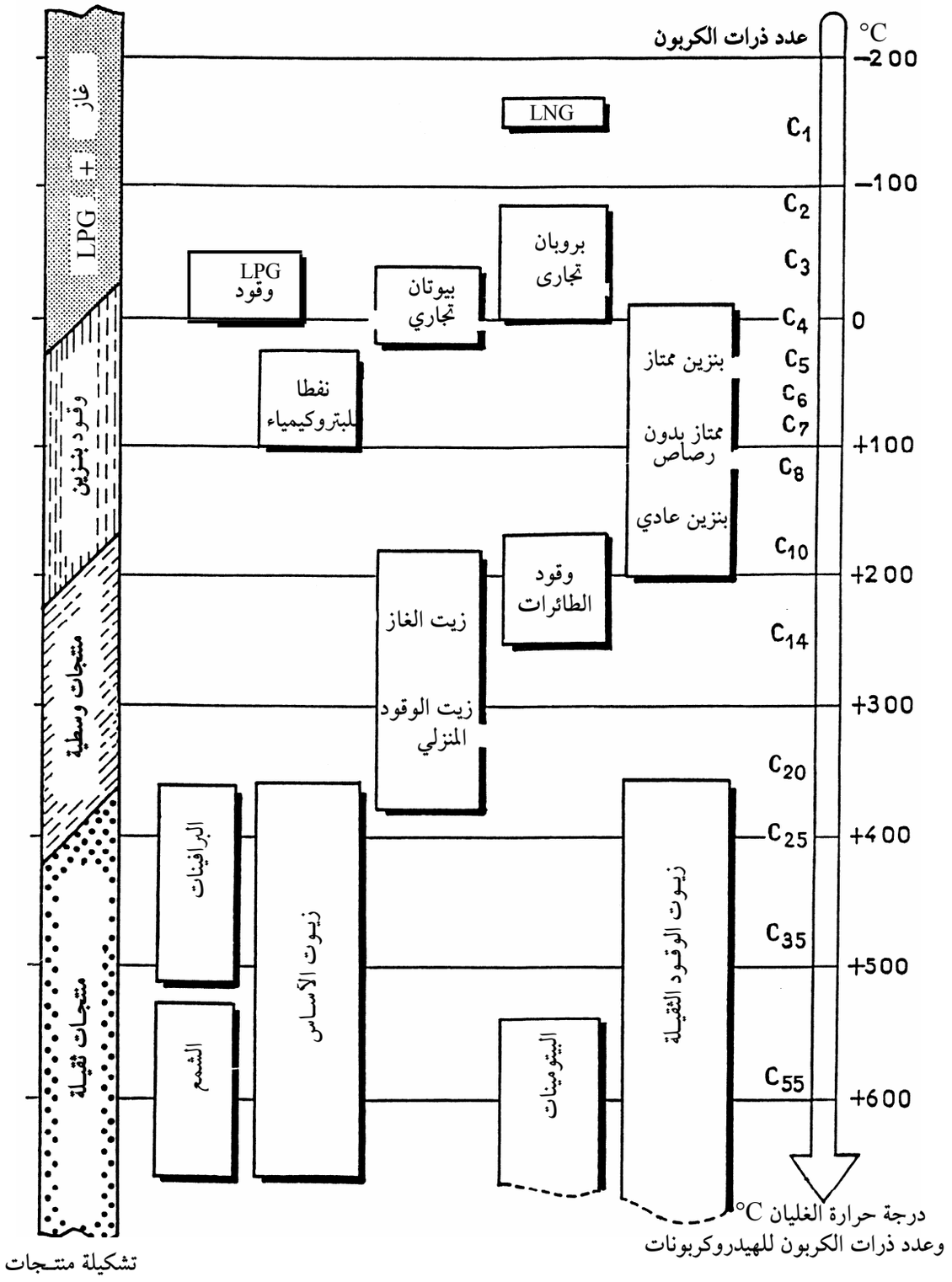
ويطلق عليها بالألكانات وفق التسمية المتفق عليها دوليا وترقيمها يكون بدءا من اليسار إلى اليمين باستعمال بادئة الاسم PREFIX التي تشير إلى عدد ذرات الكربون في السلسلة وهي (بنتـ أي خمسة، هكسـ أي ستة، ديكـأي عشرة، أونديكـ أي أحد عشر، بنتديكـ أي خمسة عشر، أيكوسـ أي عشرون... ، ولاحقة الاسم (SUFFIX آن) في أخر الكلمة، التي تدل على انتماء الهيدروكربون إلى مجموعة الألكان.

الجدول 3.1 بعض المركبات الهيدروكربونية السائلة

إسم المركب	الصيغةالإجمالية	درجة الغليان °C
البنتان العادي	C_5H_{12}	36.1
الهكسان العادي	C_6H_{14}	69.0
الهبتان العادي	C_7H_{16}	98.5
الأوكتان العادي	C_8H_{18}	125.5

أما إذا كان عدد ذرات الكربون أكثر من 17 فهي برافينات صلبة أو شبه صلبة كشمع البرافين الفازلين وغيرها. ويمكن أن تكون السلسلة طويلة يتجاوز عدد ذرات الكربون الـ 50. تزداد درجة غليان البرافينات العادية كلما زاد عدد ذرات الكربون. عندالبرافينات الأولية، تكون الزيادة بشكل واضح بحوالي 25 °C لكل عدد واحد إضافي من ذرات الكربون، غير أن هذه الخاصية تبدأ في النقصان كلما ارتفع العدد الكربوني أكثر فأكثر.

لذا فإن درجات غليان البرافينات العادية لها علاقة مباشرة بطول السلسلة كما هو مبين في الشكل 1.1 الذي يوضح أن كل منتج بترولي نطاق غليانه يتناسب وطول السلسلة الهيدروكربونية. لذلك فإن تشكيلة منتجات النفط تتكون أساسا من البرافينات بدءا من الميثان إلى المركب $C_{50}H_{102}$ وأكثر، تتدرج وفق نطاق درجة الحرارة ومتناسبة وطول السلسلة الهيدروكربونية الموافقة.



الشكل 1.1 تشكيلة المنتجات النفطية وفق درجات حرارة الغليان وعدد ذرات الكربون.

المصدر: IFP, Formation et Industrie (training), 2003

كما أن الكثافة تزداد مع الوزن الجزيئي، ولكنها تبقى دائماً أقل من واحد. وتتميز البرافينات العادية في الطور السائل عند درجة الحرارة 15°C بكثافة ضعيفة في حدود 0.700. مثلا:

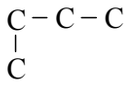
البنتان العادي nC_5 كثافته = 0.63 .

الإيكوزان العادي nC_{20} كثافته = 0.792.

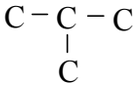
كذلك من خصائص البرافينات أنها لا تذوب في الماء، ولكنها تذوب في بعض المواد العضوية.

2.2.1 الهيدروكربونات المتفرعة أو الإيزوبرافينات (Iso paraffines)

كذلك توجد ضمن هذه العائلة ما يسمى بالبرافينات المتفرعة أو المتشعبة أي الإيزوبرافينات iso paraffines أي عندما تستبدل ذرة واحدة أو أكثر من الهيدروجين بكربون واحد أو بسلسلة هيدروكربونية. هذه المركبات تتحد في العدد الكربوني والوزن الجزيئي، لكنها تختلف في تركيب البنية لذا سميت بالايزوميرات Isomers. لهذا فإن تغيير البنية يمنح للإيزوبرافين خصائص فيزيائية وكيميائية تختلف عن تلك التي تملكها البرافينات. وتظهر الايزوميرات بدءا من السلسلة المتركبة من أربعة ذرات الكربون أي من البيوتان.فمثلا البيوتان العادي له إيزوميران وهما:



بيوتان-1
Butene -1



بيوتان-2
Butene -2

لتسمية هذه الايزوميرات تؤخذ السلسة المستقيمة الأكثر طولا ثم يجري ترقيمها من اليسار إلى اليمين اعتبارا من ذرة الكربون الواقعة في الطرف من جهة اليسار، ثم يعطي للسلاسل المتفرعة أو ما يسمى بمجموعة الألكيل المشتقة الأرقام المناسبة تبعا لوضعها في السلسلة الأساسية.

وتعرف مجموعة الألكيل المشتقة أو ما يسمى أيضا بالسلسلة الجانبية اختصارا بـ"الجذور" ويرمز لها بالحرف اللاتيني (R-) حيث يعبر عنها بنفس الإسم الألكاني الذي له نفس العدد الكربوني ولكن مع تغيير حرفي آن باستعمال لاحقة الاسم الأصلي للهيدروكربون SUFFIX بـ (إيل-Yl) وفق الصيغة العامة التالية C_nH_{2n-1}- . من هذه المجموعة نذكر على سبيل المثال: ميثيل، إيثيل، بروبيل، إيزوبروبيل، بوتيل ، إلخ. الجدول 4.1 يعطي الأسماء لبعض الجذور الألكيلي.

خصائص الإيزوبرافينات تقترب كثيرا من خصائص البرافينات وبشكل خاص الكثافة ودرجة حرارة الغليان.فهي تمتاز بدرجة حرارة غليان أقل ودرجة حرارة انصهار fusion واطئة بالنسبة لمثيلاتها من البرافينات العادية ذات نفس عدد ذرات الكربون؛ فمثلا البنتان العادي يغلي عند درجة 36.1°C + بينما الإيزوبنتان يغلي عند 28 °C + ونيوبنتان عند 9.5 °C +.

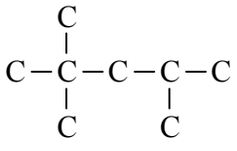
وتعتبر مجموعة الايزوميرات من المركبات المرغوب بها كإحدى مكونات بنزين السيارات نظرا لدرجة اشتعالها المرتفع إذا ما قورنت بالبرافينات العادية. كذلك تمتاز عن مثيلاتها من البرافينات بثباتها على البارد في الطور السائل عند درجات الحرارة الواطئة.

إذن تسمية–إيزو– (iso) تستخدم فقط لمعرفة البرافين المتشعب وهي غير كافية لتحديد بنية المركب.

الجدول 4.1 بعض الأسماء لبعض الجذور الألكيلية التي تتواجد في أغلب الأحيان

الهيدروكربون الأصلي	الجذر	الصيغة
ميـثان	ميثـيل	CH_3-
إيثـان	إيثـيل	CH_3-CH_2-
بروبـان	بروبـيل	$CH_3-CH_2-CH_2-$
إيزوبروبـان	إيزوبروبيل	$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH- \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$
بوتـان	بوتيـل(عادي)	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$
إيزوبوتان	ثانويإيزوبوتيل (secondary)	$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH-CH_2- \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$
إيزوبوتـان	ثالثي إيزوبوتيـل (tertio)	$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & \vert & \\ CH_3- & C & - \\ & \vert & \\ & CH_3 & \end{matrix}$
بنتـان	بنتيـل (عادي) أو (أميل عادي)	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$
بنتـان	إيزوبنتيـل أو (إيزو-أميل)	$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH-CH_2-CH_2- \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$
بنتـان	نيوبنتيـل	$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & \vert & \\ CH_3- & C & -CH_2- \\ & \vert & \\ & CH_3 & \end{matrix}$
بنتـان	بنتيـل ثالثي أو (ثالـثي أميل)	$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & \vert & \\ CH_3-CH_2- & C & - \\ & \vert & \\ & CH_3 & \end{matrix}$

فمثلا، تسمية الإيزوأوكتان 4,2,2- ثلاثي مثيل البنتان؛ 2,2,4–trimethyl pentane الذي يستخدم عادة كوقود معياري لتعريف الرقم الأوكتاني، والذي يسمى عموما إيزوأوكتان ما هو إلا إحدى الإيزوبرافينات للمركب.



4,2,2- ثلاثي مثيل البنتان

2,2,4–trimethyl pentane

وحسبما تكون ذرة الكربون مرتبطة بالسلسلة الرئيسية، فإن نفس الذرة يمكن أيضا أن تكون مربوطة بذرة واحدة أو ذرتين أو ثلاثة من الكربون، وفي هذه الحالة يقال لهذا الجذر جذر أولي، ثانوي أو ثالثي:

جذر أولي: primaire $R-CH_2-$

جذر ثانوي: secondaire $R-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-$

جذر ثالثي: tertiaire $R-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-$

يزداد عدد الإيزوميرات للمركب البرافيني بكثرة كلما ازداد العدد الكربوني له. لذا نعد الإيزومرات كالتال

عدد ذرات الكربون	عدد الإيزوميرات	عدد ذرات الكربون	عدد الإيزوميرات
للهيدروكربون C_4	2	للهيدروكربون C_{10}	75
للهيدروكربون C_5	3	للهيدروكربون C_{12}	355
للهيدروكربون C_6	5	للهيدروكربون C_{15}	4347
للهيدروكربون C_7	9	للهيدروكربون C_{18}	60523
للهيدروكربون C_8	18	للهيدروكربون C_{20}	366310
للهيدروكربون C_9	35	للهيدروكربون C_{25}	36797588

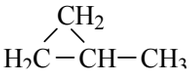
تتميز البرافينات عامة بشكليها المستقيم والمتفرع عن بقية الهيدروكربونات بأنها مركبات مستقرة كيميائيا ولا تتفاعل بسهولة مع بعضها البعض أو مع غيرها لكونها مشبعة، ولهذا لا يمكن فصلها عن بعضها أو عن المركبات الأخرى بالطرق الكيميائية ولكن يمكن فصلها عن بعضها وعن غيرها من المركبات بالطرق الطبيعية كالغليان أو التجمد أو البلورة نظرا لاختلاف درجة غليانها أو درجة تجمدها أو درجة تكثفها، أنظرالجدول 5.1.

3.2.1 النافثينات أو الهيدروكربونات الحلقية المشبعة (الصيغة العامة C_nH_{2n})

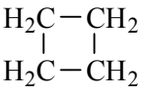
وتسمى أيضا بالسيكلانات أي الألكانات الحلقية

تعتبر النافثينات من المركبات أكثر انتشارا في النفوط الخام والمشتقات البترولية. وهي عبارة عن مركبات تحوي على ذرات الكربون مشبعة بذرات الهيدروجين ولكنها مقفولة في حلقة واحدة أو أكثر، وبدون روابط ثنائية أو ثلاثية. ويمكن أن تتضمن جزيئاتها بالإضافة إلى هذه الحلقات سلاسل مستقيمة أو متشعبة (أي متفوعة). وأول مركبات هذه المجموعة البروبان الحلقي أو سيكلوبروبان،ثم يليه ميثيل البروبان الحلقي أو ميثيل سيكلوبروبان والبوتان الحلقي أو سيكلوبوتان كما هو مبين في الأشكال التالية، وهي موجودة على شكل غاز في الأحوال العادية من الحرارة والضغط.

سيكلوبروبان
Cyclopropane



ميثيل سيكلوبروبان
MethylCyclopropane



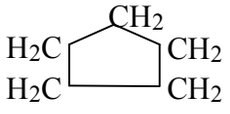
سيكلوبوتان
Cyclobutane

الجدول 5.1 بعض الخصائص الفيزيائية لمجموعة من البرافينات

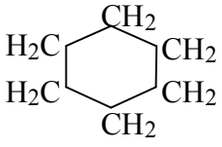
اسم المركب	الصيغة الإجمالية	الصيغة المنشورة *	الوزن الجزيئي M	درجة غليان t°C (1atm)	الكثافة d_4^{15} (سائل)
الميثان	CH_4	C	16.0	- 161.5	0.260
الإيثان	C_2H_6	C–C	30.1	- 88.6	0.377
البروبان	C_3H_8	C–C–C	44.1	- 42.1	0.508
إيزوبوتان	C_4H_{10}		58.1	- 11.7	0.563
البوتان	C_4H_{10}	C–C–C–C	58.1	- 0.5	0.585
البنتان العادي	C_5H_{12}	C–C–C–C–C	72.1	36.1	0.631
الهكسان العادي	C_6H_{14}	C–C–C–C–C–C	86.2	68.0	0.664
الهبتان العادي	C_7H_{16}	C–C–C–C–C–C–C	100.2	98.4	0.688

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

أما بقية الهيدروكربونات الحلقية فهي توجد على شكل سوائلوالمركبات التي تشارك بصورة رئيسية في تكرير النفط الخاموشتقاته هي أحادية الحلقة ذات العدد الكربوني خمسة أو ستة ذرات كربون وهي سيكلوبنتان C_5H_{10} والسيكلوهكسان C_6H_{12}.



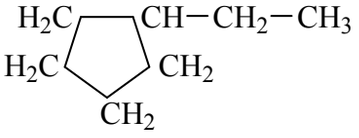
البنتان الحلقي أو سيكلوبنتان
Cyclopentane



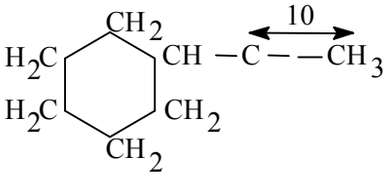
الهكسان الحلقي أو سيكلوهكسان
Cyclohexane

انطلاقا من هذين المركبين نجد مشتقات النافثينات إما :

- عن طريق استبدال ذرات الهيدروجين بسلسلة برافينية جانبية مستقيمة أو متفرعة تسمى مجموعة ألكيل.

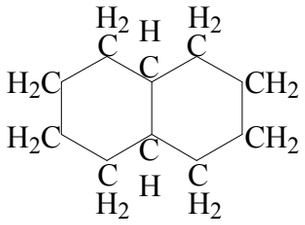


إيثيل سيكلوبنتان
Ethylcyclopentane



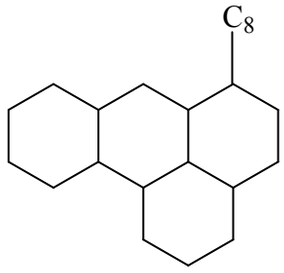
ديسيل سيكلوهكسان
Decylcyclohexane

• أو عن طريق إلصاق حلقات مشبعة مثل مركب الديكالين Decaline الذي يحتوي على حلقتين متلاصقتين حيث تصبح الصيغة العامة كالتالي: C_nH_{2n-2}.



ديكالين Decaline

• أو بوجود في نفس الوقت السلسلة المتفرعة مع إلصاق حلقات متعددة.



نافثين رباعي الحلقات في C_{25} $C_{25}H_{44}$

Naphtene tetracyclique at C_{25} $C_{25}H_{44}$

تتمتع النافثينات بدرجات حرارة عالية وكثافة مرتفعة مقارنة بمثيلاتها من الألكانات ذات نفس عدد ذرات الكربون وثباتها على البارد جيد ونسبة الهيدروجين ضعيفة جدا أي عدد ذرات الهيدروجين أقل مع نفس عدد ذرات الكربون.

وتتميز هذه المجموعة من المركبات بأنها ضعيفة في التفاعل مع بعضها أو مع غيرها من المركبات وذلك نظرا لأن ذرات الكربون بها مشبعة إلا أنه يسهل فصل ذرات الهيدروجين منها لتحول إلى مركبات حلقية غير مشبعة أي مواد عطرية والتي سنتناولها بالدرس فيما بعد، الجدول 6.1.

وقد يحتوي النفط الخام أيضا على مركبات ثنائية الحلقة أو ثلاثية الحلقة أو أكثر ولكن بنسب قليلة مقارنة بمركبات ذات الحلقة الواحدة، مثل مركب الديكالين Decaline الذي يحتوي على حلقتين متلاصقتين.

الجدول 6.1 الخصائص الفيزيائية لبعض الهيدروكربونات النافثينية

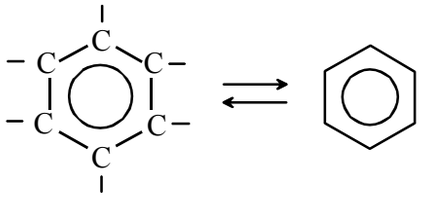
اسم المركب	الصيغة الإجمالية	الصيغة المنشورة*	الوزن الجزيئي M	درجة غليان t°C (1atm)	الكثافة d_4^{15} (سائل)
سيكلوبنتان	C_5H_{12}		70.1	49.3	0.750
ميثيل سيكلوبنتان	C_6H_{12}	C	84.2	71.8	0.753
سيكلوهكسان	C_6H_{12}		84.2	80.7	0.783
ميثيلسيكلوهكسان	C_7H_{14}	C	98.2	100.9	0.774

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

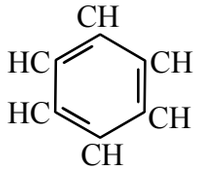
4.2.1 العطريات أو المواد الآروماتية (الصيغة العامة C_nH_{2n-6})

تعتبر العطريات أو ما يسمى بالهيدروكربونات الأروماتية المجموعة أو العائلة الثالثة الكبيرة التي توجد في النفط الخام بنسب متفاوتة حسب المناطق الموجود بها الزيت الخام. وسميت بالعطريات لأن أكثرها ذو رائحة متميزة وتتشكل من مركبات حلقية يحتوي الجزيء الواحد منها على حلقة سداسية واحدة أو أكثر. كل حلقة تحتوي على6 ذرات كربون متصلة ببعضها بروابط ثنائية وأحادية. والواقع أن هذه الروابط الستة كربون-كربون متكافئة ومتوسطة بين رابطة أحادية ورابطة ثنائية.

لذا يرمز الحلقة الأروماتية الأولى والمسماة بمركب البنزن أو سائل البنزول Benzol/Benzene، الذي يعتبر المركب الأول للسلسلة الأروماتية بالنموذج التالي المقترح من طرف كاكولي Kékulé.



ويرمز أحيانا له بالصورتين



بنزن أو بنزول
Benzene/ benzol

تعتبر هذه البنية الحلقية قوية جدا حيث تمتاز بثبات كيميائي كبير ومقاومة للتكسير في الظروف العادية.

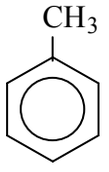
تمتاز الهيدروكربونات الأروماتية بكثافة عالية تفوق 0.870. ويعتبر البنزن الأكثر كثافة من مشتقاته التابعة له مباشرة التلوول، ومجموعة الزيلين و إيزوبروبيل بنزول(كومين). درجة حرارة الغليان البنزن أكثر من 80 °C.

أما بقية المشتقات فهي تفوق 100 °C، أنظر الجدول 7.1.

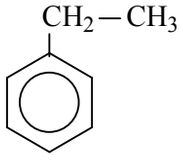
وانطلاقا من البنزن فإن مشتقات الهيدروكربونات الأروماتية يمكن الحصول عليها بطرق متعددة:

1- باستبدال مختلف ذرات الهيدروجين:

• إما عن طريق استبدال ذرة واحدة من الهيدروجين بمجموعة ألكيل المعروفة بـ حيث (R) - R الجذر الذي يساوي C_nH_{2n+1} لتعطي ما يسمى بألكيل آروماتي مثل التلوول/ التلوين Toluene /Toluol.

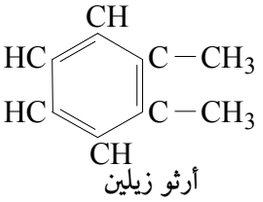


تولوول Toluol

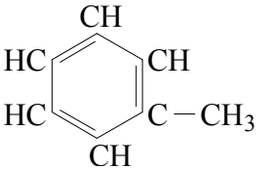


إيتيل بنزن Ethylbenzol

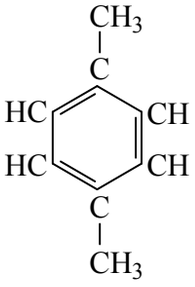
• أو استبدال ذرتين متجاورتين من الهيدروجين في الحلقة البنزولية مثل مجموعة الزيلين/ الزيلول Xylol /Xylene



أرثو زيلين
Ortho xylene

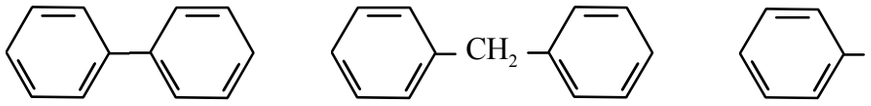


ميتا زيلين
Meta xylene



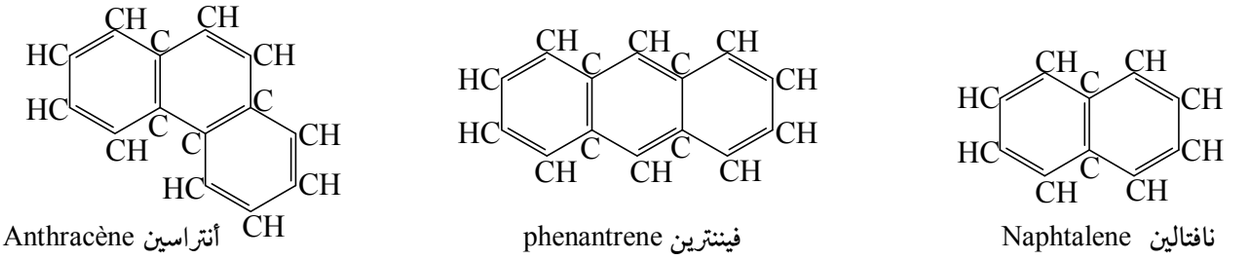
بارازيلين
Para xylene

2- أو عن طريق إدخال المجموعة المشتقة المسماة بمجموعة "فينيل" phenyl وهو جذر أحادي التكافؤ منحدر من البنزول - C_6H_5



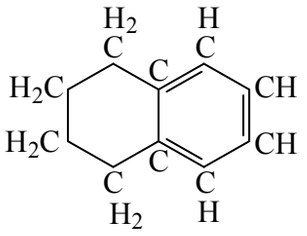
فينيل Phenyl ديفنيل ميتان diphenylmethane ديفينيل diphenyl

3- أو عن طريق إلصاق حلقات بنزولية لتشكيل مركبات آروماتية ذات حلقتين أو أكثر أو ما يسمى بمركبات آروماتية مكثفة متعددة الحلقات، مثال ذلك:



نافتالين Naphtalene فيننترين phenantrene أنتراسين Anthracène

4- أو بوضع حلقة نافثينية مكان ذرتين متجاورتين من الهيدروجين لتعطي هيدروكربون نافثيني- آروماتي مثل تترالين أو تتراهيدرونفتالين Tetralene or Tetrahydronaphtalene.



تترالين أو تتراهيدرونفتالين

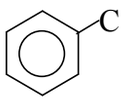
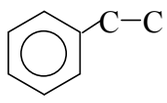
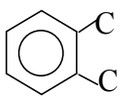
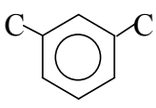
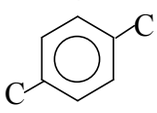
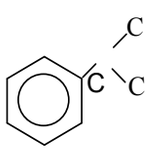
Tetralene or Tetrahydronaphtalene

هذا وتوجد مركبات متعددة ولكن بشكل ضعيف تدخل ضمن مواد الإحتراق للوقود تسمى بالهيدروكربونات الأروماتية متعددة النووي، Polynucler Aromatiques Hydrocrbons (PAH)، وتعتبر من المواد السامة (14).

وتتميز هذه المركبات العطرية بارتفاع درجة اشتعالها نسبيا عن المركبات الغير الحلقية مما يجعلها مرغوبة كإحدى مكونات وقود السيارات بسبب ارتفاع رقم أكتانها إلا أنها غير صالحة في بعض منتجات البترول مثل كروسين الإنارة ووقود النفاثات وزيت السولار (زيت الوقود) وذلك لاشتعالها بلهب كثير الدخان. ووفقا للتفسير الذي ذكرناه أنفا يمكن أن نقول أن النفط مكون أساسي من البرافينات أولا ثم النافثينات. أما العطريات فهي توجد في النفوط الخام بنسب ضعيفة لا تتعدى % 15 وفيحقول محددة، إلاأن حقول بورنيو وسوماطرة بإندونيسيا تمتاز بالطبيعة العطرية ونسبة العطريات تفوق أحيانا % 40. هذه النسبة العالية من الهيدروكربونات العطرية تعطي لهذه النفوط الخام قيمة تجارية هامة بسبب خاصية منع الفرقعة، والرقم الأوكتاني العالي الذي يمتاز بها الوقود المستخرج من هذه النفوط. الجدول 7.1 يبين بعض الخصائص الفيزيائية الهامة لبعض الهيدروكربونات الآروماتية.

وهي هيدروكابونات سريعة التفاعل من البرافينات أو النافثينات و تتحد بسهولة معه الهيدروجين، الكلور والبروم أو فيما بينها.

الجدول 7.1 بعض الخصائص الفيزيائية لبعض الهيدروكربونات الآروماتية

اسم المركب	الصيغة الإجمالية	الصيغة المنشورة*	الوزن الجزيئي M	درجة غليان t °C (1atm)	الكثافة d_4^{15} (سائل)
البنـزول	C_6H_6		78.1	80.1	0.884
التلوول	C_7H_8		92.1	110.6	0.871
أثيل بنزول	C_8H_{10}		106.2	136.2	0.867
أورثو زيلين	C_8H_{10}		106.2	144.4	0.884
ميتا زيلين	C_8H_{10}		106.2	139.1	0.868
بارا زيلين	C_8H_{10}		106.2	138.4	0.865
إيزوبروبيل بنزول (كومين)	C_9H_{12}			152.4	0.866

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

5.2.1 الأوليفينات أو الهيدروكربونات الأوليفينية ذات الرابطة الثنائية الواحدة (الصيغة العامة C_nH_{2n})

وتسمى أيضا **بالألكينات** وهـي عبـارة عـن مركبـات ذات سلاسـل مسـتقيمة أو متفرعـة متكونـة مـن ذرات الكربـون والهيـدروجين كالبرافينـات لكنهـا تختلـف عـن هـذه الأخـيرة أنهـا ينقصـها ذرتـان مـن الهيـدروجين عـن قريناتهـا مـن الهيدروكربونات المشبعة.

وبمـا أنها تشمل على رابطـة ثنائيـة واحدة Double bond فإنها تسـمى بمونوأوليفـين monoolefines أو أولـيفين أحاديـة الرابطة الثنائية. ووفق التسمية العالمية يستعمل لهذه الأخيرة لاحقة الاسـم SUFFIX يـن) في أخـر الكلمـة. وأول مركبـات هذه المجموعة هو غاز الإيثيلين أو الإيثين المتكون من ذرتين من الكربون متحدتين معا برابطة ثنائية ثم يليه غاز الـبروبيلين أو البروبين المتكون من ثلاث ذرات كربون ثم البوتيلين أو البوتين المتكون من أربع من ذرات كما هو مبين في الجدول 8.1.

أما بالنسبة لتسمية الهيدروكربونات العالية فانه يجب تحديد موقع الرابطة الثنائية مثلا:

$$C\overset{1}{=}C-C-C \qquad\qquad C-C\overset{2}{=}C-C$$

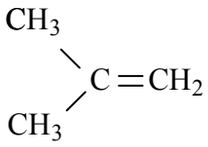
بوتين -1 بوتين-2

الجدول 8.1 التركيب الجزيئي و الكيماوي لبعض الأوليفينات

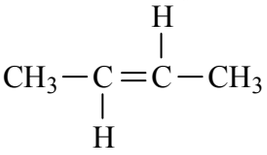
اسم الأوليفين	الصيغةالإجمالية	الصيغةالمنشورة*
الإيثيلين أو الإيثين	C_2H_4	$C=C$
البروبيلين أو البروبين	C_3H_6	$C-C=C$
البوتيلين أو البوتين	C_4H_8	$C-C-C=C$

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

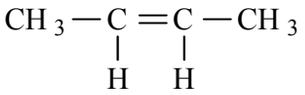
ونظرا لوجود الرابطة الثنائية فقد نجد بعض الأوليفينات في حالات معقدة نوعا ما تتمثل في إيزوميرات. فمثلا بالإضافة إلى وجود بوتين -1 وبوتين-2 هناك بعض الأيزوميرات وهي:



إيزوبوتين
isobutene



بوتين-2 ترانس
butene-2 trans



بوتين -2 زيس
butene - 2 cis

إن تسمية "cis" و"trans" تعني على التوالي أن ذرتي الهيدروجين يمكن أن توجدا معا في نفس الجهة أو هما متقابلتان عموديا بالنسبة للرابطة الثنائية ومن أنواعها السائلة المتطايرة البنتين Pentene C_5H_{10} والهكسين Hexene C_6H_{12} والهبتين Heptene C_7H_{14} والأوكتين Octene C_8H_{16}. وتتميز هذه المركبات بأنها مشبعة وقابلة للتفاعل الكيماوي مع بعضها لتكوين مركبات أكثر (بلمرة) أو مع غيرها من المركبات العضوية. كذلك من مميزاتها الخاصة أنها مرغوبة في تكوين وقود السيارات وذلك لارتفاع رقمها الأوكتاني نسبيا.

للإشارة، فإن الأوليفينات على حالتها الطبيعية لا توجد لا في النفط الخام ولا في الغازات الطبيعية ولا حتى في منتجات التقطير الأول، Straigh-Run وإن وجدت فهي بشكل قليل جدا. ولكن يمكن أن تتشكل في منتجات بعض إجراءات التحويل أثناء عمليات التكرير سواء كانت هذه إجراءات حرارية كإجراء التكسير بالبخار Steam cracking أو عن طريق الوسيط كإجراء التكسير بالوسيط Catalytic cracking أو غيرها.

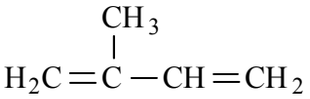
خصائص هذه الهيدروكربونات كالكثافة ودرجة حرارة الغليان (أنظر الجدول 9.1) تقترب كثيرا من مثيلاتها من البرافينات ذات نفس السلسلة الطويلة. غير أنها تختلف في بعض النقاط الهامة وبشكل خاص في خصائص مقاومتها للأكسدة التي هي ضعيفة جدا نظرا للتفاعل الكيميائي الآتي عن طريق الروابط الثنائية.

هذا وتعتبر الأوليفينات الأولية من C_2 إلى C_5 (الأثيلين، البروبيلين، ومجموعة البوتين والبنتين) كمواد أساسية في الصناعة البتروكيماوية.

1.5.2.1 الأوليفينات الثنائية (الصيغة العامة C_nH_{2n-2})

وهي عبارة عن مركبات، عدد الروابط الثنائية فيها يكون اثنين حيث يكون اسم المركب منتهيا بلاحقة الاسم (SUFFIX ديين) في أخر الكلمة، ويطلق على هذه المركبات بأولفيناتالثائية أو دي أولفين.ولا توجد في النفوط الخام وإن

وجدت فهي بشكل قليل جدا. غير أنه يمكن أن توجد في منتجات بعض إجراءات التحويل. نذكر على سبيل المثال لا الحصر المنومران التاليين واللذين يعتبران من المركبات الأساسية للبلمرة.



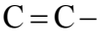
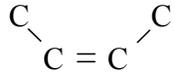
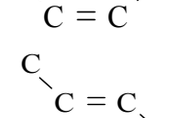
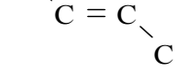
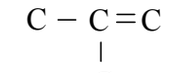
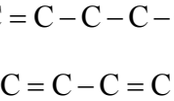
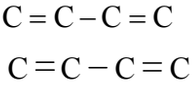
2 – ميثيل بوتا 3 ،-1 دين

إيزوبرين Isoprene

1- بوتا دين -1،3

Butadiene -1,3

الجدول 9.1 الخصائص الفيزيائية لبعض الهيدروكربونات الأوليفينيةالأحادية والثنائية الرابطة

اسم المركب	الصيغة الإجمالية	الصيغة المنشورة*	الوزن الجزيئي M	درجة غليان t°C (1atm)	الكثافة d_4^{15} (سائل)
الإيثيلين	C_2H_4		28.0	-103.7	
البروبيلين	C_3H_6		42.1	- 47.7	0.523
بوتين- 1	C_4H_8		56.1	- 6.3	0.601
بوتين- 2 زيس	C_4H_8		56.1	3.7	0.627
بوتين -2 ترانس	C_4H_8		56.1	0.8	0.610
إيزوبوتين	C_4H_8		56.1	-6.9	0.601
بنتين-1	C_5H_{10}		70.1	+30.0	0.646
بوتاديين-3،1	C_4H_6		54.1	- 4.4	0.627
إيزوبرين	C_5H_8		68.1	34.1	0.686
سكلوبنتديين	C_5H_6		66.0	40.0	

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

2.5.2.1 الأستيلينات (ذات الصيغة العامة C_nH_n)

هذه المجموعة تختلف عن المجموعتين السالفتين في أنها تحمل في إحدى روابطها بين ذرات الكربون رابطة ثلاثية. وتعرف وفق التسمية الرسمية ألسين (alcyne) باستعمال لاحقة الاسم أي نهايته(ً إين"yne") وباستخدام جميع القواعد العامة المستعملة في المجموعات السابقة. وأول هذه المجموعة وأهمها هو غاز الأستيلين ويكتب هكذا $HC \equiv CH$.

هناك تفريق في هذه المجموعة بين:

- الأستيلينات الحقيقية أو أحادية الاستبدال $R-C\equiv C-H$
- الأستيلينات ثنائية الاستبدال $R-C\equiv C-R$

وتعتبر من المركبات غير المرغوب فيها في المنتجات البترولية وذلك لسرعة تكوينها لكميات كبيرة من الاصماغ والمركبات الصلبة. وقد نجدها بكميات جد قليلة في غازات العادم.

3.1 مركبات كيميائية أخرى غيرالهيدروكربونية

وهي المركبات التي تدخل في جزيئاتها عناصر أخرى غير الكربون والهيدروجين ويدخل في هذه الفئة مركبات عضوية organic compounds وهي مركبات الكبريت ومركبات الأوكسجين ومركبات النيتروجين.ومركبات عضوية فلزية metal organic compounds تحتوي على معادن مثل النيكل والفاناديوم (15).

1.3.1 مركبات عضوية غير متجانسة الذرات

أ- مركبات الكبريت

الكبريت أحد العناصر غير المتجانسة المنتشرة بكثرة في النفوط الخام والمنتجات النفطية ومحتواه يكون من 0.1 إلى أكثر من % 8.0، وله علاقة مباشرة مع كثافة النفط وبالتالي مع نوعيته "من خفيف إلى متوسط إلى ثقيل" كما سنراه لاحقا أنظر الجدول 10.1(15).

إن نسبة الكبريت الموجود في النفط الخام تتغير كثيرا بتغير المناطق، فمثلا في بعض النفوط الأمريكية كنفط التكساس و النفوط الإندونيسية لا يوجد فيها الكبريت تماما، بينما في النفط الجزائري تصل نسبة الكبريت إلى حوالي % 0.25. أما في الشرق الأوسط فمحتوى الكبريت يصل إلى1 - % 2 أحيانا إلى 7- % 8 كحقل خيارة في العراق.

يوجد الكبريت عادة في الزيت الخام إما على شكل عنصر حر وهذا نادر جدا أو كما هو في أغلب الأحيان على شكل مركبات تركيزها يعتمد أساسا على طبيعة النفط ونطاق درجات حرارتها والطرائق المستخدمة في التكرير. وبصفة عامة تتوزع نسبة مركبات الكبريت على القطفات أثناء التقطير بصورة غير متجانسة بحيث تزداد نسبة وجودها مع ارتفاع درجة غليان القطفات وبالتالي فهي مركزة في القطفات الأكثر ثقلا. فمثلا نسبة الكبريت في بنزين عادي تكون ضعيفة (من 100 إلى 500 ppm)، بينما تصل أحيانا إلى % 4 في الفيول الثقيل أي (زيت الوقود).

عنصر الكبريت

الكبريت عنصر ثنائي التكافؤ (- S -) يرتبط مع الهيدروجين والكربون في 4 أنواع من المركبات الأساسية وهي:

1-كبريتيد (كبريتور) الهيدروجين Hydrogen sulphide (H_2S)

غاز كثير التطاير (نقطة غليانه °C 61.8-) يوجد تقريبا في أغلب القطفات البترولية الخفيفة وبعض **حقول** الغاز الطبيعي بنسب متغيرة % 3.0 حجما في حقل زكوم (أبوظبي) و 15- % 17 حجما في حقل اللاك Lacq الفرنسي.كذلك يعتبر حامضا ضعيفا ولكنه يسبب التآكل بقوة وبشكل خاص على البارد إذا كان ذائبا حيث يتحلل إلى حامض الكبريتيك. لذا تقوم المصافي عادة بإزالته من المنتجات البترولية في وحدات خاصة تسمى بوحدات إزالة الكبريت. وهو مادة سامة ذات رائحة خاصة، لذا يجب التعامل معه بحذر.

الجدول 10.1 خصائص قطفات 250 لبعض أنواع نفوط العالم (15)

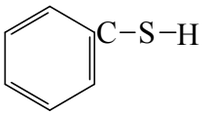
اسم النفط	الأصل	اللزوجة (mm^2/s)	أسفلتين % وزناً	O %وزناً	N %وزناً	S %وزناً	Ni (ppm)	V (ppm)
باتيرامان	تركيا	1 180	22.1	0.53	0.49	7.04	99	153
بوسكان	فنزويلا	595	14.1	0.79	0.74	5.46	125	1220
اللاك	فرنسا	81.7	13.2	0.57	0.42	4.94	19	29
شوفين	كندا	28	6.0	0.48	0.66	2.80	35	67
أنغيى	غابون	14.1	1.2	0.92	0.26	0.82	115	14
دوري	سوماطرا	51	0.7	0.65	0.47	< 0.10	39	1.5
إيجلي	الجزائر	5.3	0.1	0.73	0.34	< 0.10	1.5	2.3
حاسي مسعود	الجزائر	2.32	0.1	1.93	0.38	< 0.10	< 0.2	< 0.2

2- التييول أو المركبتانات Thiols or Mercaptans (R–SH)

تتكون المركبتانات من المجموعة الوظيفية (–SH) مرتبطة بسلسلة هيدروكربونية ممثلة في الحرف (R) لتصبح (R-SH).

وهي تشبه في تراكيبها المشتقات الكحولية (R–OH) غير أنها تمتاز بحموضة أكثر ورائحة كريهة. وهي موجـودة في أغلـب القطفات البترولية، لذلك يجب إزالتها. من هذه المركبات نذكر:

- **مثيل مركبتان** Methyl mercaptan (CH_3SH) غاز سريع التطاير(نقطة الغليان 6 °C) وذو رائحة كريهة.
- **إثيل مركبتان** Ethyl mercaptan (C_2H_5SH) سائل سريع التطاير (نقطة الغليان 35 °C) وذو رائحة كريهة كسابقه.**فينيل.**
- **فينيل مركبتان** Phenyl mercaptan (C_6H_5SH)

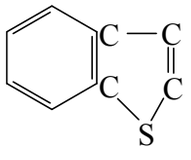


3- **مجموعة الكبريتيدات** Sulphides

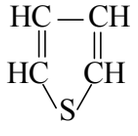
- **الكبريتيد** Sulphide R-S-R'
- **ثاني الكبريتيد** Di-Sulphides (R-S-S-R')
- **متعدد الكبريتيد** polysulphides (R-S-S- …S-R')

تعتبر هذه المركبات سوائل قليلة التطاير محايدة لذلك فهي قليلة الروائح وغير حمضية وبالتـالي فهـي غـير أكالـة إلى أنهـا غير مستقرة على الحار بحيث تنحل لتعطي مركبات من النوع السابق. وقد توجد في النفط الخام و المنتجات النفطية.

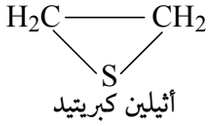
4- مجموعة الكبريتيدات الحلقيةأو التيول الحلقية Cyclic-Sulphides



بنـزتيوفين
Benzothiophene



تيوفين
Thiophene



أثيلين كبريتيد
Sulphide ethylene

هي الأخرى من المركبات المحايدة لها خواص تقترب من خواص الهيدروكربونات الأروماتية أي حلقات غير مشبعة وغير أكالة ولكنها ثابتة على الحار. لكن يجب إزالتها مثل بقية الهيدروكربونات الكبريتية، غير أن إزالتها ليس بالأمر الهين.

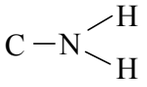
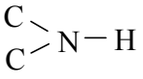
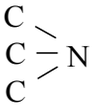
بالإضافة إلى ما سبق ذكره فقد يكون الكبريت في حالة الوجود الحر أي على شكل كبريت طبيعي حر غير متحد بمواد أخرى (Elemental Sulphur S) .

تعتبر مركبات الكبريت العضوية التي توجد في الزيت الخام أو في منتجاته أو في الغاز الطبيعي بنسب متفاوتة شوائب غير مرغوب فيها، إذ تلعب دورا هاما في تحديد القيمة التجارية للنفط ومنتجاته بسبب خصائصها الحمضية التي تؤدي إلى حدوث تآكل شديد في الأجزاء المعدنية أثناء عملية تقطير النفط الخام أو في ماكينات الاحتراق الداخلي عند استخدام منتجات النفط كوقود للسيارات بالإضافة إلى مشاركتها في تلوث البيئة حيث أن احتراقها يؤدي إلى تكوين أنهيدريد كبريتي (ثاني أكسيد الكبريت) (SO_2) ثم إلى أنهيدريد الكبريتيك (SO_3) ولا يقتصر ضررها عند هذا الحد فقط بل إنها توقف النشاط الفعال لبعض العوامل الحفازة المستخدمة في بعض عمليات التكرير. لذلك توجد حاليا عدة وحدات في مصافي التكرير الحديثة تعمل على إزالة هذه المواد الكبريتية الضارة.

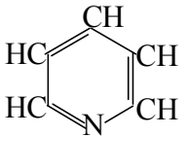
2.3.1 مركبات النيتروجين

وهي مجموعة مركبات عضوية تحتوي بالإضافة إلى ذرات الكربون والهيدروجين على ذرة من النيتروجين القاعدي (أي المرتبط بذرة أو أكثر من الهيدروجين) وقد يوجد النيتروجين في مركبات على شكل:

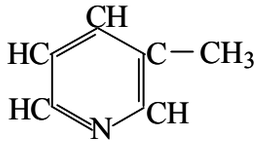
- **أمينات** Amines

أمين أولية		$R-NH_2$
أمين ثانوية		$(R)_2=NH$
أمين ثالثية		$(R)_3 \equiv N$

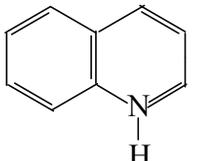
- **بيريدينات** pyridines بحيث توجد ذرة النيتروجين مباشرة مع ذرات الكربون ذات الحلقة السداسية كما هو الحال في مركب البيريدين (C_5H_5N) pyridine، أو في مشتقاته كما في الأمثلة التالية:



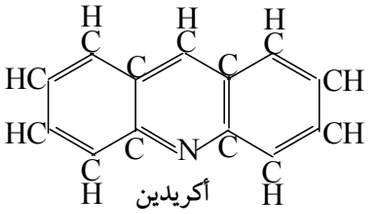
بيريدين
pyridine



مثيل بيريدين
methy l-2 pyridine



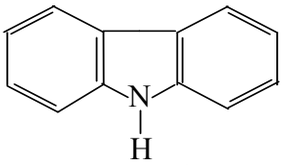
كينونيل
Quinoleine



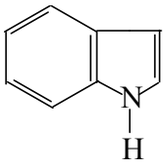
أكريدين
acridine

كذلك تعتبر مركبات النيتروجين بأنواعها المختلفة شوائب غير مرغوب بها في النفط ومنتجاته، إذ أنها تتسبب في وجود خاصية تسمى عدم ثبات لون المنتج النفطي نتيجة تأكسدها بعد تفاعلها البطيء مع الأوكسجين عند التخزين لفترة طويلة، وبذلك تشكل ما يسمى بالأصماغ مما يؤدي الي تدهور المنتج وعدم صلاحيته للاستخدام. غير أن هذه المركبات توجد بنسب ضعيفة لا تتعدى % 0.1 .

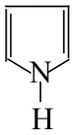
• **الكربازولات** carbazoles حيث توجد ذرة النيتروجين مع ذرات الكربون ذات الحلقة الخماسية متحدة مع واحد أو أكثر حلقات آرومانية كما في الأمثلة التالية.



كربازول أوبنـزوبايرول الثنائي
Carbazol or dibenzopyrrole



إيندول أو بنـزوبايرول
Indol or Benzopyrrole



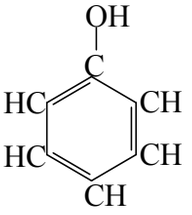
بايرول Pyrrole

وتزداد نسبة مركبات النيتروجين في القطفات البترولية كلما ارتفعت درجات غليان هذه الأخيرة وخاصة بدءا من 250°C وتتركز بصورة أساسية في المتبقي.

3.3.1 مركبات الأوكسجين

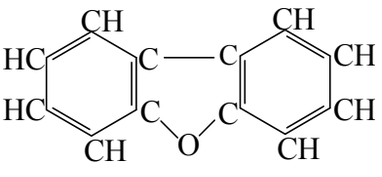
مع أن وجوده غير كثير مقارنة بالكبريت فإن الأوكسجين يلعب دورا لا يستهان به في الزيت الخام. فهو يعتبر المسؤول عن حمضية النفوط ومشتقاتها، وبالتالي خلق مشاكل أثناء عملية التصفية والتخزين. وقد يوجد الأوكسجين على شكل مركبات عضوية إما في الزيت الخام أو قد تتكون أثناء بعض عمليات التكرير بنسب ضئيلة لا تتجاوز % 1 على صورة أحماض نافتينية (أحماض عضوية) و فينولات. و هذه بعض مركبات الأوكسجين:

• **الفينولات** هي مركبات مكونة من وضع مجموعة هيدركسيل (OH) مكان ذرة الهيدروجين في الحلقة الأروماتية فيتكون ما يسمى بالفينولات الحلقية (ArylPhenols). أول هذه المجموعة هو:

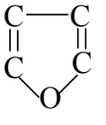


الفينول Phenol

• **مجموعة الفيوران** Furane C_4H_4O حيث يتكون هذا الأخير من حلقة واحدة بها رابطتين ثنائيتين والبنـزفيوران الذي يتكون من الفيوران أصلا مربوط بحلقة واحدة آروماتية أو أكثر مثال على ذلك:



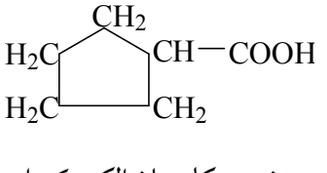
ديبنـزفيوران Dibenzofurane



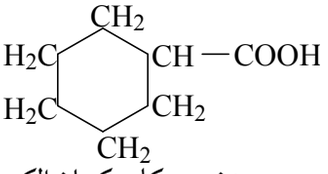
فيوران Furane

• **أحماض كربوكسيلية** R–COOH هي مركبات على شكل أحماض عضوية تحتوي في تركيبها الكيميائي على مجموعة الكربوكسيل R-COOH.

حيث: -R جذر ألكيلي أو حلقة آرومانية أو حلقة مشبعة (نافثينية). وهذا النوع الأخير هو الموجود بكثرة حيث تتحد مجموعة (الكربوكسيل COOH-) مع المركبات الحلقية المشبعة مثل سيكلوبنتان أو سيكلوهكسان وتسمى بالأحماض النافثينية. وتسمى أيضا بالأحماض النفطية لكونها موجودة في معظم النفوط الخام بنسب متفاوتة. وأول حمض نافثيني لهذه المجموعة هو حمض سيكلوبنتان الكربوكسيل ثم يليه حمض سيكلوهكسان الكربوكسيل.



حمض سيكلوبنتان الكربوكسيل
Carboxyl acid cyclopentane



حمض سيكلوهكسان الكربوكسيل
carboxyl acid cyclohexane

تعتبر مركبات الأوكسجين شوائب غير مرغوبة، إذ لها خواص تآكلية إضافة إلى كونها تؤدي إلى تغيير لون المنتجات ثم إلى تكوين نسب عالية من الاصماغ والرواسب أثناء فترة التخزين والنقل زيادة علي أثارها الحمضية. وتعتبر الأحماض النافثينية ولا سيما ذات الوزن الجزيئي المتوسط الأكثر ضررا تليها الفينولات الحلقية. لذلك يجب فصل هذه المركبات قبل القيام بعملية التكرير وذلك بغسل النفط بالمحاليل القلوية ثم معالجة هذه الأخيرة بحمض الكبريتيك ليتم الحصول بعد ذلك على الأحماض الحرة.

4.3.1 مركبات عضوية معدنية Organometallic compouds

علاوة على مركبات الكبريت والنيتروجين والأوكسجينالمذكورة أعلاه، توجد مركبات عضوية أخرى تحتوي على بعض المعادن وبشكل خاص الفناديوم (V)، النيكلNi) كذلك الحديد (Fe) والكالسيوم (Ca) والصوديوم (Na). أنظر الجدول 10.1 بنسب ليست بالقليلة تصل أحيانا في بعض الزيوت الخام والقطفات البترولية إلى أكثر من ألف جزء في المليون . هذه المركبات تظهر خاصة في القطفات الثقيلة داخل جزيئات كبيرة مبعثرة، فتتراكم لتشكل في الأخير مركبات تسمى الأسفلتين Asphaltene والمالثين Malthene. بعض هذه المركبات يكون على شكل أملاح لاعضوية في البترول الخام والبعض الأخر على شكل مركبات عضوية معدنية ذائبة أو غروية. وتعتبر هذه المركبات شوائب غير المرغوب فيها تماما في بعض عمليات التكرير مثل عمليات التكسير بالعوامل الحفازة أو عمليات الإصلاح بالعوامل الحفازة، وذلك نظرا لأثرها الضار على هذه العمليات نفسها.الجدول 10.1 يبين بعض خصائص نفوط العالم.

4.1 مركبات أخرى ذات الوزن الجزيئي العالي

توجد هذه المركبات عادة في القطفات الثقيلة جدا للنفوط الخام على شكل مركبات تعريفها الكيمبائي لا زال ضعيفا بحيث أي تحليل يصعب عليه تحديدها إذ تكون في حد ذاتها مزيجا من مركبات ذات أوزان جزيئيه كبيرة. غير أن التجزئة لهذه المركبات تتم حاليا ما يسمى بـــطريقة (سارا Satured Asphaltenes Resins Aromatics (SARA (انظر الشكل 2.1) والتي تعتمد أساسا على اختلاف الذوبان والاستقطاب لهذه المركبات على أساس ميلهم للتفاعل الكيماوي لمختلف

المذيبات العضوية، بحيث تستطيع فصل هذه القطفات الثقيلة إلى مجموعتين كبيرتين مختلفتين دون تحديد دقيق لبنيتهما وهى: الأسفلتين والملتين. الشكل رقم 2.1 يبين بشكل مختصر عملية فصل القطفات الثقيلة. عدة تقنيات تم توظيفها لهذا الغرض من طرف المخابر منها: كروماتوغرافيا للطور السائل، كروماتوغرافيا التحليلية أو كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

وتعتمد طريقة سارا على مرحلتين:

• المرحلة الأولى ترتكز على عزل المكونات الأكثر قطبيا وهي الأسفلتين Asphaltenes من خلال ترسيب مركبات غير قابلة للذوبان في هيدروكربون مشبع ذي الوزن الجزيئي المنخفض وهو الهبتان العادي وهو الأكثر شيوعا. أما الجزء غير القابل للذوبان هو ما يسمى بالماتين Maltenes.

• المرحلة الثانية تنطوي على فصل الماتين maltenes إلى ثلاث مجموعات وهي المشبعة والعطريات والراتنجات Satured Aromatics Resins.

1.4.1 الأسفلتين Asphaltenes

عبارة عن أجسام في شكل صفائح رقيقة آروماتية متعددة الحلقات سوداء اللون ذات لمعان تتميز ببنية مكثفة مربوطة بمجموعات وظيفية مشبعة، لها أوزان جزيئيه تتغير من 1000 إلى 000 100. نسبة وجودها في النفوط تختلف من خام لآخر كما هو واضح في الجدول 10.1. يحتوي الإسفلتين على عناصر غير متجانسة كالكبريت حيث محتواه يكون من0.1 إلى 7%، الأزوت يصل إلى % 1، الأكسجين من 0.5 إلى % 2، ويحتوي الإسفلتين كذلك على معادن كالنيكل ذات محتوى يصل إلى 125 ppm والفناديوم إلى حوالي 1220 ppm أنظر الجدول 10.1.

من خصائص الأسفلتين أنه لا يذوب في البرافينات كالبنتان العادي أو الهكسان الاعادي ولكنه يذوب في الهيدروكربونات الآروماتية النقية مثل البنزول والتلوول. لذا في المخبر يستحصل على الأسفلتين Asphaltenes عن طريق ترسبه بمادة الهبتان العادي، أما الجزء المذاب في هذه العملية يسمى الملتين Malthenes. الشكل2.1 يبين طريقة الوصول إلى هذه المركبات (15).

الأسفلتين لا تمثل فقط القطفة الأقل تطايرا في الخام ولكن تعتبر السبب الرئيسي لكثير من المشاكل وفي كل مراحل الصناعة النفطية بدءاً بعملية الإنتاج في الحقل إلى التكرير مرورا بعملية النقل. نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر اندماج الجسيمات المستعلقة للأسفلتين أثناء عملية الإنتاج التي تتشكل في أخر المطاف إلى ترسبات في البئر مسددا بذلك شبكة الأنابيب وبالتالي توقف كامل في الإنتاج. كذلك وبما أن الأسفلتين أجسام صلبة فإنها تشترك بجزء كبير في رفع لزوجة وكثافة النفوط الخام الثقيلة.

أيضاً وجود عناصر كالكبريت والأكسجين والنيتروجين في الأسفلتين تخلق مشاكل أثناء عملية التكرير كمشاكل التلوث وتسمم الوسطاء بالإضافة إلى مشاكل التآكل.

هذه المشاكل المذكورة باختصار جعلت الصناعة النفطية تبحث عن وسائل للخروج منها بالتخلص من هذه الأجسام بالكامل و تحويلها إلى منتجات خفيفة قد توجد لها استعمالات.

صناعيا تتم ما يسمى بعملية استخراج الأسفلتين على شكل أسفلت من الزيت الخام عن طريق استخدام البرافينات الخفيفة مثل البروبان والبيوتان. الشيء الإيجابي في استخدام البرافين الخفيف يكمن في أنه لو استعملت البرافينات ذات الأوزان الجزيئية

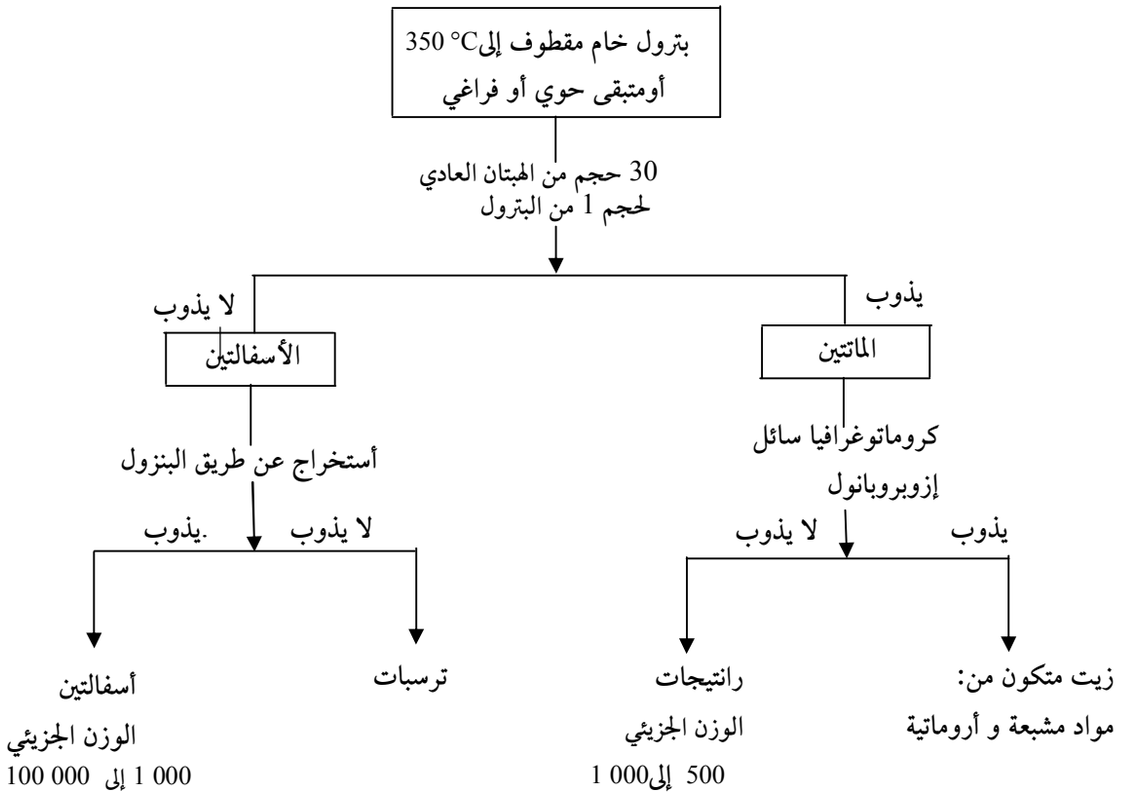
الكبيرة، فإنها تترسب هي الأخرى بالإضافة إلى ترسيب المواد الأسفلتية حيث تنخفض الطبيعة الآروماتية للأسفلتيين. الجزء المترسب من هذه العملية يسمى بالأسفلت، أما الزيت المنزوع من القطفة الأسفلتية يسمى بزيت منزوع الأسفلت De Asphalted Oil (DAO) أو براستوك Bright stock.

لقد كانت الطبيعة الجزيئية للأسفلتين محل عديد من البحوث. ولكن لم تصل هذه البحوث لحد الآن تحديد البنية الحقيقية للأسفلتين،لأنه وببساطة توجد الآلاف من ضروب الجزيئات التابعة لها. لا يوجد ما يسمى بجزئ الأسفلتين و لكن جزيئات في شكل مركبات الأسفلتين تتكون من نواة أروماتية ونافثينية عديدة مكثفة بها أيضا مجموعات قطبية وسلاسل أليفاتية متشعبة.

2.4.1 المالتيـن Maltenes

المالتين هي مجموعة كما سبق ذكرها تتكون من ثلاث مجموعات هيدروكربونية: المشبعة والعطرية والراتنجات.

أ- الهيدروكربونات المشبعة أوالأليفاتية هي عبارة عن هيدروكربونات غير قطبية تتكون أساسا من جزيئات برافينية في سلسلة مستقيمة أو متفرعة والتي قد تحتوي أيضا على حلقات نافثينية (cycloalkanes) or naphthenes.هذه الأخيرة يمكن أن تحتوي على واحد أو أكثر حلقات ذات السلاسل الألكيلة الجانبية.



ألشكل 2.1 طريقة فصل البترول الخام أومتبقى جوي أو متبقى فراغي.

المصدر: J-P. Wauquier, Pétrole , produits pétroliers

ب- العطريات: العطريات هي مركبات حلقية غير مشبعة تحتوي على سلاسل ألكيلية وحتى حلقات نافثينية cycloalkanes. غالبا ما تصنف على أنها عطريات أحادية، ثنائية وثلاثية استنادا إلى عدد الحلقات العطرية الموجودة في

الجزيء.حصولها على أكبر قيمة قطبية مما هو موجود لدى النافثينات والبارافينات، العطريات ذات الأوزان الجزيئية العالية يمكن وجودها في قطفة الراتنج وأيضا في قطفة الأسفلتين.

ج- الراتنجات

أما الراتنجات فهي مواد يستحصل عليها من الملتينات عن طريق الكروماتوغرافيا - سائل بعد فصلها عن الأسفلتين. وهي بحكم التعريف للذوبان فهي تذوب في الألكانات الخفيفة، مثل البنتان والهيبتان، ولكن غير قابلة للذوبان في البروبان. ومن مهامها الرئيسية توزيع جزيئات الأسفلتين والحفاظ على تشتيتها.

تتميز الراتنجات عادة بالطابع الآروماتي الواضح و غالبا ما تحتوي على عناصر غير متجانسة الذرات heteroatoms مثل النيتروجين (N) والأكسجين(O)حيث يمكن أن تصل محتوياتها من % 0.8 إلى % 1. أما محتوى الكبريت (S) فقد يختلف بين 3 و % 8 و قد تشمل أحيانا على النيكل (Ni) و الفناديوم (V). أما الوزن الجزيئي فقد يتغير من 500 إلى 1000.

ومن خلال تعريفها كمجموعة قابلة للذوبان فقد يبدو أنها تتداخل مع كل من المواد الأروماتية والأسفلتين.إلا أن هناك بعض السمات العامة قد تم تحديدها. من ذلك أن نسبة C/H تساوي (1.2-17) أكبر من الأسفلتين (0.9-1.2). هذا ولديها هياكل جزيئية مماثلة للهياكل الأسفلتية لكن مع انخفاض الوزن الجزيئي لأقل من 1000.

الفصل الثاني

تصنيف النفط الخام

تختلف النفوط الخام من منطقة لأخرى ومن حقل لآخر اختلافا واسعا من حيث اللون والمواصفات، إذ يتفاوت لونها من بني مائل إلى الاخضرار إلى سوائل سوداء عالية اللزوجة أو مركبات شبه صلبة، إلا أنها كلها تتشكل من الهيدروكربونات. ولكن هذا الاختلاف يعتمد بالأساس على هيمنة نوع من أنواع الهيدروكربونات السابقة الذكر والتي يتكون منها النفط الخام.

ولهذا فان تصنيف النفوط الخام وتحديد نوع البترول له أهمية بالغة، إذ بموجبه يتحدد اتجاه عمليات التكرير ومواصفات المنتجات البترولية. غير أن طرق التكرير الحديثة تحقق الآن درجة عالية من المرونة من تكرير أنواع مختلفة من الزيوت لإنتاج أي نوع مطلوب من المنتجات وحسب المواصفات المنشودة.

وانطلاقا من هذا، تصنف النفوط الخام إما وفق الطبيعة الكيميائية أي وفق المكونات الهيدروكربونية أو بالاستناد إلى بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية كالكثافة أو وفقا لنسبة الكبريت التي تحتوي عليه أو بالاعتماد على ما يسمى بـ"عامل التخصيص أو التمييز" للزيت الخام Characterization factor (16).

وعلى هذا كان التصنيف الأول يعتمد على ثلاث طرق رئيسية وهي:

1.2 الطريقة الصناعية

وتتعلق بالوزن النوعي و درجة الكثافة الأمريكية API° ، حيث يُصنف النفط الخام إلى خفيف، متوسط وثقيل وهو المقياس المستخدم عالمياً في تحديد جودة البترول الخام وبالتالي فهو ينعكس على سعره التجاري.

يصنف النفط الخام إذا كانت كثافته:

$d_{15}^{15} < 0.828$ زيت خفيف.

$0.828 < d_{15}^{15} < 0.884$ زيت متوسط.

$d_{15}^{15} > 0.884$ زيت ثقيل.

كما يصنف الزيت الخام وفق الكثافته الأمريكية API°:

من 45 - 40 درجة : زيت خفيف.

من 25 - 39 درجة : زيت متوسط.

من 24 - 10 درجات : زيت ثقيل.

من خلال هذا التصنيف وكقاعدة عامة فإن البترول الخام الخفيف يحتوي على كمية هامة من القطفات الخفيفة من البرافينات، قليل من الكبريت والأصماغ. أما البنزين المحصل عليه من هذا النفط فإن عدد أوكتانه ضعيف. أما بالنسبة لزيوت التزييت فإن مردودها سيكون قليلا، إلا أنها ستكون من النوع الجيد.

2.2 الطريقة الكيماوية

ويقصد بهذا التصنيف النفوط الخام المشكلة وفقا للمجموعات الهيدروكربونية المذكورة آنفا. وهو النظام الشائع في تصنيف زيوت الخام علميا وهي تنقسم إلى ثلاث فئات أساسية:

1- زيوت برافينية: مثل زيت بنسلفانيا، وهي التي تسود فيه نسبة كبيرة من الهيدروكربونات البرافينية تزيد على % 50 وهي خالية أو تكاد من المواد الأسفلتينية.

2- زيوت نافثينية: وهي التي تحتوي على نسبة كبيرة من الهيدروكربونات النافتينية.

3- زيوت أسفلتية: وهي التي تحتوي على نسبة كبيرة من الهيدروكربونات العطرية (الآروماتية) أغلبها من المركبات المتعددة الحلقات مربوطة بسلاسل جانبية من البرافينات، وتتميز بوزن نوعي عال ومحتوى كبريت عال أيضا.

ويعتبر هذا التصنيف الكيميائي للنفط الخام تصنيفا نسبيا إذ أن توزيع المركبات الهيدروكاربونية ونسبها في المنتجات النفطية يختلف من الخفيفة إلى المتوسطة إلى الثقيلة. لذلك يكون التصنيف للزيوت الخام حسب هذه الطريقة على الوجه التالي:

- زيوت برافينية/ برافينية: أي أن كلاً من منتجاتها الخفيفة، المتوسطة والثقيلة تتألف من البرافينات.
- زيوت برافينية/ نافثينية: أي أن منتجاتها الخفيفة برافينية والمنتجات المتوسطة والثقيلة أكثرها نافثينية.
- زيوت نافثينية/ برافينية: أي أن منتجاتها الخفيفة نافثينية والمنتجات المتوسطة والثقيلة برافينية (أي شمعية).
- زيوت نافثينية/ نافثينية: أي أن كلاً من منتجاتها الخفيفة، المتوسطة والثقيلة أغلبها نافثينية.

3.2 الطريقة التكنولوجية

وتعتبر شاملة حيث توفر لمهندسي المصافي معلومات هامة حول طبيعة النفط الخام ونمط تكريره ومعالجته في المصافي. وهذه بعض خصائصها المهمة.

أ – المحتوى الكبريتي: ويصنف النفط الخام إلى:

1- خام ذات محتوى كبريت منخفض، إذا كانت نسبة الكبريت فيه لا تزيد عن % 0.6 وزناً (خام جزائري، خام ليبي...) .

2- خام ذات محتوى كبريت متوسط، الذي يحتوي على نسبة من الكبريت تتراوح بين 0.6 إلى % 2 وزناً (عربي خفيف...).

3- خام ذات محتوى كبريت مرتفع، الذي يحتوي على أكثر % 2 وزناً (خام فينيزويلي، عربي ثقيل...).

وجود الكبريت في الزيت الخام يؤثر تأثيرا سلبا على نوعية وجودة مشتقاته من الناحية التجارية وكذلك على عملية التكرير. و فيما يلي بعض الزيوت الخام مصنفة وفقا لطريقتي التكوين الكيماوي والكثافة ونسبة الكبريت الجدول 1.2.

ب- المحتوى البرافيني: وينقسم الزيت الخام إلى ثلاثة أقسام.

1- خام برافيني منخفض، إذا كانت نسبة البرافين فيه أقل من % 1.5 .

2- خام برافيني متوسط، إذا كانت نسبة البرافين تتراوح بين 1.5- 6% .

3- خام برافيني مرتفع، إذا كان المحتوى البرافيني يزيد على % 6 .

الجدول 1.2 بعض الزيوت الخام مصنفة وفقا للتكوين الكيماوي والكثافة ونسبة الكبريت فيها

المنطقة التي ينتمي إليها النفط الخام	التصنيف وفقا للتكوين الكيميائي	التصنيف وفقا لدرجة الكثافة API°	% نسبة الكبريت
زيت خام أمريكى (بنسلفانيا)	برافينى/ برافينى	32.5	0.30
زيت خام أمريكى (تكساس)	برافينى/ نافثينى	28.5	0.37
زيت خام مكسيكى	نافتينى/ نافثينى	14.0	4.30
زيت عربى خفيف	برافينى/ نافثينى	34.5	1.70
زيت كويتى	برافينى/ نافثينى	31.5	2.60
الزيت الفنزويلى الثقيل (تيانا جوانا)	نافتينى/ اسفلتى	24.0	5.46
الزيت الخام الجزائري	برافينى/ برافينى	45.0	0.13
الزيت الليبي (سيدر)	برافينى/ برافينى	37.0	0.47

ج- المحتوى من المنتجات المقطرة بدءا من نقطة الغليان الإبتدائية إلى 350 °C .

حسب هذا المحتوى يصنف البترول إلى ثلاثة أقسام أيضا.

1- بترول ذو محتوى عال إذا كانت نسبة المنتجات المقطرة ≤ 45 % .

2- بترول ذو محتوى متوسط إذا كانت نسبة المنتجات المقطرة تتراوح بين 30-45 % .

3- بترول ذو محتوى منخفض إذا كانت نسبة المنتجات المقطرة ≥ 30 % .

د- المحتوى من زيوت التزييت الأساس: حسب هذا المحتوى يقسم النفط وفق نسبة زيوت الأساس بالنسبة للنفط الخام وكذلك تبعا لمعامل اللزوجة (VI).

1- الفئة الأولى M1 إذا كان محتوى زيوت الأساس في النفط الخام يتراوح بين 15 - 25 % ومعامل اللزوجة VI ≥ 85 .

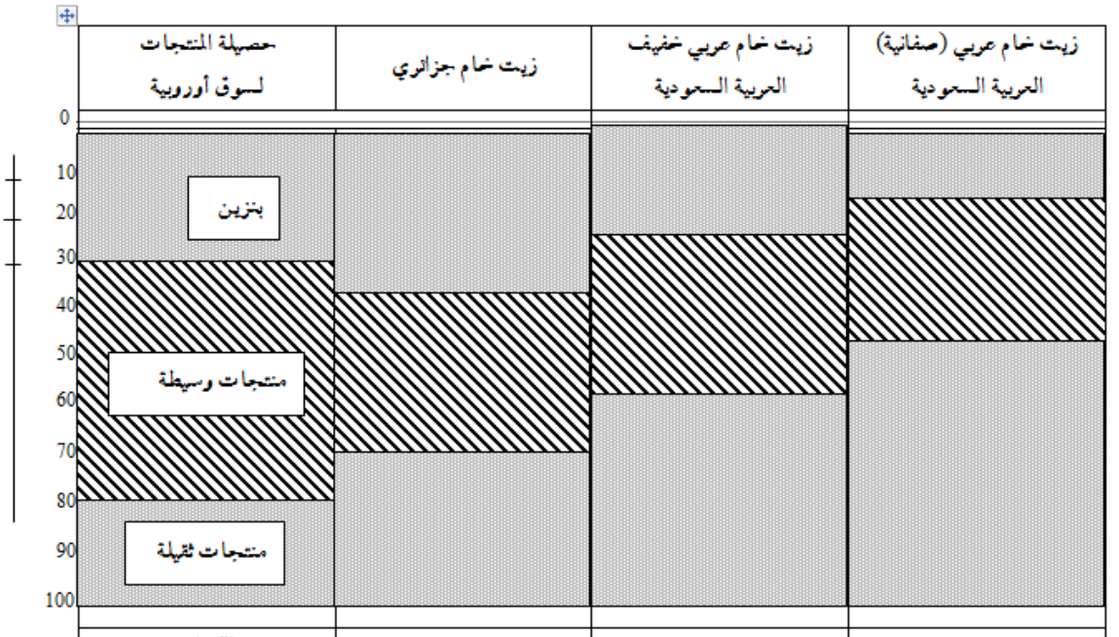
2- الفئة الثانية M2 إذا كان محتوى زيوت الأساس في النفط الخام أقل من 15 % ومعامل اللزوجة VI يقع بين 40 - 85 % .

كذلك يجب القول في هذا الصدد أن الكثافة هي التي تحدد بصفة عامة مردود المنتجات البترولية من بنزين ومواد وسطية وثقيلة. وهذا المردود قد يختلف وفق الكثافة من جهة وحسب طلب السوق من جهة أخرى. هذه بعض الأمثلة لمردودات المنتجات البترولية لخامات مختلفة موضحة في الجدول 2.2.

للتذكير سعر البرميل يعبر عنه في أغلب الأحيان بالدولار الأمريكي (برميل واحد يساوي 159 لتر) للزيت الخام ويتعلق هذا الأخيربعاملين أساسيين وهما:

- الكثافة أو درجة (API°).
- محتوى الكبريت الموجود في الزيت الخام.

الجدول 2.2 حصيلة المنتجات البترولية لبعض النفوط



الكثافة	0,806	0,855	0,893
°API	44	34	27
المحتوى الكبريتي % وزناً	0,2	1,7	2,8

المصدر: IFP, Formation et Industrie (training), 2003

4.2 عامل التمييز أو التخصيص (Kuop) (16)

كما سبق ذكره هناك تصنيف علمي أخر أكثر استعمالاً وانتشارا وهو ما يسمى بعامل التمييز أو التخصيص. ويرجع الفضل في إنشائه إلى مهندسين من شركة "UOP" Universel Oil Products الأمريكية وهم نلسن، واتسن وموروفى Nelson,Watson and Murphy معتمدين في ذلك على ربط عاملين اثنين من معطيات الهيدروكربونيات الصرفة، هما الكثافة ونقطة الغليان. ويقوم هذا الربط على أن كثافة الهيدروكربونات مرتبطة مباشرة بنسبة الهيدروجين إلى الكربون H/C أي الطابع الكيميائي وأن نقاط غليانها هي أيضا مرتبطة بعدد ذرات الكربون.

وانطلاقا من هذا المفهوم تم وضع مخطط بياني، الشكل 1.2 (17) يحمل في الإحداثي السيني (الأفقي) درجة حرارة الغليان وفي الإحداثي الرأسي (العمودي) بدءا من فوق إلى أسفل في اتجاه متزايد الكثافة عند درجة الحرارة 15 °C وفي اتجاه معاكس أي من تحت إلى فوق الكثافة بدرجة °API بحيث تتوزع فيه بشكل منظم ما يقارب 110 مركب هيدروكربوني على شكل منحنيات تبعا للعائلة التي ينتمي إليها الهيدروكربون.

ونلاحظ من خلال هذا المخطط أن كل الهيدروكربونات من عائلة واحدة تتوزع حسب منحنيات خاصة، أي أن البرافينات والايزوميرات في منحنى، والأوليفينات في منحنى أخر، وكذلك النافثينات الصرفة والعطريات الصرفة كل منهما في منحنى. الهيدروكربونات المختلطة التي تحتوي على حلقة مستبدلة بسلسلة برافينية توجد في منحنيات متوسطة. بالنسبة للهيدروكربونات البرافينية العادية ذات السلسلة الطويلة أي ذات الوزن الجزيئي العالي والهيدروكربونات ذات الحلقات المستبدلة بسلاسل برافينية طويلة فإن الكثافة تميل إلى قيمة تقاربية وهي d = 0.856. والواقع أن هذه القيمة المحددة

تتطابق مع كثافة المجموعة $(CH_2)_n$ التي تتدخل في مرات عديدة في الهيدروكربونات البرافينية الكبيرة ذات الصيغة التالية $CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_3$.

وعلى هذا الأساس يمكن معرفة الطبيعة الكيميائية لأي هيدروكربون واستنادا إلى هذا المخطط فان عامل التمييز Kuop يكون كالتالي:

البرافينات الصافية العادية $K = 13$.

البرافينات الصافية المتشعبة (الايزوميرات) $12 < K < 13$.

النافثينات الصافية $K = 11$.

العطريات الصافية $K = 10$.

من ناحية أخرى ولتسهيل فهم هذا المخطط، نلسن، واتسن ومورفى Nelson,Watson and Murphy (16) وضعوا هذه المنحنيات للهيدروكربونات الصرفة على شكل علاقة رياضية بسيطة تجمع بين **درجة** غليان الهيدروكربونات وكثافتها:

واقترحوا الصيغة التالية

$$K_{uop} = \frac{1.216\ \sqrt[3]{T°K}}{d_{15}^{15}}$$

أو

$$K_{uop} = \frac{\sqrt[3]{T°R}}{spgr\ {}^{60}\!/_{60}}$$

حيث: T °R- معدل درجة حرارة الغليان بدرجات رانكين Rankin أي (°F + 460).

T °K – معدل درجة حرارة الغليان بدرجات كلفين Kelvin أي (°C + 273).

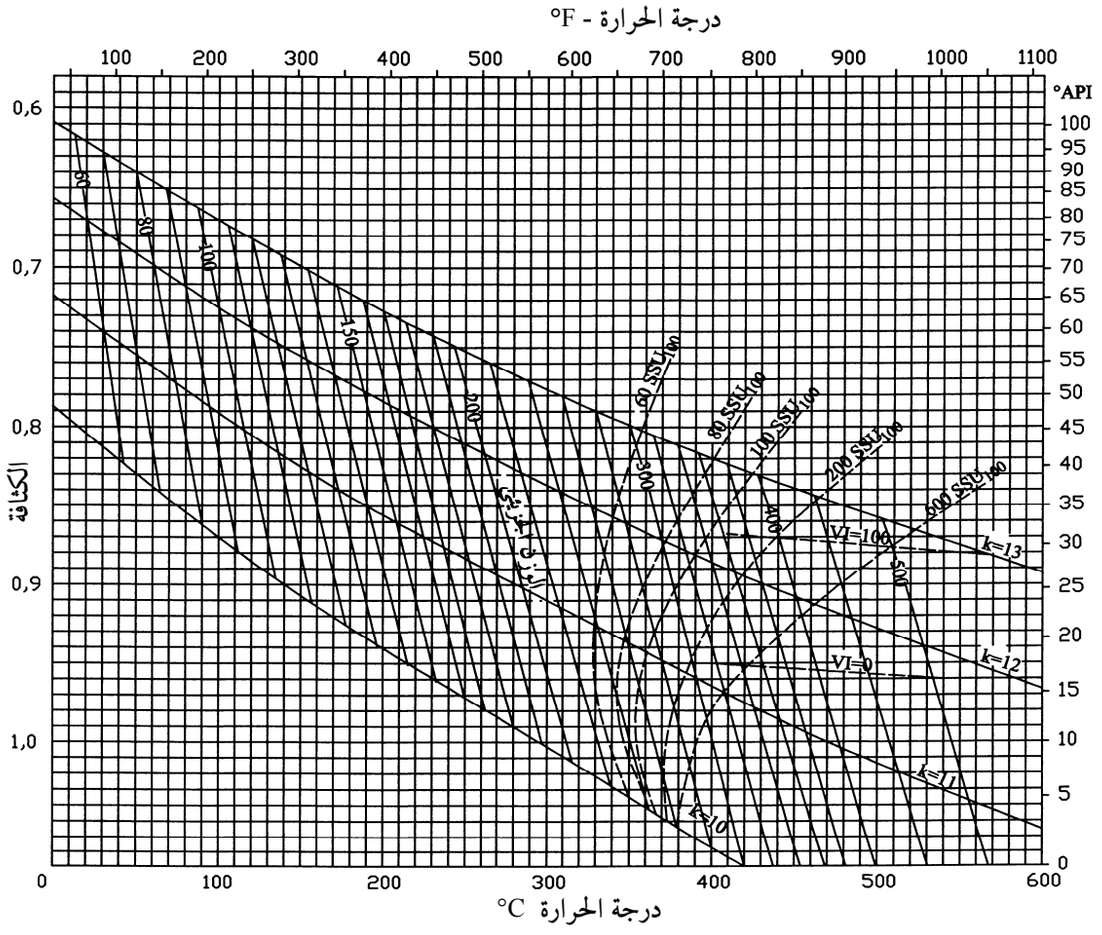
d_{15}^{15} – الوزن النوعي عند درجة حرارة 15 °C.

sp gr ${}^{60}\!/_{60°}$ – الوزن النوعي عند درجة حرارة 60 °F.

ومن جهة أخرى فقد تم إكمال هذا المخطط السالف الذكر برسم بعض الخصائص الفيزيائية الكيميائية على شكل منحنيات توزعت عليها نقاط للهيدروكربونات ذات نفس الخواص. وهكذا وبهذه الطريقة تم الحصول على شبكة من منحنيات متوازية تقريبا، تمثل بعض هذه الخواص كالوزن الجزيئي، العدد الأوكتاني، العدد السيتاني، اللزوجة، عامل اللزوجة ...الخ.

طبعا لقد أنجز هذا المخطط عن طريق استخدام مجموعة لابأس بها من الهيدروكربونات النقية البحتة. ولكن في الحقيقة نحن نتعامل عمليا مع نفوط خام أو قطفات نفطية والتي هي في الواقع تمثل مخالط معقدة تتركب من هيدروكربونات نقية تتمتع بدورها بخصائص فيزيائية كيميائية يمكن أن تحدد كمتوسط معدلات (Mean Average) لهذه الخصائص ولكل مركب هيدروكربوني نقي. لذا في العمليات الحسابية يمكن التعامل مع هذه المخالط على أساس هيدروكربونات صورية تتمتع بخصائص هذه الهيدروكربونات.

لقد أصبح استخدام هذا العامل أكثر انتشارا ليس فقط في معرفة الصيغة الكيميائية للنفط الخام والقطفة البترولية ولكن أيضا في معرفة بعض الخصائص المهمة التي قد يصعب الحصول عليها في المختبر لسبب أو آخر إذا كانت لدينا قيمتا الكثافة ودرجة الحرارة.



الشكل 1.2 مخطط عامل التمييز Kuop (منحنيات بعض الخواص).

الفصل الثالث

الخواص الفيزيائية والكيماوية

للنفط الخام والقطفات النفطية

دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنفوط الخام أو القطفات البترولية تختلف تماما عن دراسة خصائص جسم نقي أو خليط مركب من هيدروكربونات نقية. والقطفة البترولية، كما سبق ذكرها، عبارة عن مزيج معقد يتكون من مركبات هيدركربونية يشترك كل واحد منها من خلال طبيعته الكيميائية وتركيزه في القيمة الفيزيائية الإجمالية.

بالنسبة للأجسام النقية، فإن أغلبية الخصائص الفيزيائية والكيميائية معروفة ويمكن إيجادها بسهولة في المراجع المتخصصة. أما بالنسبة لمخالط مشكلة من هيدروكربونات نقية فإنه يكفي معرفة قوانين الجمع لمختلف الخصائص لكل هيدروكربون موجود في المخلوط.

أما إذا تعلق الأمر بالقطفة البترولية، فإن المسألة تصبح نوعا ما معقدة. وفي هذه الحالة لايمكن معرفة لا الطبيعة الكيميائية ولا التركيبة ولا عدد الهيدركربونات المكونة لهذه القطفة، لذلك يلجأ في أغلب الأحيان إلى استخدام مخططات مثل مخطط عامل التمييز Kuop أو صيغ أخرى.

وعلى هذا الأساس، فإذا كانت بعض الخواص كالكثافة، الوزن الجزيئي، القدرة الحرارية والمحتوى الحراري تتبع قواعد الجمع، فهي تستنبط حسب صيغ رياضية بسيطة توافق عادة قانونا ترموديناميكيا، فإنه على عكس ذلك، هناك خواص أخرى كاللزوجة، العدد الأوكتاني، نقطة التجمد، ضغط البخار بطريقة "ريد" تستند على صيغ تجريبية والتي هي في الواقع عبارة عن نتائج محصلة من عدة تجارب واختبارات.

1.3 درجة الغليان

1.1.3 درجة غليان جسم صافي

من المعروف أنه عند ضغط P معين فإن درجة حرارة غليان T لجسم ما نقي تكون ثابتة وقد تتغير هذه الدرجة الحرارية عند ما يتغير الضغط. فمثلا درجة حرارة غليان البنزول تكون 80 °C عند ضغط 1 atm، أما إذا تغير الضغط فقد تتغير بدورها درجة حرارة غليان البنزول وفق تغير الضغط.

2.1.3 درجة غليان مخلوط مكون من أجسام نقية

أما في حالة مخلوط سائل مكون من عدة مركبات، فان المشكل يزداد تعقيدا بحيث عند عملية التقطير إن كان التقطير قياسيا ASTM أو كان بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP فإن تحويل المخلوط السائل من حالة سائل إلى حالة بخار يجري في نطاق غليان واسع تبعا لتعدد المركبات واختلاف درجات غليان هذه الأخيرة.

نتائج هذا التحويل تترجم عادة برسم منحنى تقطير يجمع بين درجات الغليان والنسب المؤوية الحجمية (t_v) أوالنسب المؤوية الوزنية (t_w) أو النسب المؤوية الجزئية (t_m) (17). غير أنه وفي هذه الحالة فإنه يجب علينا تعيين معدل درجة الغليان لهذا المزيج الذي من المفروض أنه يكون موافقا نقطة % 50 مقطر من المخلوط. لكن في الواقع أي معدل من الحالات

الثلاث السالفة الذكر لا يمثل معدل درجة حرارة الغليان الحقيقية. لذا، وللقطفات البترولية، جاء مفهوم ما يسمى بمتوسط معدل درجة الغليان (t_{mav}) Mean Average Temperature الذي يسمح بإيجاد بقية الخصائص للخليط وبشكل خاص الوزن الجزيئي. هذا الأخير له علاقة مباشرة مع بقية درجات الحرارة المتوسطة السالف الذكر. لذلك تم تعيينه عن طريق المعدل الحجمي لنقطة الغليان (t_v) (18) وكذلك ما يسمى بدرجة الميل أو الانحدار لمنحنى التقطير Slop S °C % سواء كان التقطير قياسيا (Distillation ASTM) أو بطريقة نقاط الغليان الحقيقية (Distillation TBP) والذي أوضحها ماكسويل Maxwell في الشكل 1.3 و الشكل 2.3 (17) في كتابه Data on Hydrocarbons (19).

ولتحديد معدل درجة حرارة الغليان (t_v) اقترح نيلسن وجماعته طريقة بسيطة وعملية وهي استخدام منحنى التقطير القياسي ASTM بالنسبة للقطفات البترولية، ومنحنى التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP بالنسبة لنفط خام، ثم اختيار نقاط التقطير t_0، t_{10}، t_{20}، t_{50}، t_{90}، t_{100} التي توافق على التوالي درجات غليان % 0، % 10، % 50، % 80، % 90، % 100 من المنتج المقطر حسب الصيغة التالية (18).

إذا كان منحنى التقطير القياسي ASTM يكون المعدل الحجمي لدرجة حرارة الغليان كالتالي:

$$t_v = \frac{t_{10} + 2\,t_{50} + t_{90}}{4}$$

أما إذا كان منحنى التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP فإن المعدل الحجمي لدرجة حرارة الغليان يكون كالتالي:

$$t_v = \frac{t_0 + 4t_{50} + t_{100}}{6}$$

$$t_v \frac{t_{20} + t_{50} + t_{80}}{3}$$

للفهم أكثر نحاول أن نطبق ما قيل آنفا في التمرين التالي (17).

مثال: أحسب معدلات درجة الغليان والوزن الجزيئي لزيت الغاز إذا كانت كثافته 0.840 ونقاط منحنى التقطير التفاضلي ASTM كالتالي: $t_{90} = 345$ °C، $t_{70} = 315$°C، $t_{50} = 272$ °C، $t_{10} = 225$ °C.

الحل: نعين درجة الميل Slop S لمنحنى التقطير:

$$\text{Slop}\ (S) = \frac{t_{70} - t_{10}}{60} = \frac{315 - 225}{60} = 1.5\ °C/\%$$

نعين المعدل الحجمي لدرجة الغليان:

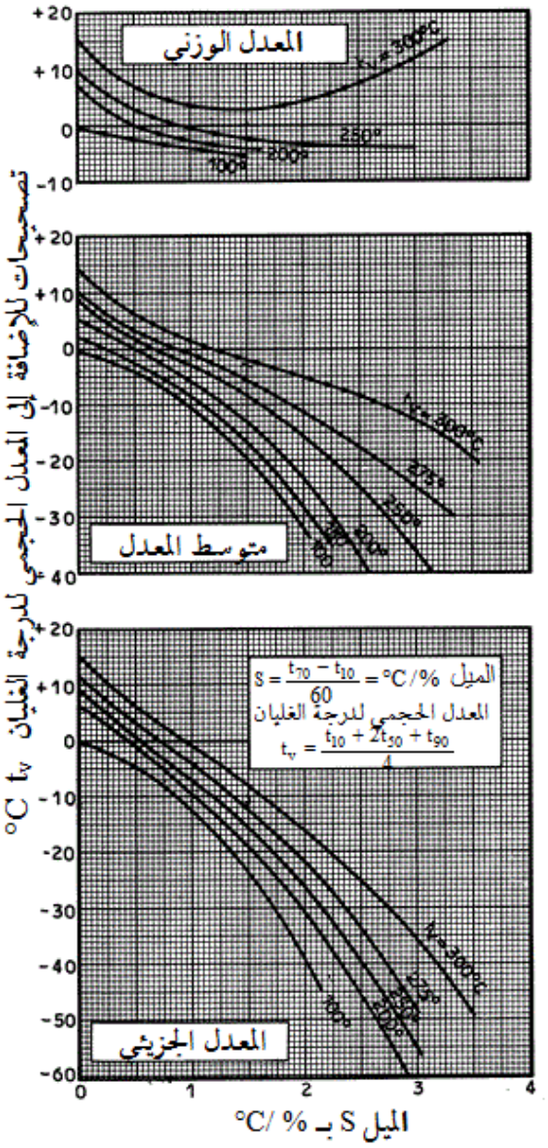
$$t_v = \frac{t_{10} + 2\,t_{50} + t_{90}}{4} = \frac{225 + 2.\,272 + 345}{4} = 278\ °C$$

وبمساعدة مخطط (Maxwell) الشكل 1.3 نحدد مختلف التصحيحات التي تدخل على (t_v) للحصول على مختلف معدلات درجة الغليان لزيت الغاز.

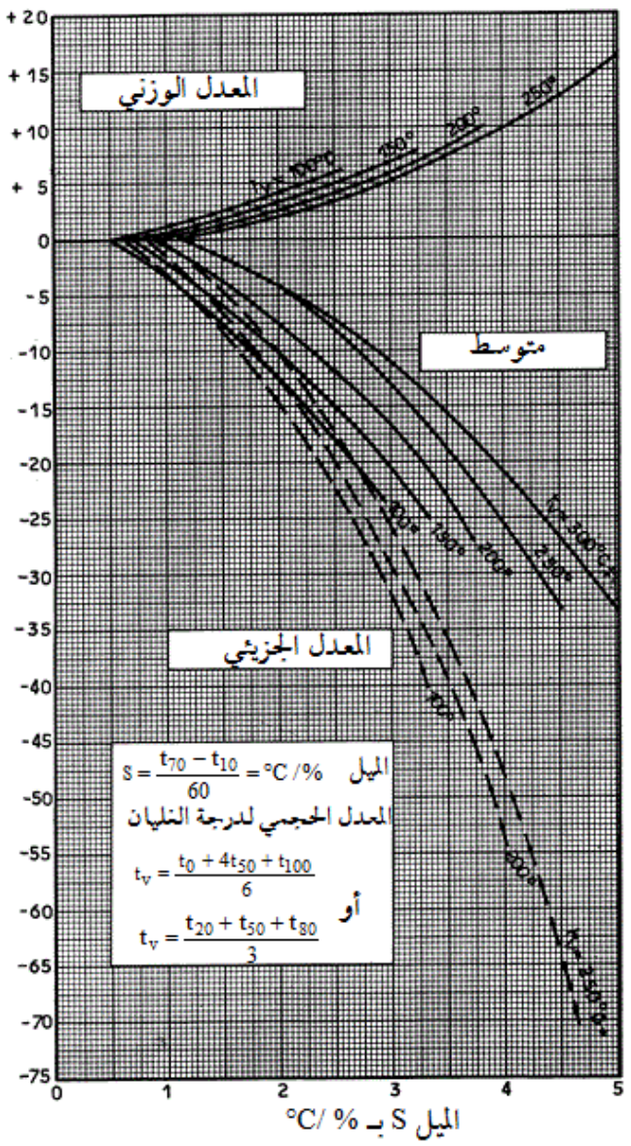
المعدل الوزني لنقطة الغليان $t_w = 278 - 0 = 278$ °C.

المعدل الجزيئي لنقطة الغليان $t_m = 278 - 12 = 266$ °C.

متوسط المعدل لنقطة الغليان $t_{mav} = 278 - 5 = 273$ °C.



الشكل 1.3 تعيين معدلات درجات حرارة الغليان بداء من منحنى A.S.T.M



الشكل 2.3 تعيين معدلات درجات حرارة الغليان بداء من منحنى T.B.P (17).

ولمعرفة الوزن الجزيئي نستخدم مخطط عامل التمييز الشكل 1.2 بحيث نضع قيم الكثافة d ومتوسط معدل درجة الغليان على النقاط المناسبة لنجد:

الوزن الجزيئي: $M = 240$.

عامل التمييز: $K_{uop} = 11.9$.

2.3 الضغط البخاري

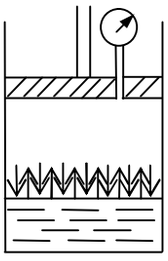
1.2.3 الضغط البخاري لهيدروكربونات صافية

لنفرض نظاما مكونا من أسطوانة – مكبس وفي هذه الأسطوانة يوجد هيدروكاربون صافي سائل كما هو مبين في الشكل. أنظر الرسم المقابل.

في هذا النظام يتشكل فوق الطور السائل حجما، نلاحظ أن عقرب المانوميتر (مقياس ضغط السوائل) بعد تحرك مفاجئ نحو الصفر المطلق للضغط، يرجع ببطء نحو قيمة ثابتة يعبر عنها بـP كيف وقع هذا ولماذا ؟

تفسير ذلك كالأتي: عندما نرفع المكبس من فوق السائل يتشكل فراغ يمتلئ شيئا فشيئا بجزيئات الهيدروكربون التي تخرج من السائل، وبعد وقت معين نلاحظ أن عدد الجزيئات التي تخرج من السائل تساوي عدد الجزيئات التي تدخل، ومعنى هذا أننا حصلنا على توازي حركي يوافق تركيز جزيئي معين في الطور الغازي.

وبهذا يكون غشاء المانوميتر قد تغير شكله تحت تأثير الجزيئات الغازية وأعطى مدلول الضغط P الذي يتناسب طردا مع التركيز الجزيئي في الطور الغازي. ومن جهة أخرى فان هذا التركيز الجزيئي يتصاعد عندما تزداد درجة حرارة النظام. هذه القراءة للضغط على المانوميتر والتي ظهرت بعد التوازن تسمى بضغط البخار للهيدروكربون عند درجة حرارة ما (t)



تعريف الضغط البخاري

هو الضغط الناتج عن إفلات جزيئات من الطور السائل لإحداث طور بخاري في توازن ترموديناميكي عند درجة حرارة (t)، وهو دالة تصاعدية لدرجة الحرارة وخاص بكل جسم هيدروكاربوني نقي. أي كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما ازداد ضغط البخار، لذلك يمكن تمثيل ضغط البخار لأي هيدروكاربون عن طريق رسم منحنى وفقا لدرجة الحرارة.

وقد ثبت في الترموديناميك أن معادلة كلابيرون Clapeyron المطبقة على الغازات المثالية يمكن كتابتها على الشكل التالي والتي توضح علاقة ضغط البخار بدرجة الحرارة:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\ell}{T\left(v_g - v_\ell\right)} \qquad [1.3]$$

$\frac{dp}{dt}$ – معدل تغيير ضغط البخار حسب درجة الحرارة.

ℓ – حرارة التبخر الكامنة cal.

V_g– حجم غرام مولي للبخار cm^3 .

V_l – حجم غرام مولي للسائل cm^3.

T– درجة الحرارة المطلقة °K.

إذا افترضنا أن الحجم المولي للسائل كمية غير معتبرة أمام كمية البخار وأن هذا الأخير يماثل الغاز المثالي.

أي $$V_l \langle\langle V_g \Rightarrow V_g = \frac{RT}{P}$$

R – ثابتة الغازات المثالية.

فإذا وضعنا قيمة V مكان المعادلة (1.3) نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\ell\, dt}{RT^2} \qquad [2.3]$$

وبعد إجراء عملية التكامل نحصل:

$$\ln P = -\frac{\ell}{R}\frac{1}{T} + const \qquad [3.3]$$

وعند تحويل lnP إلى logP وبإعطاء قيمة لثابت الغازات المثالية (R) حيث $R = 1.985\ cal / mol$.

نحصل على المعادلة التالية:

$$\log P = \frac{\ell}{2.303 \times 1.985}\left(-\frac{1}{T}\right) + const = \frac{\ell}{4.571}\left(-\frac{1}{T}\right) + const \qquad [4.3]$$

وبالتالي إذا أخذنا في الاعتبار مجال درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 تصبح معادلة التكامل السابقة كالتالي:

$$\log P_1 - \log P_2 = \frac{\ell}{4.571}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad [5.3]$$

وبهذه الصيغة يمكن حساب ضغط البخار لسائل عند درجة حرارة معينة إذا عرفنا قيمة التبخر المولية، وكذلك حساب ضغط البخار لنفس السائل لدرجة حرارة أخرى.

مثال: أوجد ضغط البخار للبنزول (Benzene) عند درجة الحرارة 60.5°C إذا علمنا أن درجة غليانه في الضغط العادي هي 80.5 °C وحرارة التبخر الكامنة 94.9 cal/g والوزن الجزيئي $M = 78$.

الحل: حسب المعطيات الموجودة لدينا:

$$P_1 = 760\ mm\ Hg$$

$$T_1 = 80.5 + 273 = 353.5\ °K$$

$$\ell = 94.9 \times 78 = 7402.2\ cal / g.mol$$

$$T_2 = 60.5 + 273 = 333.5$$

من هنا نجد:

$$\log 760 - \log P_2 = \frac{7402.2}{4.571}\left(\frac{1}{333.5} - \frac{1}{353.5}\right)$$

$$\lg 760 - \lg P_2 = 0.2748$$

$$-\lg P_2 = 0.2748 - \lg 760$$

$$\lg P_2 = 2.8808 - 0.2748 = 2.6060$$

$$P_2 = 403\ mm\ Hg$$

وفي الواقع وحسب الشكل 3.3 فان $P_2 = 393\ mm\ Hg$، ونتيجة لهذا نلاحظ أن الفرق بين القيمتين لا يتعدى أكثر من 3 % تقريباً.

لذا فان استعمال المعادلة [1.3] لاتكون صالحة إلا في حدود مجال ضيق لدرجة الحرارة وأن حرارة التبخر الكامنة لا تتعلق بدرجة الغليان، وأن أبخرة الهيدروكربونات المدروسة تكون خاضعة لقوانين الغازات المثالية.

ومن ناحية أخرى كما ذكر سابقا يمكن إيجاد ضغط البخار عن طريق منحنيات، وفعلا فقد تم رسم عدة منحنيات باستخدام العلاقة السابقة [3.3] أي،

$$\ln P = \frac{\ell}{R}\frac{1}{T} + \text{const} \qquad [6.3]$$

وعلى هذا الأساس فقد طبقت هذه العلاقة على الهكسان المأخوذ كهيدروكربون مرجعي، وأن ثابت التكامل فيه يساوي الصفر أي const = 0 وبهذا تصبح المعادلة السابقة كالتالي:

$$\ln P_0 = -\frac{\ell}{RT} \qquad [7.3]$$

هذه المعادلة تبين بأنه يمكن الحصول على منحنى خطي لضغط البخار لأي هيدروكربون صافي باستخدام سلم اللوغاريتمات للضغط في الإحداثي العمودي (التراتيب) وسلم درجة الحرارة في الإحداثي الأفقي (الفواصل).

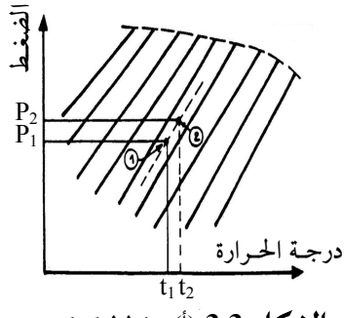
وعلى هذا النحو نحصل على مخطط يعطينا شبكة من المنحنيات متعددة لضغط البخار لعدد من الهيدروكربونات حسب درجة غليانها و يسمي هذا المخطط بـ"مخطط كوكس Cox chart " كما هو مبين في الشكل 3.3 (17).

وقد وضع Maxwell عدة مخططات تمثل رسوم بيانية لضغوط أبخرة لهيدركربونات مختلفة يصل عدد ذرات الكربون إلى 10 في الجزئ (20). كذلك توجد جداول توضح ضغوط الأبخرة وفقا لدرجات الحرارة المختلفة لعدد من السوائل الكثيرة الاستخدام في المختبرات وفي التطبيقات الصناعية.

هذا المخطط الشامل وضع للهيدروكربونات البرافينية بدءا من الهكسان كجسم مرجعي والتي تتميز بعامل التمييز K=12 إلا أن خطوط هذه الهيدروكربونات يقف امتدادها عند نقاطها الحرجة من جهة ونقطة الانصهار من جهة أخرى، كذلك يمكن استعمال هذا المخطط للهيدروكربونات النافثينية والأروماتينية إلا أن منحنياتها تتجه نحو التقوس وذلك لكون العلاقة ℓ/R غير ثابتة أي أن خطوطها تجتاز النقاط الحرجة للهيدروكربونات البرافينية، بالإضافة إلى ذلك فان النقاط الحرجة لهذه الهيدروكربونات تكون مرتفعة بالمقارنة مع مثيلاتها من البرافينات.

يعتبر مخطط (كوكس Cox) أحد المخططات الأكثر انتشارا خاصة في العمليات الحسابية التي لا تحتاج إلى دقة.

من جهة أخرى وبما أن هذا المخطط البياني يمثل خاصية تقريبية فانه يمكن رسم خطوط بيانية تمثل نقاط درجة غليانها وذلك كما هو مبين في الشكل 3.3. المثال التالي يبين بوضوح كيفية استعمال هذا المخطط.



الشكل 3.3 (أ) مخطط كوكس مصغر Cox Chart.

مثال: قطفة بترولية خفيفة درجة حرارة غليانها عند الضغط الجوي 149 °C.

ما هي درجة حرارة غليانها عند ضغط 3 atm؟

الحل: نستعمل مخطط كوكس شكل 3.3 (أ) على محور الإحداثي الأفقي درجات الحرارة t (°C) نجد (t_1) يساوي 149°C، من هذه النقطة نرسم خطا مستقيما موازيا للمحور الرأسي حتى التقاطع مع الخط الأفقي الذي يمثل الضغط الجوي P عند 1 atm أو P_1 ونسمي هذه النقطة (1) A وهي في نفس الوقت تقع على الشعاع أي المنحنى الذي يمثل درجة حرارة 149 °C. من هذه النقطة نستمر في رسم الخط الموازي للشعاع حتى التقاطع مع الخط الأفقي الممثل للضغط 3 atm لنجد

نقطة(2) تسمى B، ثم من هذه النقطة ننـزل إلى المحور الأفقي لدرجات الحرارة لنجد درجة حرارة غليان القطفة المعنية عند 3 atm تساوي 190 °C.

2.2.3 ضغط البخار لخليط مكون من هيدروكاربونات صافية

من المعلوم أن ضغط البخار له ميزة التمتع بخاصية الجمع، وانطلاقا من هذا وللحصول على قيمة ضغط البخار لمخلـوط مكون من هيدروكربونات صافية يجب معرفة التركيز الجزيئي للأجسام المكونة لهـذا المخلـوط كمـا نـص علـى ذلـك قـانون راؤولت Raoult's law بالنسبة للمحاليل المثالية الذي يقول:

أن ضغط البخار (P) لمخلوط ما مكون من أجسام عديدة يساوي حاصل مجموع الضغوط الجزئية ρ_i.

$$p = \sum \rho_i \qquad [8.3]$$

حيث: ρ_i – ضغط البخار الجزئي لمركب (i) في المخلوط.

ومن جهة أخرى، ضغط البخار الجزئي لمركب ما يساوي حاصل ضرب ضغط البخار الحقيقي لهذا المركب كما لـو كـان وحده في حالته النقية عند نفس درجة حرارة المخلوط في تركيزه الجزيئي في المخلوط، أي ρ.

$$\rho_i = P_i \, x'_i \qquad [9.3]$$

لنعتبر مخلوطا مكونا من جسمين A ، B، ضغط البخار الجزئي لكل من الجسمين يكون كالتالي:

$$\rho_A = P_A \, x'_i \qquad [10.3]$$

$$\rho_B = P_B \, x'_B \qquad [11.3]$$

$$x'_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad [12.3]$$

$$x'_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad [13.3]$$

حيث: P_A – ضغط البخار للمركب A لو كان وحده في المخلوط وفي نفس درجة حرارة المخلوط،

P_B – ضغط البخار للمركب B لو كان وحده في المخلوط وفي نفس درجة حرارة المخلوط،

x'_A – التركيز الجزيئي للجسم A؛

x'_B – التركيز الجزيئي للجسم B؛

n_A – عدد المولات (أي جزيئات غرام) للجسم A؛

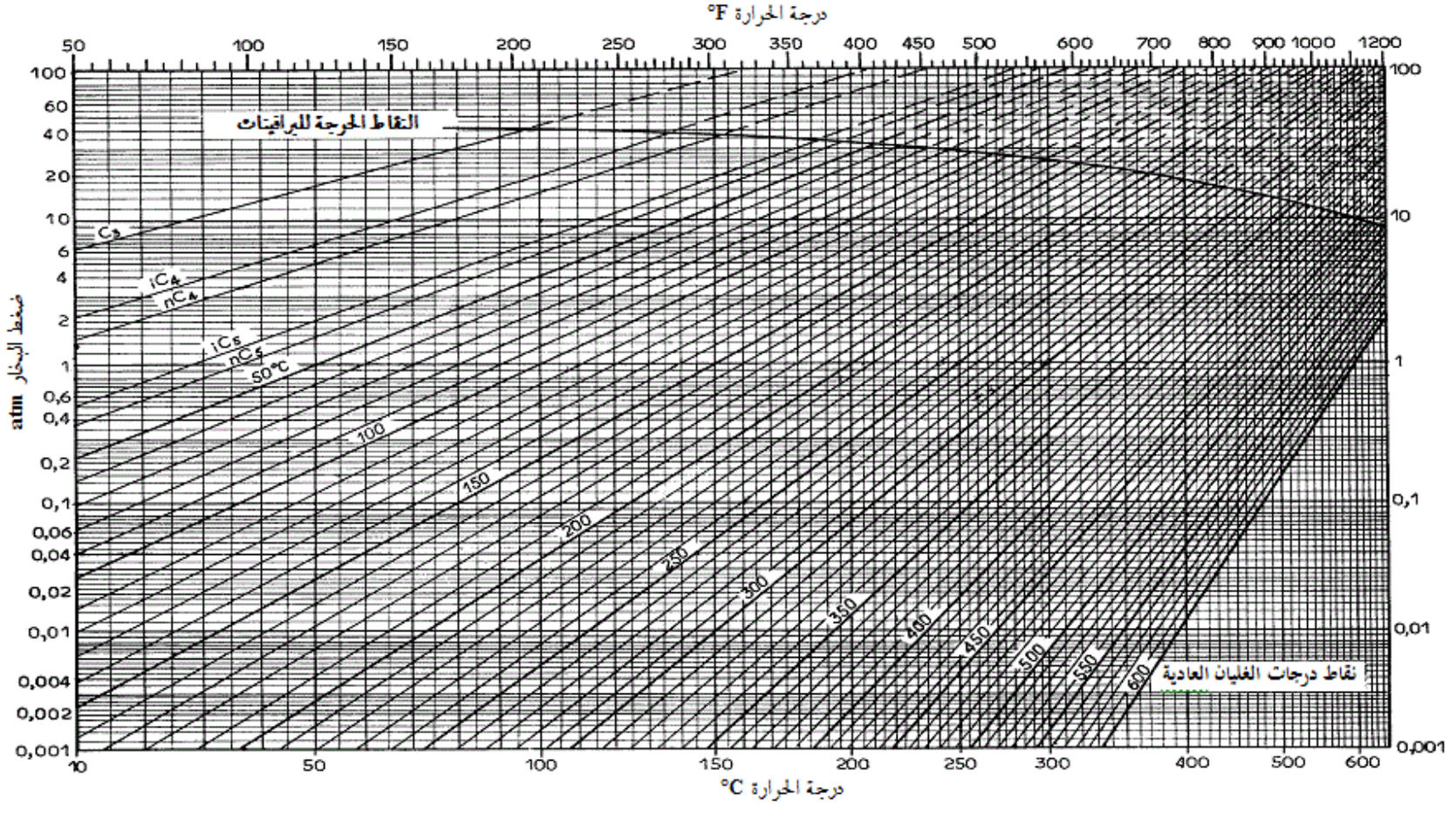
n_B – عدد المولات (أي جزيئات غرام) للجسم B.

إذن p– ضغط البخار الكلي للمخلوط يساوي

$$p = \rho_A + \rho_B \qquad [14.3]$$

أو

$$p = P_A \, x'_A + P_B \, x'_B \qquad [15.3]$$



الشكل 3.3 منحنيات الضغط البخاري للهيدروكربونات البرافينية (Cox Chart) (17)

3.2.3 ضغط البخار لقطفات بترولية

لنعتبر قطفة بترولية جسما واحدا نقيا، وانطلاقا من هذه الفرضية يمكن قياس ضغط البخار لهذه القطفة على أساس جسم نقي، وكما سنرى لاحقا فإن قياس ضغط البخار لقطفة بترولية يتم بطريقة " ريد " يدعى ضغط البخار بطريقة "ريد" Vapor Pressure Reid في جهاز قياسي بسيط يتألف من حيزين حيز التمدد أو غرفة الهواء وحيز للوقود أو غرفة البنزين، وفي درجة حرارة معينة 37.8 °C و 100 °F.

وقياس ضغط البخار بطريقة "ريد" RVP على هذا النحو، يعتبر كأنه ضغط بخار جزئي. ولكن في الواقع قيمة هذا الضغط البخاري تحسب كمجموع الضغوط البخارية الجزئية للهيدروكربونات المكونة لهذه القطفة زائد الضغط الجزئي للهواء. وبما أن حجم حيز التمدد أو حجرة الهواء air Chamber موحد قياسيا وأن كل التجارب تستعمل نفس الحيز أي نفس حجم الهواء فانه يمكن إيجاد علاقة ترابطية بين ضغط البخار بطريقة ريد RVP وضغط البخار الحقيقي TVP للقطفة البترولية (21) .

هذه العلاقة أخرجها ماكسويل "Maxwell" في كتابه (20) وبموجبها يمكن تحديد ضغط البخار الحقيقي لقطفات البنزين إذا عرفنا مسبقا ضغط البخار بطريقة "ريد" ودرجة ميلان منحنى التقطير القياسي (% 5 - % 15) ASTM للقطفة. الشكل 4.3 يوضح هذه العلاقة للبنزينات وفقا لميلان منحنى التقطير وحسب النسبة التالية.

$$1 \le \frac{TVP}{RVP} \le 1.5 \qquad [16.3]$$

حيث: TVP – ضغط البخار الحقيقي.

RVP. – ضغط البخار بطريقة "ريد"

ومن ناحية أخرى وفي حالة غياب نتائج ضغط البخار بطريقة "ريد" للبنزين فإن الشكل5.3 (20) يسمح بتقدير قيمة RVP اعتبارا من معرفة نقاط % 5 و % 20 من منحنى غليان التقطير القياسي (ASTM) وكذلك الشكل 6.3 (20) يسمح حساب ضغط البخار للهيدروكربونات في المجال (0.1 atm – 100). أخيرا، يمكن القول بان الهيدروكربونات المكونة لقطفة بترولية تتمتع وبشكل ملموس بسلوك مثالي في المخلوط، ونتيجة لهذا فإننا نعتبر أن منحنيات ضغط البخار للقطفات البترولية توجد ضمن شبكة مخطط كوكس(COX) يقاس عادة ضغط البخار بطريقة "ريد" بـ g/cm^2 أو psi أو bar .

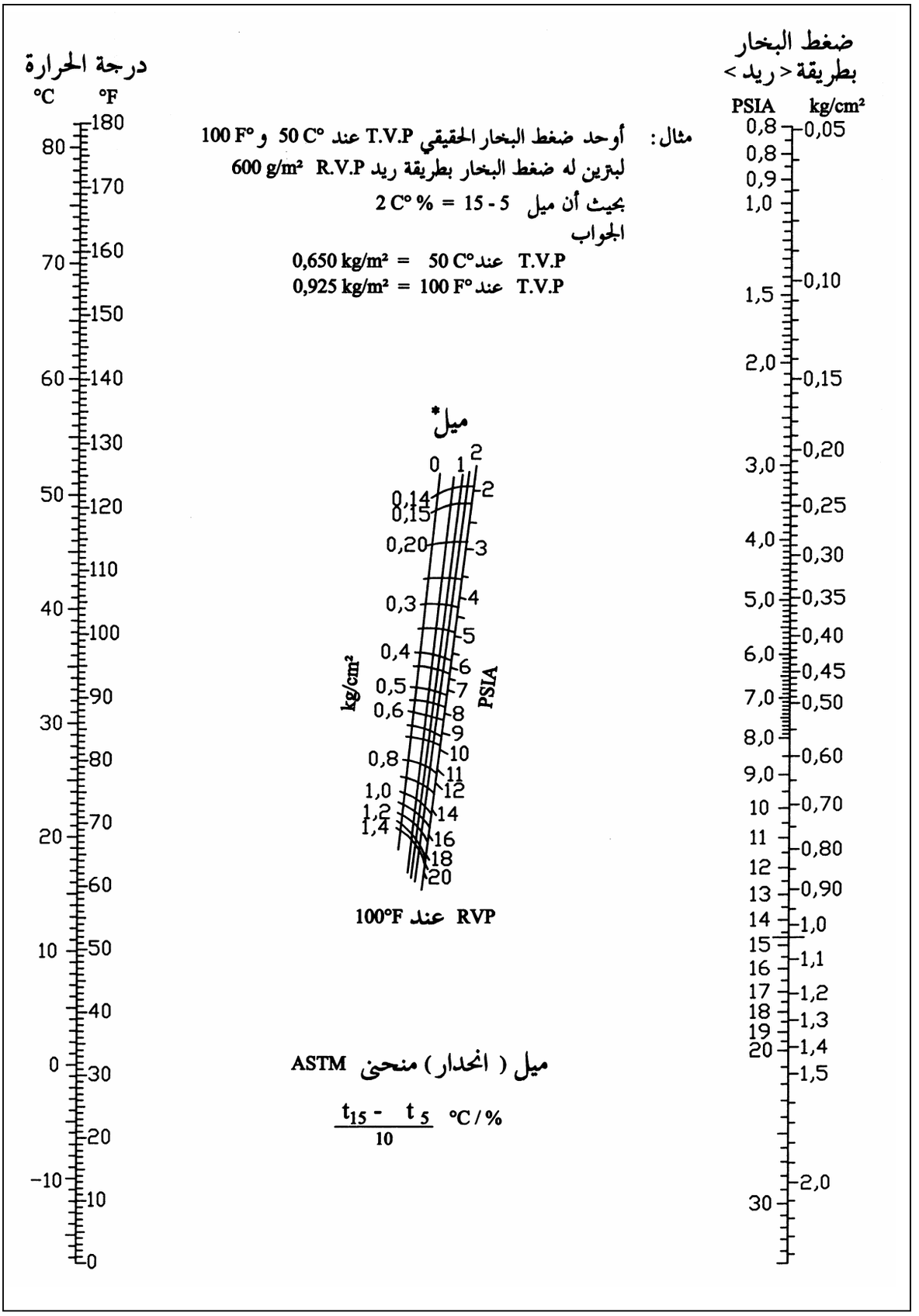
وسواء تعلق الأمر بخليط من الهيدروكربونات الصافية أو قطفات بترولية معقدة، وبما أن ضغط البخار خاصية جمعية فإن ضغط البخار الحقيقي لهذا الخليط أو القطفة يستنبط من قانون راؤولت Raoult's law باستخدام التركيز الجزيئي حسب الصيغة التالية:

$$(TVP)_m = \sum (TVP)_i \; X_i \qquad [17.3]$$

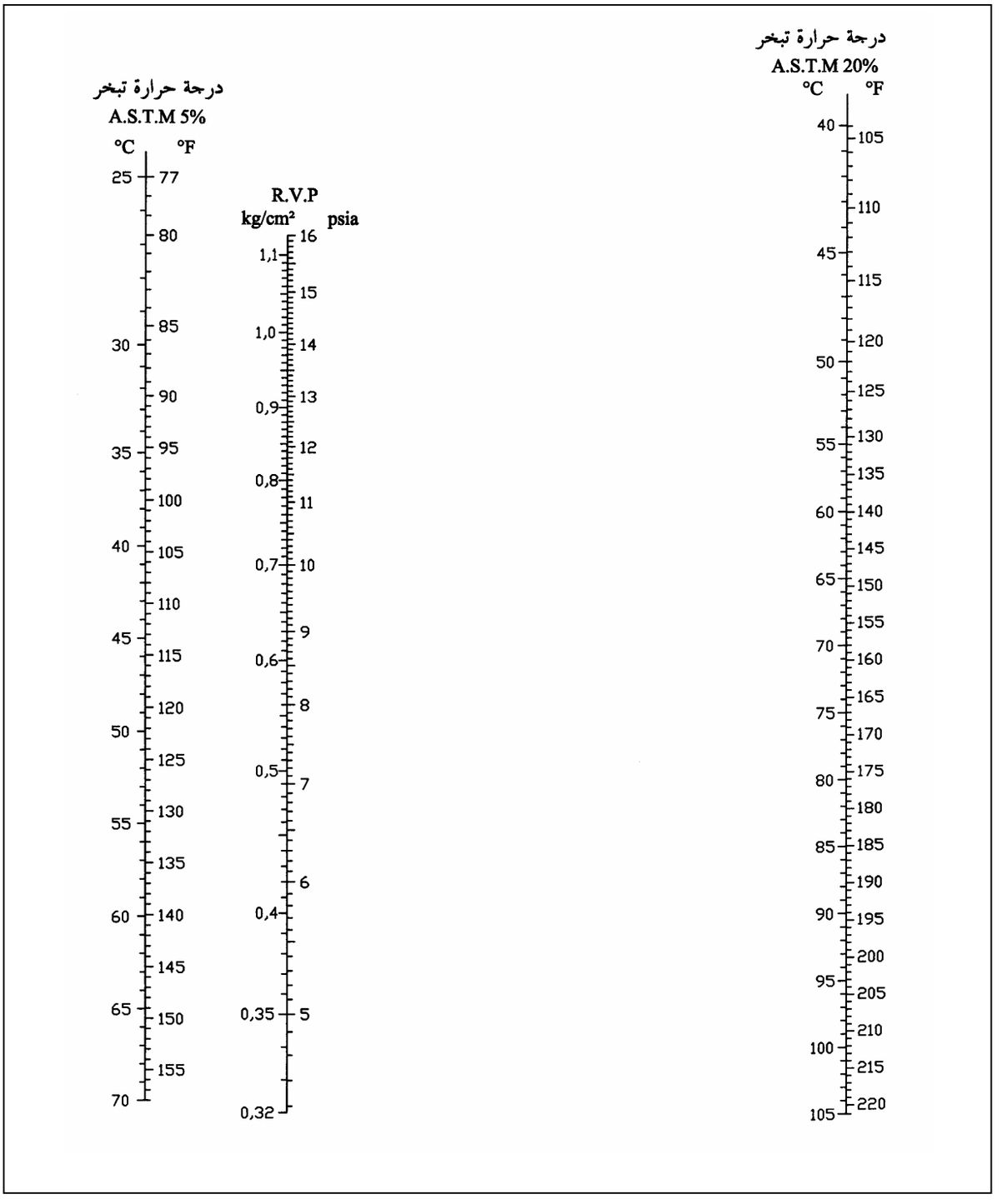
حيث: $(TVP)_m$ – ضغط البخار الحقيقي للخليط عند درجة حرارة t°؛

$(TVP)_i$ – ضغط البخار الحقيقي لمركب ما (i) في الخليط عند درجة حرارة t°؛

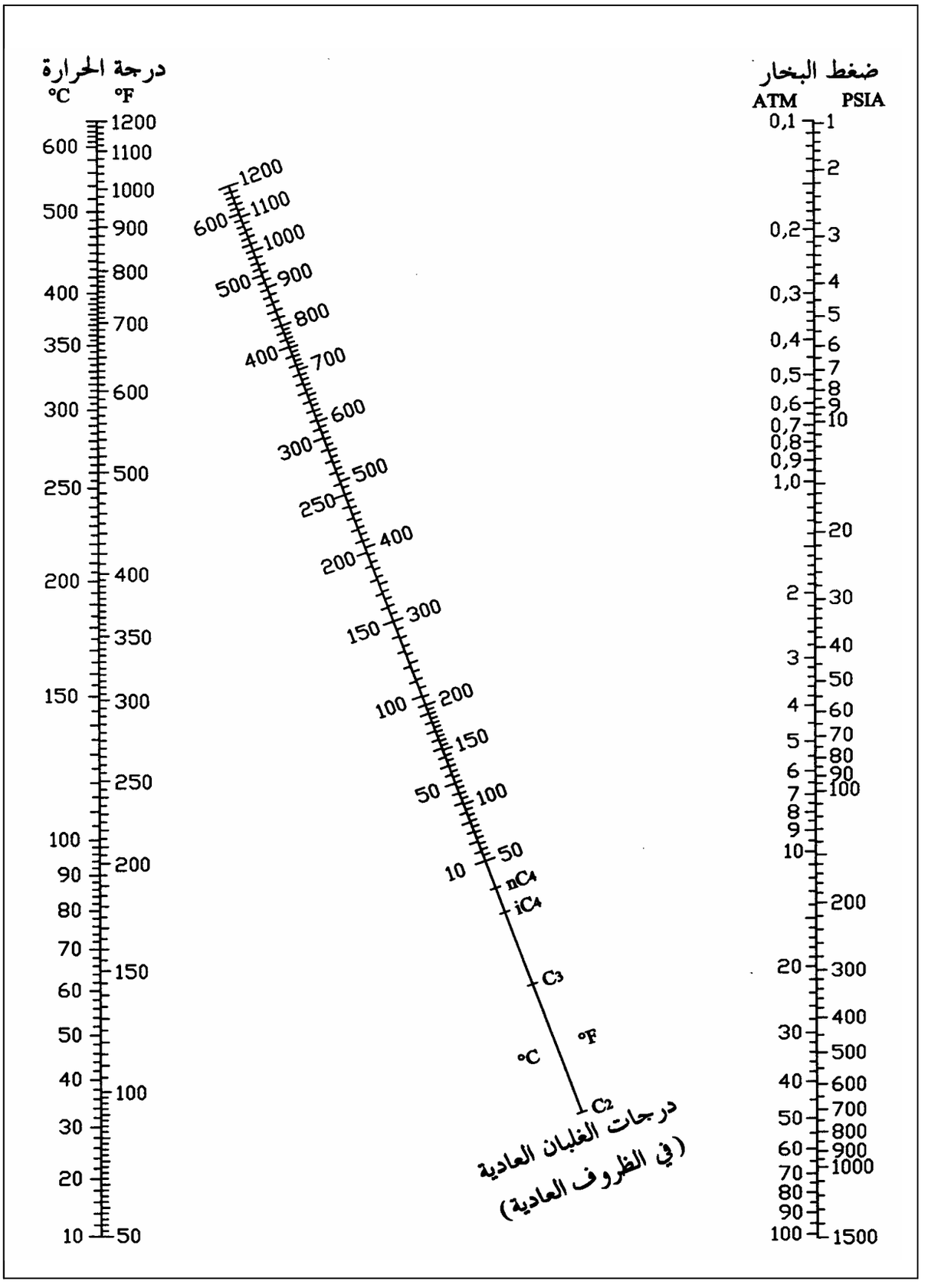
X_i – التركيز الجزيئي للمركب (i) في الخليط.



الشكل 4.3 العلاقة بين ضغط البخار بطريقة ريد RVP وضغط البخار الحقيقي TVP.



الشكل 5.3 تقدير ضغط البخار بطريقة ريد بدءا من نقاط % 5 و % 20 للمنحنى A.S.T.M (20).



الشكل 6.3 ضغط البخار للهيدروكربونات (0.1 – 100 atm) (20).

4.2.3 إضافة البوتان للبنـزين (17)

هي طريقة يلجأ إليها عادة مهندسو مصافي التكرير وذلك من أجل السيطرة على الضغط البخـاري بالزيـادة أو النقصـان من كمية البوتان في البنزين الذي لا يتطابق ومواصفاته، ويكون ذلك إما بالاحتفاظ بكميـة معينـة مـن غـاز البوتـان في بـرج التثبيت وتسمى بعملية التثبيت أو بإضافة كمية معينة من البيوتان في البنزين مباشرة لضبط قيمة ضـغط البخـار RVP وفـق المواصفات العالمية.

لحل هذا المشكل نعتبر المخلوط التالي ثنائي العناصر:

– بنزين يتم تحديده بـالوزن النـوعي، الـوزن الجزيئـي ومنحنـى الـتقطير ASTM والضـغط البخـاري بطريقـة "ريـد". $(RVP)_{gqwoline}$ عند 100°C.

– قطفة البوتان C_4 محددة بتركيبها، الوزن النوعي، الوزن الجزيئي وضغط البخار الحقيقي $(TVP)_4$ عند 100 °C.

لنطبق قانون راؤولت السابق الذكر وهو $(TVP)_m = \sum (TVP)_i \ X_i$ تصبح المعادلة كالتالي:

$$(RVP)_m = \frac{\left(\frac{100\ sp\,gr}{M\,W}\ TVP\right)_{gazol} + \left(\frac{X\,sp\,gr}{M\,W}\ TVP\right)_4}{\left(\frac{100\ sp\,gr}{M\,W}\right)_{gazol} + \left(\frac{X\,sp\,gr}{M\,W}\right)_4} \qquad [18.3]$$

حيث: $(RVP)_m$ – ضغط البخار الحقيقي للخليط؛

X % – الجزء الحجمي للبوتان الذي يضاف إلى 100 حجم بنزين المعتبر كقاعدة.

الجدول 1.3 خصائص خليط البوتان

المركب	%الحجم V	الكثافة d	الوزن W V x d	عدد المول n_i W : M	*RVP100 V x (atm) RVP	n_i x RVP	الوزن الجزيئي M
إيزو بوتان	60	0.563	33.78	0.582	4.92	2.86	58
ع بوتان	40	0.584	23.36	0.402	3.5	1.41	58
المجموع	100	0.571	57.14	0.984	4.35	4.27	58

*R.V.P.100 أي ضغط البخار بطريقة "ريد" مأخوذ عند درجة 100 °F وتساوي 37.8 °C.

مثال: ليكون بنزين كثافته 0.740 و متوسط المعدل لنقطة الغليان t_{mav} = 115 °C ، ضغط البخـار بطريقـة "ريـد" RVP يساوي 350 g/cm^3 . المطلوب رفـع هـذه القيمـة إلى 700 g/m بإضـافة خلـيط متكـون مـن 60 % حجمـا مـن إيزوبوتـان (isobutane) و 40 % بوتان عادي (n butane). السؤال ما هو الحجم أو النسبة من خلـيط C_4 الـذي يجـب أن يضـاف إلى البنزين لضبط ضغطه البخاري ؟

الحل: لنبدأ بحساب العناصر الضرورية لتطبيق قفانون راؤولت ويعني هذا أننا نحسب عدد الجزيئات لكل عنصر:

• بالنسبة للبنزين: لدينا $d = 0.740$ و $t_{mav} = 115\ °C$ إذن يؤخذ الوزن الجزيئي من مخطط عامل التمييز K_{uop} الشكل 1.2 أي $M = 110$.

$RVP = 350$ atm والميلان $S = 1.6$ عن طريق الشكل 3.3 نجد ضغط البخار الحقيقي $TVP_{gasoline} = 370\ g/cm^2$.

• بالنسبة لخليط البنزين مع البوتان: $RVP = 700$ atm والميلان $S = 2.0$ عن طريق الشكل 3.3 نجد ضغط البخار الحقيقي $RVP = 770\ g/cm^2$.

• بالنسبة لخليط البوتان:

ملاحظة: مجموع الأضغطة البخارية الحقيقية تساوي الضغط البخاري الحقيقي المساوي لـ 4.35 atm يوافق 4 500 g/cm^2 عند 100 °F.

نطبق المعادلة السابقة حسب قانون راوولت .

$$770 = \frac{\left(\frac{100 \times 0.74}{110}\right) 370 + \left(\frac{x \times 0.571}{58}\right) 4\,500}{\left(\frac{100 \times 0.74}{110}\right) + \left(\frac{x \times 0.571}{58}\right)}$$

نجد: $x = 7.3\ \%$.

ملاحظة: فإذا كان تركيب خليط البوتان غير معروف فإننا نفترض أن القطفة مركبة من بوتان عادي C_4، لذا نعتبر خصائص البوتان العادي قريبة من خصائص بقية البوتانات أي :

الضغط البخاري لقطفة البوتان عند (100 °F) كالتالي $(TVP)_4 = 4\,000\ g/cm^2 = 52$ psi

الوزن النوعي $sp\ gr = 0.58$.

الوزن الجزيئي $MW = 58$.

حيث
$$\frac{sp\ gr}{MW} = \frac{0.58}{58} = \frac{1}{100}$$

انطلاقا من هذا، الصيغة السابقة تأخذ الشكل التالي:

$$X = 10000 \left(\frac{sp\,gr}{MW}\right)_{gazol} \frac{(TVP)_m - (TVP)_{gazol}}{(TVP)_4 - (TVP)_4} \qquad [19.3]$$

وإذا طبقنا هذه الصيغة على المثال السبق يصبح $x = 8.3\ \%$ بدل 7.3 %.

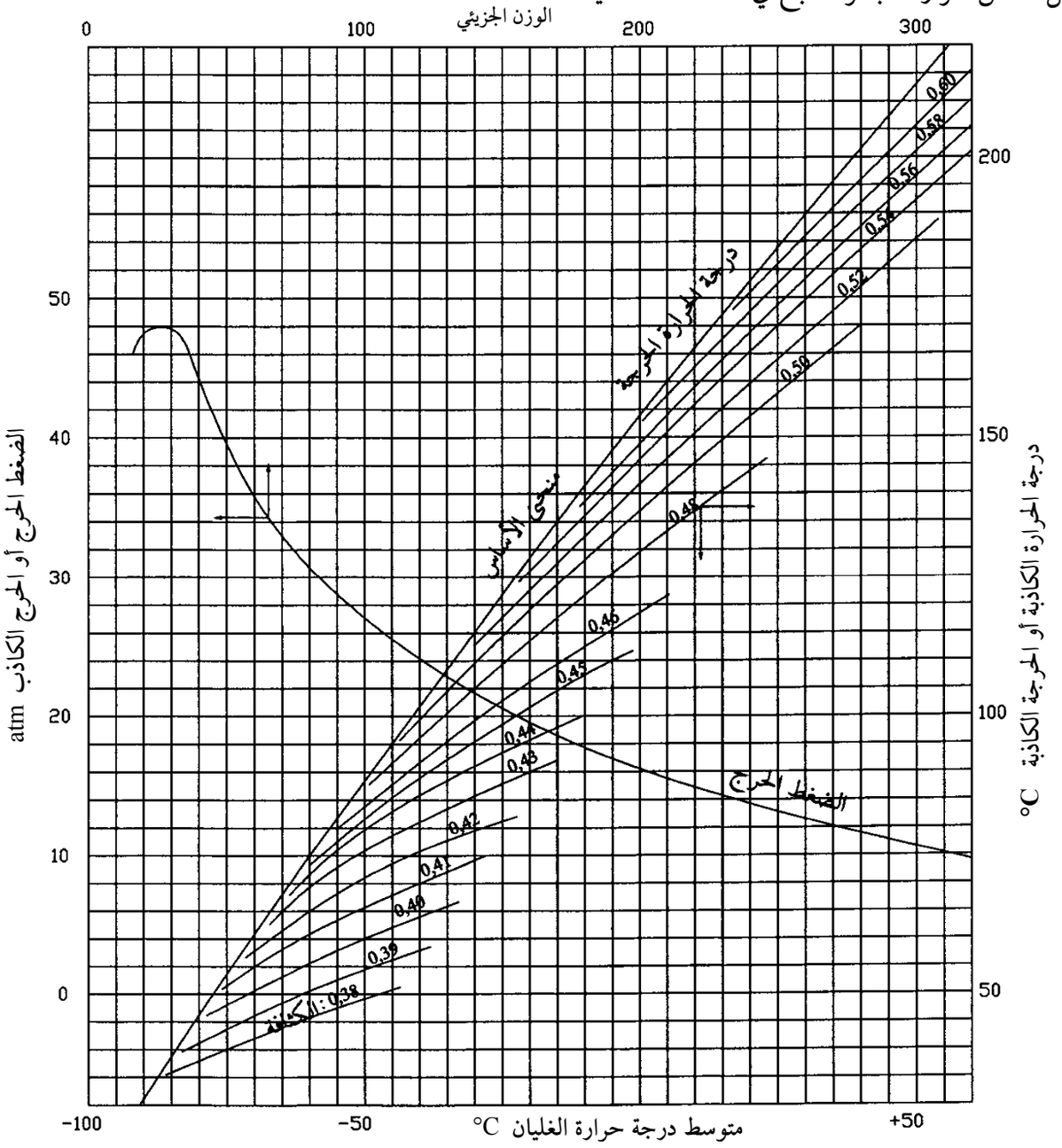
ملاحظة: إضافة البوتان إلى البنزين الأساسي يغير وبشكل ملموس عددا لابأس به من مواصفات البنزين مثل الكثافة، الرقم الأكتاني ...الخ

3.3 الخواص الحرجة للهيدروكربونات

من المعلوم أن ضغط البخار للمحاليل والمخالط خلافا للهيدروكربونات الفردية الصافية لا يتعلق فقط بدرجة الحرارة ولكن أيضا بالتركيب الجزيئي للطورين السائل والبخاري. وفي مجال الضغوط العالية وخاصة في عملية التكسير الحراري أو الهدرجة، فان الغازات الحقيقية لا تخضع لقوانين راؤولت-دالتون. وفي هذه الحالات فان الضغوط المحصلة عليها عن طريق الحسابات أو المخططات يجب أن تكون خاضعة لتصحيحات مدققة بمساعدة بعض الخواص كالنقاط الحرجة، ومعامل

الانضغاطية Compressibility factor ومدلولات التطاير Fugacity.

وقد سبق أن بينا في مخطط (Cox chart) أن شبكة منحنيات ضغوط البخار للهيدروكربونات البرافينية تنتهي عند نقطة تسمى بالنقطة الحرجة والتي تتمثل في عاملين أساسيين هما درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج، والتي بدءا منها لا يمكن ملاحظة تغيير أي من الطورين إلى طور أخر، أي من سائل إلى غاز والعكس بالعكس وهذا يعني أنه عند هذه النقطة بالذات هناك تطابق كامل للخواص الفيزيائية لكل من الطور السائل والطور البخاري كالكثافة ودليل الانكسار وغيرهما وبشكل خاص حرارة التبخر تصبح في هذه الحالة لا قيمة لها.



الشكل 7.3 الضغط الحرج للهيدروكربونات البرافينية ودرجة الحرارة الحرجة (أو الحرجة الكاذبة) للهيدروكربونات والقطفات الخفيفة (17).

Maxwell أوضح في أشكال متعددة كيف تتوزع النقاط الحرجة (درجة الحرارة الحرجة، الضغط الحرج) بشكل منتظم لكل العائلات الهيدروكربونية. الشكل 7.3 (17) يبين طريقة إيجاد الخواص الحرجة أو شبه الحرجة للهيدروكربونات البرافينية والقطفات الخفيفة.

توجد أيضا جداول للإحداثيات الحرجة لبعض المواد في المراجع المتخصصة.

ومن ناحية أخرى وبالنسبة لحالة الغازات الحقيقية، فقد اقترح فان درفالز Van der Wals (22) (23) معادلة والتي تعد من أشهر معادلات الحالة النظرية مبنية على فرضيات خاصة بالسلوك الجزئي للغازات وتنطبق بدقة في مجالي البخار و السائل وعند حدود النقطة الحرجة وأعلاها وهي:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \qquad [20.3]$$

أو

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \qquad [21.3]$$

حيث: $\frac{a}{v^2}$ – تصحيح الضغط الداخلي الناتج عن طريق قوى الجذب الموجودة بين جزيئات الغاز؛

b – تصحيح الحجم غير المضغوط.

R – الثابت العام للغازات.

T – درجة الحرارة في (°K).

v – حجم الجزيء أي (V/n) و n عدد المولات بالغاز؛ (المول. الجزيء الغرامي mole).

يستنتج من المعادلة [21.3] أنه عند درجة حرارة مختزلة أو ضغط عال فإن كل الغازات تتحول إلى سائل غير أنه لكل غاز من هذه الغازات درجة حرارة معينة يتوقف عندها الارتفاع في الضغط وبالتالي لا يكفي لتحويل هذه الغازات إلى سائل. درجة الحرارة هذه تسمى درجة الحرارة الحرجة T_c ويسمى الضغط المناسب لهذه الدرجة بالضغط الحرج P_c وكذلك بالنسبة للحجم فيطلق عليه بالحجم الحرج V_c.

ولحل هذه المعادلة المشكلة من خمسة (5) بارامترات (الإحداثيات الحرجة T_c، P_c، v_c والعاملان a و b) يجب تحديد قيمتين من هذه البارامترات وهما عادة درجة الحرارة الحرج T_c و الضغط الحرج P_c. أما العاملان (a وb) والحجم الحرج v_c فإن قيمهم تحسب. ولهذا فقد تبين أن الإحداثيات الحرجة الخاصة بدرجة الحرارة والضغط T_c، P_c تتوافق فقط والمعطيات التجريبية، أما الحجم فقيمته تكون عادة مبالغا فيها.

أما العاملان (a و b) فقد تم حسابهما كالتالي:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \qquad [22.3]$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$$

حيث:

$$\Omega_a = \frac{27}{64} \text{ و } \Omega_b = \frac{1}{8}$$

إذن $a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ $b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}$ $R = \frac{8\, P_c v_c}{3\, T_c}$ [23.3]

وانطلاقا مما قيل فإنه عندما يكون كل من درجة الحرارة T والضغط P والحجم V في معادلة فاندرفالز أجزاء من لإحداثيات الحرجة فإننا نحصل على ما يسمى بنظام الإحداثيات المختزلة المبينة أدناه:

للإشارة كلمة ًمختزل » تعني أن أي إحداثي (T و P و v) هو عبارة عن نسبة من القيمة الحرجة لهذا الإحداثي.

أ – درجة الحرارة المختزلة $T_r = \frac{T}{T_c}$ [24.3]

ب– الضغط المختزل $P_r = \frac{P}{P_c}$ [25.3]

ج– الحجم المختزل $V_r = \frac{V}{V_c}$ [26.3]

حيث: T – درجة الحرارة المطلقة؛ T_r- درجة الحرارة المختزلة ؛ T_c- درجة الحرارة الحرجة.

P – الضغط المستعمل في المنظومة؛ P_r - الضغط المختزل؛ P_c - الضغط الحرج.

V- الحجم المستعمل في المنظومة؛ V_r- الحجم المختزل؛ V_c- الحجم الحرج.

ولذلك وبعد إعطاء الثوابت a ، b ، R بقيمها المذكورة أنفا تصبح معادلة فان درفالز بالصيغة التالية:

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2}\right)\left(3\, v_r - 1\right) = 8\, T_r \qquad [27.3]$$

يستنتج من هذا أنه عندما يكون كل من درجة الحرارة المختزلة والضغط المختزل متطابقين لغازين متشابهين فإن قيمة حجميهما تكون أيضا متطابقة أي $v_r = f\left(T_r, P_r\right)$.

لذلك فإن الحالة التي يوجد فيها مادتان نقيتان متشابهتين ولهما قيم متطابقة في درجة الحرارة المختزلة T_r والضغط المختزل P_r والحجم المختزل V_r تسمى هذه الحالة ًبقاعدة الحالات المتناظرة (24).

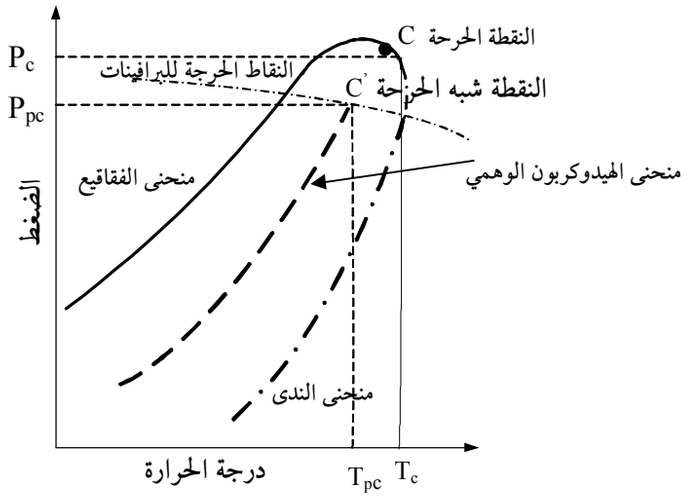
ملاحظة: للمزيد من الشرح حول هذا الموضوع يرجى الرجوع إلى المراجع الخاصة بالديناميكا الحرارية Thermodynamics .

1.3.3 القطفات البترولية

إن دراسة حالة اتزان سائل– بخار لقطفة بترولية، توضح لنا بأن هذه الأخيرة مثل الهيدروكربونات النقية لها أيضا نقطة حرجة C والتي تعبر عن عدم تغير الطور. هذه النقطة تمثل في الواقع التقاء منحنى الفقاقيع مع منحنى الندى، وتقع عادة في مكان أعلى من النقاط الحرجة للهيدروكربونات البرافينية، مثل ما هو مبين في مخطط Cox. الشكل 8.3 بين أيضا الإحداثيات الحرجة القطفات البترولية وهي: درجة الحرارة الحرجة T_c والضغط الحرج P_c.

وبنفس الطريقة التي استعملت سابقا وهي أننا نعتبر أن القطفات البترولية هيدروكربونات نقية تتمتع بنفس الخواص التي

تتمتع بها هذه الأخيرة. لذا فإننا نرى أن منحنى ضغط البخار يتوسط منحنى الفقاقيع ومنحنى الندى كما هو مبين في الشكل 8.3، ولا يتعدى النقاط الحرجة الهيدروكربونات البرافينية بل يقف عندها في نقطة حرجة أخرى C تسمى بالنقطة الحرجة الكاذبة أو (شبه الحرجة Pseudo-critical point) للقطفة البترولية كما هو مبين في الرسم. وبدءا من هذه النقطة، نعين ما يسمى بإحداثيات حرجة صورية جديدة تعرف بالإحداثيات الحرجة الكاذبة أو شبه الحرجة وهي على التوالي: درجة الحرارة الكاذبة T_{pc}، الضغط الكاذب P_{pc}.



الشكل 8.3 النقاط الحرجة وشبه الحرجة لخليط .

لتحديد هذه الإحداثيات الكاذبة بالنسبة لمخلوط مكون من عدد محدد من مركبات اقترح W. B. Kay التجميع البسيط التالي (25):

إذا كان الطور في حالة سائل

$$P_{pc(m)} = \sum P_{ci} x'_i \qquad [28.3]$$

$$T_{pc(m)} = \sum T_{ci} x'_i$$

حيث: x'_i – الكسر الجزيئي لمركب (i) في الطور السائل.

P_{ci} – الضغط الحرج لمركب (i) في الطور السائل.

T_{ci} – درجة الحرارة الحرجة (i) في الطور السائل.

أما في حالة الطور الغازي فيكون التجميع كالآتي:

$$P_{pc(m)} = \sum P_{ci} y'_i \qquad [29.3]$$

$$T_{pc(m)} = \sum T_{ci} y'_i$$

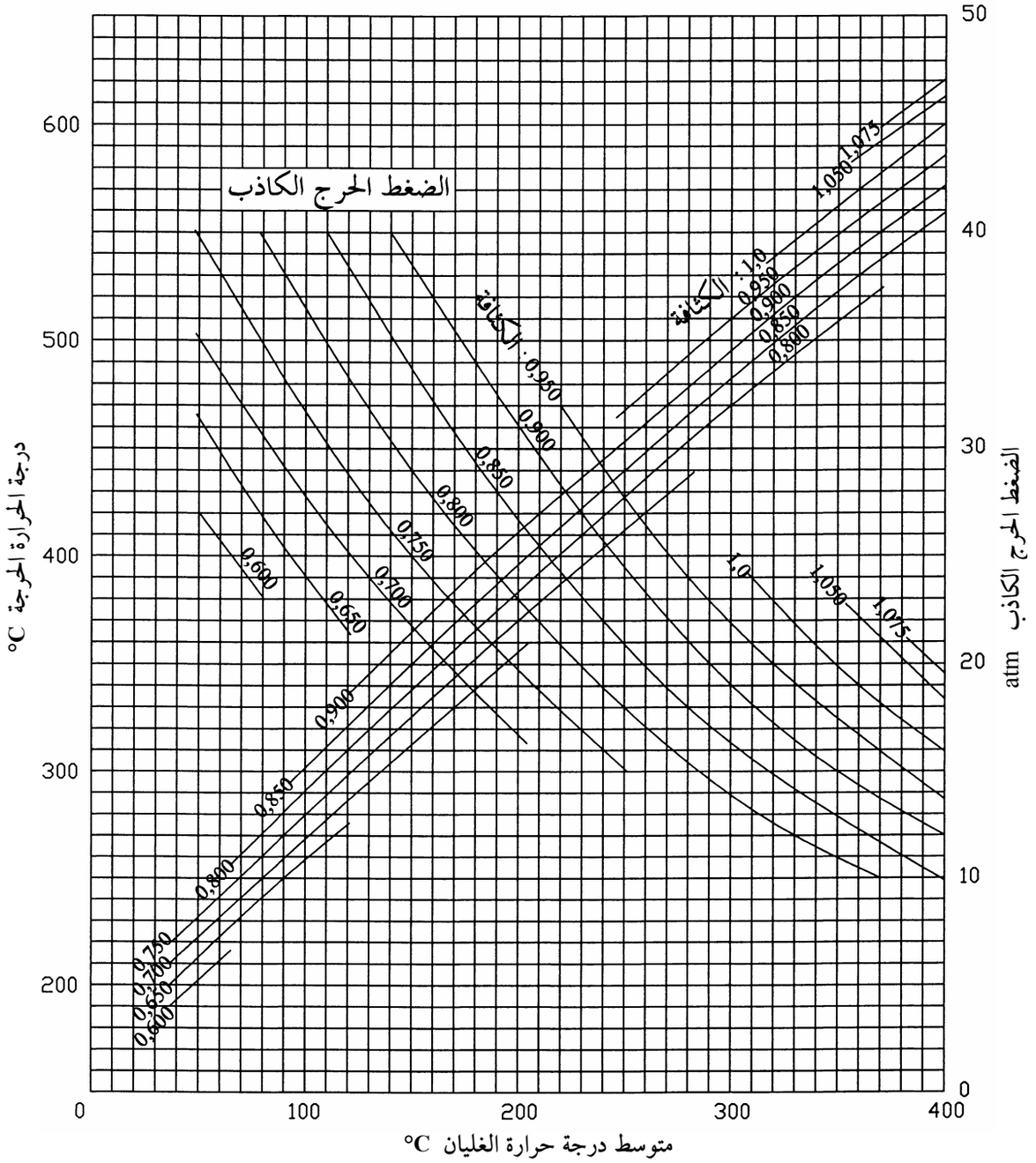
حيث: y'_i – الكسر الجزيئي لمركب (i) في الطور الغازي.

P_{ci} – الضغط الحرج لمركب (i) في الطور الغازي في (atm).

T_{ci} – درجة الحرارة الحرجة (i) في الطور الغازي في (°K) .

أما بالنسبة لقطفة بترولية معقدة فإننا نستعمل الأشكال 9.3، 10.3 المقترحة من طرف Hougen، Watson، Smith (26) (27) والتي تعتمد على عوامل كثيرة من بينها درجة الغليان المتوسطة، الكثافة وعامل التمييز K_{UOP}، والتي تسمح بتعيين

النقاط الحرجة الحقيقية للقطفات البترولية.



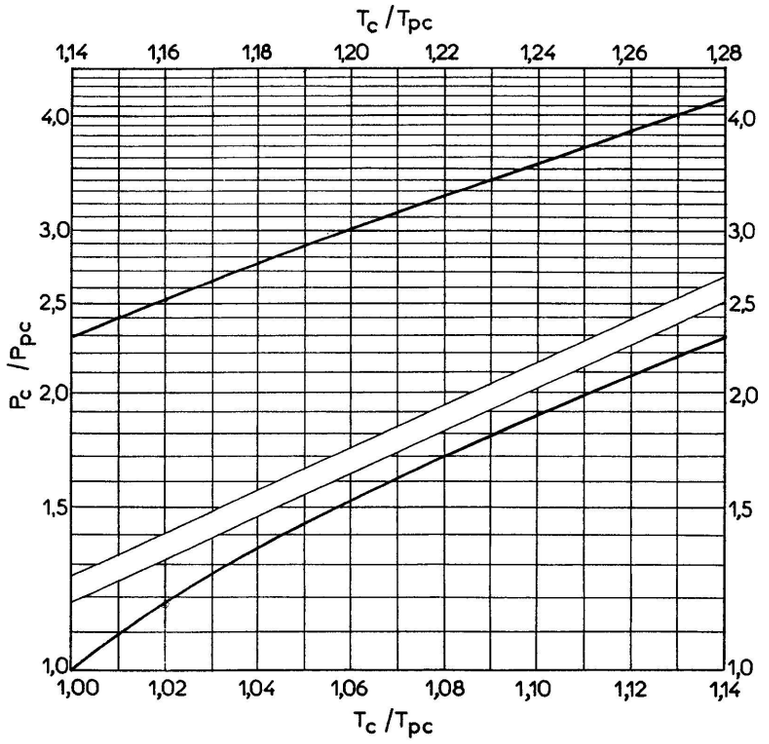
الشكل 9.3 درجة الحرارة الحرجة أو الحرجة الكاذبة للقطفات البترولية (17).

ملاحظة : اختيار متوسط درجات حرارة الغليان يكون كالتالي:

درجة الحرارة الحرجة الحقيقية: المعدل الوزني لنقطة

درجة الحرارة الحرجة الكاذبة: المعدل الوزني لنقطة

الضغط الحرج الكاذب: متوسط معدل درجة



الشكل 10.3 الضغط الحرج الحقيقي للقطفات البترولية المحددة

بـ P_c/P_{pc} وفق T_c/T_{pc} (Smith, Watson, Hougen) (17).

مثال: زيت الوقود له كثافة 0.850 ودرجة ميلان منحنى التقطير الفجائي ASTM يساوي % 1.5 °C والمعدل الحجمي لنقطة الغليان 280 °C. السؤال ما هي الإحداثيات الحرجة والكاذبة (شبه الحرجة) ؟

الحل: نبدأ بتحديد مختلف درجات حرارة الغليان بمساعدة مخطط تحديد متوسطات حرارة الغليان أنظر المخططين رقم 1.3و 2.3 ووفقا لدرجة الميلان % 1.5 °C ، نقرأ:

المعدل الوزني لنقطة الغليان t_w = 281°C.

المعدل الجزيئي لنقطة الغليان t_m = 268 °C.

متوسط معدل نقطة الغليان t_{mav}= 274 °C.

من جهة أخرى يكون اختيار الإحداثيات الحرجة وشبه الحرجة وفق معدلات درجات الحرارة كالتالي:

درجة الحرارة الحرجة كدالة للمعدل الوزني لنقطة الغليان $t_c = f(t_p)$.

درجة الحرارة شبه الحرجة كدالة للمعدل الجزيئي لنقطة الغليان $t_{pc} = f(t_m)$.

الضغط شبه الحرج كدالة لمتوسط معدل نقطة الغليان $P_{pc} = f(t_{max})$.

إذن حسب هذه المعطيات وعن طريق الشكل 9.3 يمكن إيجاد الحالات التالية إذا عرفنا أن الكثافة تساوي 0.850 بحيث إذا كان:
المعدل الوزني لدرجة حرارة الغليان t_w = 281 °C تكون درجة الحرارة الحرجة t_c = 468 °C.

المعدل الجزيئي لدرجة حرارة الغليان t_m = 268 °C تكون درجة الحرارة شبه الحرجة t_{pc} = 455 °C.

متوسط معدل درجة حرارة الغليان t_{mav} = 274 °C يكون الضغط شبه الحرج P_{pc} = 18.7 atm.

أما بالنسبة للضغط الحرج الحقيقي فيمكن إيجاده عن طريق استخدام المخطط 10.3 ولكن بعد حساب العلاقة التالية:

$$\frac{T_c}{T_{pc}} = \frac{468 + 273}{455 + 273} = \frac{741}{728} = 1.018$$

ومن ثم عن طريق الشكل 10.3 نستخرج العلاقة

$$\frac{P_c}{P_{pc}} = 1.17$$

وبذلك يكون الضغط الحرج الحقيقي لزيت الوقود يساوي $P_c = 18.7 \times 1.17 = 21.8$ atm.

انطلاقا من هذا فإن الضغط شبه الحرج لزيت الوقود سيكون فوق منحنى النقاط الحرجة للبرافينات النقية بقليل وذلك لأن معامل المميزة يساوي 11.85.

ومن ناحية أخرى يمكن حساب الإحداثيات الحرجة t_c، p_c للقطفات البترولية حسب الصيغ التجريبية التالية (28):

$$t_c = 1.05\, t_{mav} + 160 \qquad [30.3]$$

حيث : -t_{mav}- متوسط معدل درجة حرارة الغليان للهدروكربون أو القطفة البترولية في (°C).

t_c– درجة الحرارة الحرجة للقطفة البترولية في (°C).

أما الضغط الحرج فإنه يمكن إيجاده بالصيغة التالية

$$P_c = C\frac{T_c}{M} \qquad [31.3]$$

حيث : M – الوزن الجزيئي للقطفة البترولية

C – ثابتة بالنسبة للبرافينات تساوي 5 – 5.3؛ للنفتينيات 6؛ للعطريات 6.5 –7 وللمنتجات النفطية 5.5.

4.3 مدلولات التطاير Fugacity

كما هو معلوم من خلال معادلتي رؤول ودالتون، فإن تركيز كل مركب في الطورين البخاري والسائل عند الاتزان مرتبط بالعلاقة:

$$P_i\, x'_i = \pi\, y'_i \qquad [32.3]$$

حيث: P_i – ضغط البخار المشبع للمركب (i)، في (atm)؛

x'_i – الكسر الجزيئي للمركب (i) في الطور السائل مول % ؛

π – الضغط الكلي للمنظومة، في (atm)؛

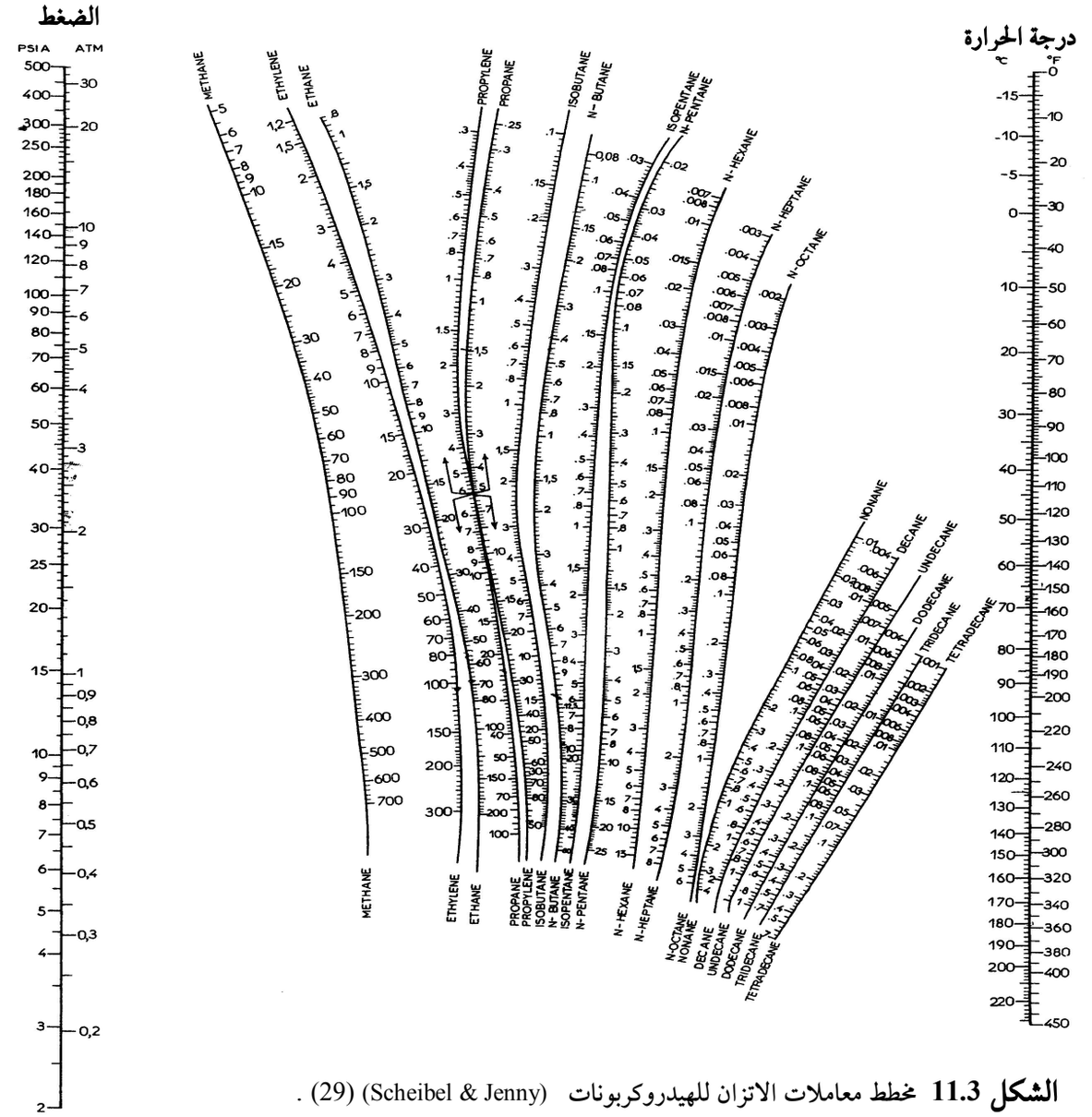
y'_i – الكسر الجزيئي للمركب (i) في الطور البخاري مول % .

من هذه العلاقة نجد التالي:

$$\frac{y'_i}{x'_i} = \frac{P_i}{\pi} = K \qquad [33.3]$$

حيث: K – ثابت الاتزان بين طوري البخاري والسائل،

انطلاقا من هذه العلاقة فإن قيم K في المنظومة المثالية يساوي نسبة ضغط الأبخرة المشبعة للمركب المعني على ضغط المنظومة ويبين توزيع المركب المعني بين طوري السائل والبخاري. ويمكن إيجاد K باستعمال مخطط شيبل و جاني Scheibel & Jenny الشكل 11.3 (29).



الشكل 11.3 مخطط معاملات الاتزان للهيدروكربونات (Scheibel & Jenny) (29) .

وهذا يعني أنه عند حالة الاتزان تكون نسبة تركيز المركب بين طوري البخاري والسائل ثابتة عند درجة حرارة وضغط معينين. هذه العلاقات المذكورة تصلح فقط للمحاليل والغازات المثالية، أما في حالة المنظومة الحقيقية أي لامثالية فإن المعادلة [32.3] لا تعطي القيم المرجوة لثابت الاتزان K. لذلك توجد طريقتان لإيجاد K إحداهما تعتمد على القيام بتجارب عديدة لعدد هام من المخالط لإيجاد هذا الثابت. والثانية، نظريا وتعتمد على ما يسمى بمدلولات التطاير (f) Fugacity.

حيث المعادلة [32.3] تأخذ الصيغة الجديدة.

$$f_i^l P_i x_i' = f_i^v \pi y_i' \qquad [34.3]$$

حيث: f_i^l – تطاير المركب (i) في الطور السائل النقي؛

f_i^v – تطاير المركب (i) في الطور البخاري النقي.

ومن هذا المنطلق نجد أن ثابت الاتزان K يساوي

$$K = \frac{f_i^l P_i}{f_i^v \pi} \qquad [35.3]$$

ومن ناحية أخرى: حالة الاتزان بين طوري البخاري والسائل يمكن تحديدها بالتساوي بين مدلول التطاير لكل مركب في الطورين.

حيث:

$$f_i^l = f_i^v \qquad [36.3]$$

أي

$$f_i^l = \phi_i^l x_i' P_i \qquad [37.3]$$

$$f_i^v = \varphi_i^v y_i' \pi$$

أين φ_i- معامل التنشيط للمركب في الطورين البخاري والسائل حيث يمكن استبدال المعادلة [31.3] عن طريق ثابت الاتزان لتصبح كالتالي:

$$K_i = \frac{y_i^l}{x_i^l} = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} \qquad [38.3]$$

من جانب آخر علاقة التطاير للضغط تسمى معامل التطايرة وتساوي :

$$f^v = \gamma \ P \qquad [39.3]$$

حيث أن γ – يسمى معامل التطاير إذ يحقق قاعدة الحالات المتناظرة ويعتمد أساسا على الإحداثيات المختزلة أي درجة الحرارة المختزلة والضغط المختزل حيث تم رسم الشكل 12.3 تبعا (T_r - P_r) (30).

عندئذ معامل مدلولات التطاير يكون كالتالي:

$$\gamma = \frac{f^v}{p} \qquad [40.3]$$

مثال1: أوجد مدلولات التطايرة لقطفة بنزين (الوزن الجزيئي M = 100) عند درجة الحرارة t = 350 °C والضغط في المنظومة $\pi = 40 atm$.

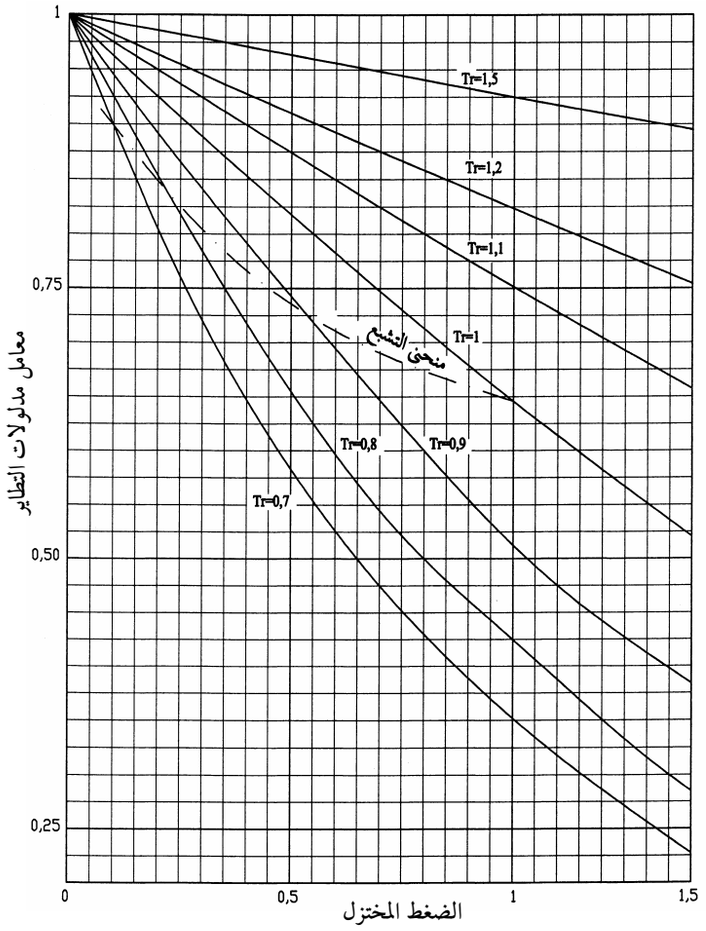
الإحداثيات الحرجة لهذه القطفة هي كالتالي: $P_c = 35$ atm ؛ $t_c =$ 315 °C.

الحل: نبدأ بإيجاد الإحداثيات المختزلة:

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{350+273}{315+273} = 1.06$$

$$P_r = \frac{\pi}{P_c} = \frac{40}{35} = 1.14$$

وحسب الشكل 12.3 وفقا للإحداثيات المختزلة نجد معامل التطايرة حسب المعادلة [40.3] يساوي $\gamma = 0.68$.
إذن مدلول التطايرة تساوي $f = \gamma\pi = 0.68 \cdot 40 = 27.2$ atm.



الشكل 12.3 معامل مدلولات التطايرالعام للهيدروكربونات (30).

مثال 2: أحسب ثابت الإتزان K للهكسان العادي عند 180 °C و 8 atm.

الإحداثيات الحرجة $t_c = 234.7$ °C، $P_c = 29.9$ atm. ضغط الأبخرة المشبعة $P = 12.77$ atm.

الحل: نحدد مدلول تطايرة أبخرة الهكسان $f_h^v\pi$ عند 180 °C و 8 atm.

ثم نحسب أولا الإحداثيات المختزلة؛

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{180 + 273}{234.7+273} = 0.89$$

$$P_r = \frac{\pi}{P_c} = \frac{8}{29.9} = 0.27$$

وعن طريق الشكل 12.3 ووفق المعطيات $T_r = 0.89$ و $P_r = 0.27$ نجد معامل التطايرة $\gamma = 0.86$ ؛ ومن هنا:

$$f_h^v \pi = \gamma\pi = 0.86 \times 8 = 6.88 \quad atm$$

نحدد تطايرة الهكسان العادي السائل عند 180 °C و ضغط الأبخرة المشبعة P = 12.77 atm.

لنحسب الضغط المختزل:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{12.77}{29.9} = 0.427 \approx 0.43$$

وعن طريق الشكل 12.3 ووفق المعطيات $T_r = 0.89$ و $P_r = 0.43$ نجد معامل التطاير $\gamma = 0.78$.

إذن مدلول التطايرة للهكسان السائل عند درجة الحرارة $t = 180$ °C وضغط أبخرته المشبعة P = 12.77 atm، يساوي مدلول تطايرة أبخرته عند نفس الظروف، أي $f_h^l P = 0.78 \times 12.77 = 10.68$ atm .

من هنا نحسب ثابت الإتزان K للهكسان العادي كالتالي:

$$K = \frac{f_h^l P}{f_h^v \pi} = \frac{10.68}{6.88} = 1.55$$

5.3 معامل الانضغاطية Compressibility factor "Z "

نعلم مسبقاً أن سلوك الغاز المثالي يتبع القانون العام المعروف بقانون بويل- ماريوت Boyle-Maryotte الذي يعطي العلاقة بين الحجم، الضغط ودرجة الحرارة P,V,T للغازات المثالية حسب الصيغة التالية:

$$PV = nRT \qquad [41.3]$$

حيث : P - ضغط الغاز، V - حجم الغاز، n - عدد مولات الغاز، R - الثابت العام للغازات المثالية وقيمته حسب الوحدات المستعملة، T - درجة الحرارة. هذه العلاقة تطبق بدقة على الغازات المثالية والأبخرة إلى ضغط يساوي 3 atm أي أن سلوكها يقترب من سلوك الغاز المثالي. ولكن عند الضغوط العالية أكثر من 3atm ودرجة الحرارة المنخفضة، فان هذا السلوك ينحرف بشدة عن معادلة الحالة للغاز المثالي، وهنا يصبح الكلام عن ما يسمى بالغاز الحقيقي Real gas.

وفي هذه الحالة تطبق قوانين الغازات اللامثالية مثل قانون فان در فالز السالف الذكر أو إدخال عوامل تصحيحية مثل عامل الانضغاطية "Z" والذي يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$PV = znRT \qquad [42.3]$$

أي

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

من خلال هذه المعادلة نلاحظ أنه إذا كان $\mu \neq 1$ فهذا يعني أن هناك انحرافا عن سلوك الغاز المثالي وأن μ هو مقياس لانحراف العلاقة الحقيقية عن معادلة الحالة للغاز المثالي.

وحسب قاعدة الحالات المتناظرة فإن معامل الانضغاطية"Z" هو تقريبا نفس المعامل لكل الغازات بشرط أن يكون كل من الضغط ودرجة الحرارة محسوبين وفق الظروف الحرجة هما نفس الضغط ودرجة الحرارة.

لذلك، لإيجاد قيمة هذا المعامل تستخدم الإحداثيات المختزلة التالية:

- درجة الحرارة $$T_r = \frac{T}{T_c} \qquad [43.3]$$

- الضغط المختزل $$P_r = \frac{P}{P_c}$$

والحقيقة أن معامل الانضغاطية يعتمد بالأساس على طبيعة المادة، درجة الحرارة والضغط. ويمكن إيجاده عن طريق التجربة أو عن طريق خرائط الانضغاطية العامة.

لذا عن طريق المخطط البياني العام لمعامل الانضغاطية المبين في الشكل 13.3 (31) نقرأ قيمة معامل الانضغاطية وفق الإحداثيات المختزلة إذا كانت المادة المعالجة هي غاز صافي أو وفق الإحداثيات شبه المختزلة إذا كانت المادة المعالجة هي خليط من الهيدروكربونات الغازية.

أما لمخلوط غازي فإن معامل الانضغاطية يمكن إيجاده بمساعدة الصيغة التالية:

$$z_m = \frac{z_1 n_1 + z_2 n_2 + \cdots + z_n n_n}{n_1 + n_2 + \cdots + n_n} \qquad [44.3]$$

حيث: z_1، z_2، ... z_n - معامل الانضغاطية للمركبات المكونة للمخلوط؛

n_1، n_2، ... n_n - العدد الجزيئي لهذه المركبات.

مثال: أوجد الحجم النوعي لأبخرة الكحول الأثيلي (إيثانول) عند درجة جرارة 154.4 °C وضغط 6.8 atm، إذا كان للكحول الأتيلي الإحداثيات الحرجة التالية: $t_c = 243$ °C ، $P_c = 63.8$ atm.

الحل : عن طريق المعادلات السابقة نحسب الإحداثيات المختزلة t_r و P_r.

$$T_r = \frac{154.4 + 273}{243 + 273} = \frac{427}{516} = 0.82$$

$$P_r = \frac{6.8}{63.3} = 0.10$$

وعن طريق الشكل 13.3 نجد قيمة معامل الانضغاطية $z = 0{,}92$ ثم نحسب الحجم النوعي:

$$V = \frac{z\,RT}{P} = \frac{0.92 \text{ x } 82.07 \text{ x } 472}{6.8} = 4740 \ \ cm^3/mol$$

من جهة أخرى، عند حساب حجم أبخرة أو غازات مارة عبر مقطع من البرج في وحدة الزمن ($V\ m^3/s$)، تستعمل المعادلة التالية الواسعة الانتشار.

$$V = 22.4 \ \frac{t+273}{273} \ \frac{1}{P} \ \frac{1}{3600} \ \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (m^3/s) \qquad [45.3]$$

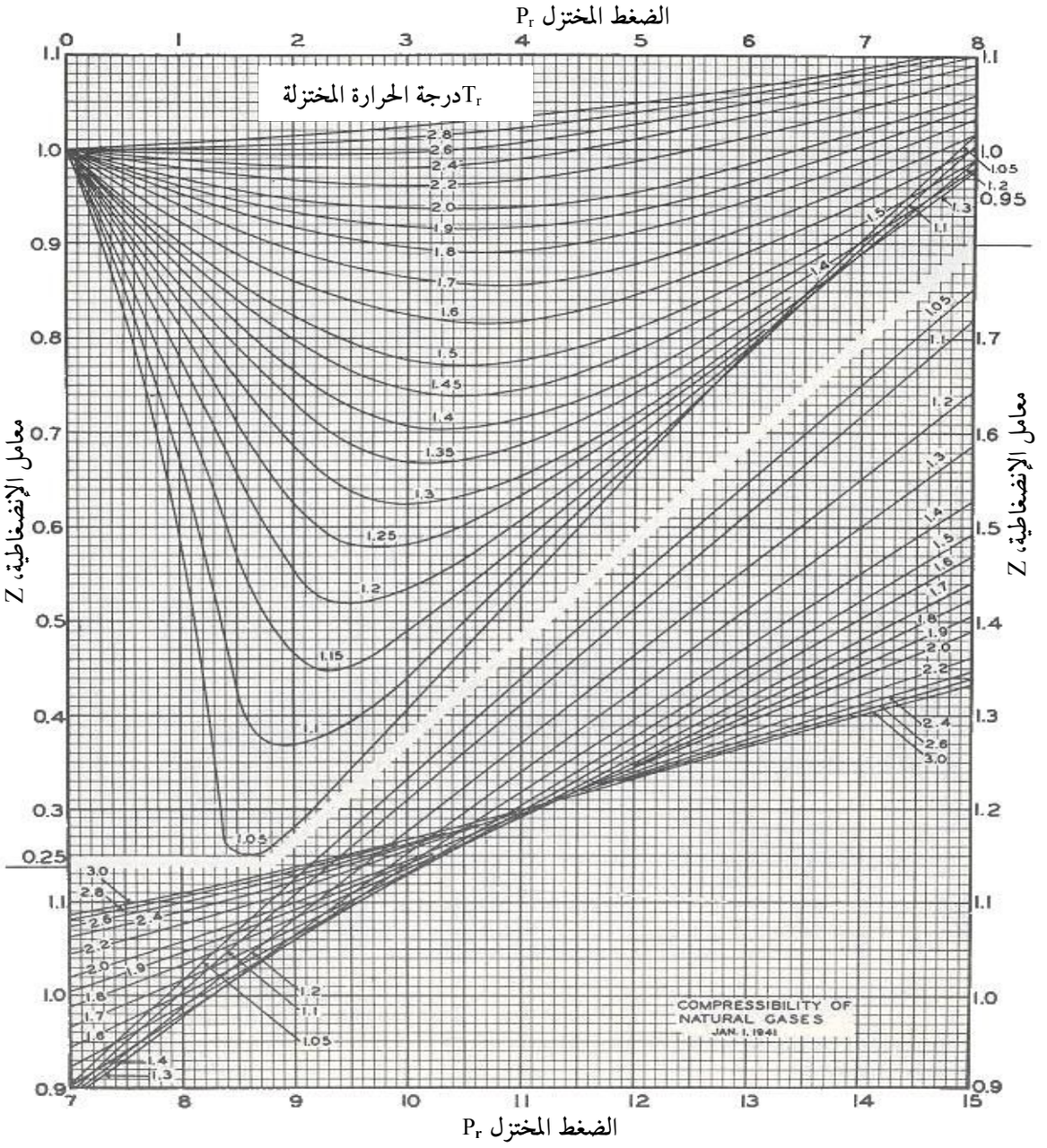
حيث : t – درجة الحرارة في المنظومة (°C)؛

G_i – كمية الأبخرة أو الغازات (kg/h).

M_i – الوزن الجزيئي للمركبات المكونة لهذه الأبخرة أو الغازات؛

إذا كانت هذه الأبخرة أو الغازات موجودة تحت ضغط أكثر من 4 atm فإنه يجب إضافة معامل الانضغاطية "Z" في المعادلة السابقة

$$V = 22.4 \ \frac{t+273}{273} \ \frac{1}{P} \ \frac{1}{3600} \ z \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (m^3/s) \qquad [46.3]$$



الشكل 13.3 المخطط العام لمعامل انضغاطية الغاز (31) .

6.3 الكثافة والوزن النوعي Density and Specific weight or gravity

يعتبر الوزن النوعي والكثافة من أهم الخواص المستخدمة عند دراسة تركيبة البترول والمنتجات البترولية، وهما من المقادير السهلة المنال في المختبرات عن طريق تجارب قياسية. كذلك تمتاز هاتان الخاصتان بأن لهما أهمية خاصة عند حساب وزن أو كتلة المنتجات بالقياس المباشر.

يطلق اصطلاح كثافة السائل أو الغاز Density على كمية المادة الموجودة في وحدة الحجم.

ولتعيين كثافة مادة ما يجب قسمة كتلة جسم (m) على حجمه (v) حسب المعادلة التالية:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad kg / m^3 \qquad [47.3]$$

ووحداتها تحدد من المعادلة نفسها:

في النظام الدولي للوحدات: (SI) متر،كيلوغرام، ثانية (MKS).

إذا أخذنا 1kg كوحدة للكتلة، $1m^3$ كوحدة للحجم، فإنه يعبر عن وحدة الكثافة kg/m^3 كما هو مبين فوق أما في النظام الفرنسي للوحدات : سنتيمتر،غرام، ثانية. – (CGS).

إذا أخذنا 1gr كوحدة للكتلة، $1cm^3$ كوحدة للحجم، فإنه يعبر عن وحدة الكثافة بـ g/cm^3 . يطلق اصطلاح الوزن النوعي " Specific weight " للسائل أو الغاز على وزن وحدة حجمه.

ولتعيين الوزن النوعي لمادة ما يجب قسمة وزن جسم ما G على حجمه V، ويرمز

$$\gamma = \frac{G}{V} \qquad [48.3]$$

G – وزن السائل أو الغاز في (gr) أو (kg)؛

V – حجم السائل أو الغاز في (cm^3) أو (m^3).

1.6.3 كثافة السوائل

غير أنه في الحالات التطبيقية يستخدم للمنتجات البترولية اصطلاح الكثافة النسبية d_4^{20} وهي نسبة الكثافة المختبرة إلى كثافة الماء النقي عند درجات الحرارة القياسية. ودرجات الحرارة القياسية المستعملة بالنسبة للماء 4 °C +، وبالنسبة للمنتجات البترولية 20 °C + .

إذن، الكثافة النسبية d_4^{20} هي نسبة وزن حجم للمادة المختبرة عند درجة الحرارة (t) إلى وزن نفس الحجم من الماء النقي عند درجات الحرارة القياسية. وتعرف أيضا بالكتلة الحجمية (Masse volumique).

وقد تم اختيار درجة الحرارة القياسية للماء (4 °C +) لأن كثافة الماء النقي عند هذه درجة الحرارة تساوي 1.000 تقريبا في فرنسا تقاس الكثافة عند درجة الحرارة 20 °C ويرمز لها بـ d_4^{20} .

$$\frac{\text{كثافة المادة المختبرة عند } 20°C}{\text{كثافة الماء النقي عند}} = d_4^{20} \qquad [49.3]$$

في البلاد الانجلوسكسونية تستعمل درجات الحرارة القياسية لكل من المادة المختبرة و الماء النقي 60 °F أي 15.56 °C ويعبر عنها أيضا بالوزن النوعي Specific gravity.

$$\frac{\text{كثافة المادة المختبرة عند } 60°F}{\text{كثافة الماء النقي عند } 60°F} = \text{Sp gr}^{60}\!/_{60} \qquad [50.3]$$

وبما أن كثافة الماء النقي عند 60 °F تساوي 1.0095 g/cm^3 فإنه للحسابات الهندسية يؤخذ عدد 1.000 بصورة تقريبية. ويستخدم كل من مفهومي الكثافة النسبية والوزن النوعي في الصناعة النفطية حيث تنطبق عليهما قيمتهما العددية.

باستثناء بعض الحسابات التي تتطلب تدقيقا كبيرا يمكن المزج بين الوزن النوعي $\text{Sp gr}^{60}\!/_{60}$ والكثافة النسبية d_4^{15}. والحقيقة هناك علاقة بين الاصطلاحين

$$d_4^{20} = 0.9904 \ \text{SpGr}^{60}\!/_{60}$$

أو

$$\text{SpGr}^{60}\!/_{60} = 1.002 \ d_4^{15} \qquad [51.3]$$

ملاحظة: يتطابق مفهوم الكثافة على الكتلة الحجمية.

يستعمل أيضا في الصناعة النفطية لتعيين الكثافة اصطلاحا حدده المعهد الأمريكي للبترول بدرجات °API (الحروف الأولى من اسم المعهد الذي وضع هذا السلم American Petroleum Institute) بعبر به عن الوزن النوعي أو ما يسمى بالكثافة المعيارية أو القياسية للنفط الخام والمنتجات النفطية. وهو سلم يشبه تقريبا درجات بومي Baume وتعين الكثافة القياسية هذه بدرجات °API حسابيا من العلاقة التالية.

$$°\text{API} = \frac{141.5}{\text{spgr}^{60}\!/_{60}} - 131.5 \qquad [52.3]$$

وقد وضعت هذه المعادلة لتوضيح الفروق البسيطة في كثافة النفوط الخام والمنتجات البترولية لأنها في أغلب الأحيان تكون أقل من واحد. وحسب المعادلة أعلاه فإن الزيت ذي الوزن النوعي يساوي 1.000 تبلغ كثافته 10 بدرجات °API . وتبعا لذلك تتمتع القطفات ذي الأوزان النوعية المنخفضة بدرجات °API عالية والعكس بالعكس.

وقد تم إدخال هذين المعاملين 141.5 و 131.5 في درجات °API لتعويض الخطأ الناجم عن تدريج (أي المعايرة) المكثافات الأولي التي تم وضعها في الخدمة والمدرجة حسب درجات بومي.

ودرجات بومي Baumé لا يزال يستخدم لحد الآن وهو طريقة فرنسية لتحديد تركيز الحامض في المحلول المائي

$$\text{Baume} = \frac{140}{\text{densite}} - 130 \qquad [53.3]$$

هناك جداول تسمح بالانتقال من درجات °API إلى سلم الوزن النوعي والعكس أيضا أنظر الملحق في آخر الكتاب يعتبر كل من الوزن النوعي و الكثافة من الصفات الفيزيائية الرئيسية لمعرفة ضروب النفط ومنتجاته. وتعتمد أساسا على نطاق غليان القطفات البترولية ونسبة وجود هذه القطفات في هذا النطاق وكذلك على نوع الهيدروكربونات السائدة في

تركيبها. كما أن الوزن النوعي يعكس على سوقه التجاري.

ومن المعروف أن كثافة البرافينات أقل من كثافة النافثينات التي لها نفس عدد ذرات الكربون في الجزيء وكثافة النافتينات بدورها أقل مما للهيدروكاربونات الآروماتية.

ولكثافة البترول والمنتجات البترولية علاقة عكسية مع درجة الحرارة. فهي تقل بارتفاع درجة الحرارة والعكس صحيح. ويجري تغيير الكثافة عند تغير درجة الحرارة طبقا لمعادلة خطية وضعها مندلييف وفق الصيغة التالية (23).

$$d_4^t = d_4^{20} - \alpha\ (t-20) \qquad [54.3]$$

أو

$$d_4^{20} = d_4^t + \alpha\ (t-20)$$

حيث: d_4^t - الكثافة النسبية عند درجة حرارة معينة t °C.

α - المعامل الحراري للكثافة ويتغير بتغير كثافة المنتجات البترولية.

الجدول 2.3 يعطي قيم α وفقا لكثافة المنتج البترولي.

الجدول 2.3 تصحيح كثافة المواد البترولية السائلة عن طريق المعامل (α) حسب درجات الحرارة

d_4^{20}	α	d_4^{20}	α
0.7000 - 0.7099	0.000897	0.8500 - 0.8599	0.000699
0.7100 - 0.7199	0.000887	0.8600 - 0.8699	0.000686
0.7200 - 0.7299	0.000870	0.8700 - 0.8799	0.000673
0.7300 - 0.7399	0.000857	0.8800 - 0.8899	0.000660
0.7400 - 0.7499	0.000844	0.8900 - 0.8999	0.000647
0.7500 - 0.7599	0.000831	0.9000 - 0.9099	0.000633
0.7600 - 0.7699	0.000818	0.9100 - 0.9199	0.000620
0.7700 - 0.7799	0.000792	0.9300 - 0.9399	0.000594
0.7900 - 0.7999	0.000778	0.9400 - 0.9499	0.000581
0.8000 - 0.8099	0.000765	0.9500 - 0.9599	0.000567

مثال: كثافة النفط الخام عند 22 °C تساوي d = 0.8130، ما هي كثافته عند 20 °C.

الحل: كما ذكر أنفا فان الكثافة تقل بارتفاع درجة الحرارة حسب المعادلة

$$d_4^t = d_4^{20} - \alpha\ (t-20)$$

$$d_4^{20} = 0.8130 - \alpha\ (22-20)$$

حيث : $0.8130 < d < 0.850$.

وحسب الجدول ، 2.3 α يساوي 0.000752.

إذن كثافة النفط الخام تساوي $d_4^{20} = 0.8130 - 0.000752 \times 2 = 0.8115$

أي

$$d_4^{20} = 0.8115$$

كذلك تتغير كثافة سائل بتغير درجة الحرارة وفقا للشكل 14.3 الذي يستخدم عادة للهيدروكربونات والقطفات البترولية كيفما كان تركيبها الكيمائي.

مثال: ما هي كثافة منتج بترولي عندF° 600، إذا كانت كثافته القياسية عند F° 60 تساوي API° 29.3 .

الحل: الشكل 14.3 يعطي الكثافة أو الوزن النوعي حسب درجة الحرارة t°C.

في هذه الحالة الكثافة القياسية تعادل الوزن النوعي Specific gravity وبذلك نحول

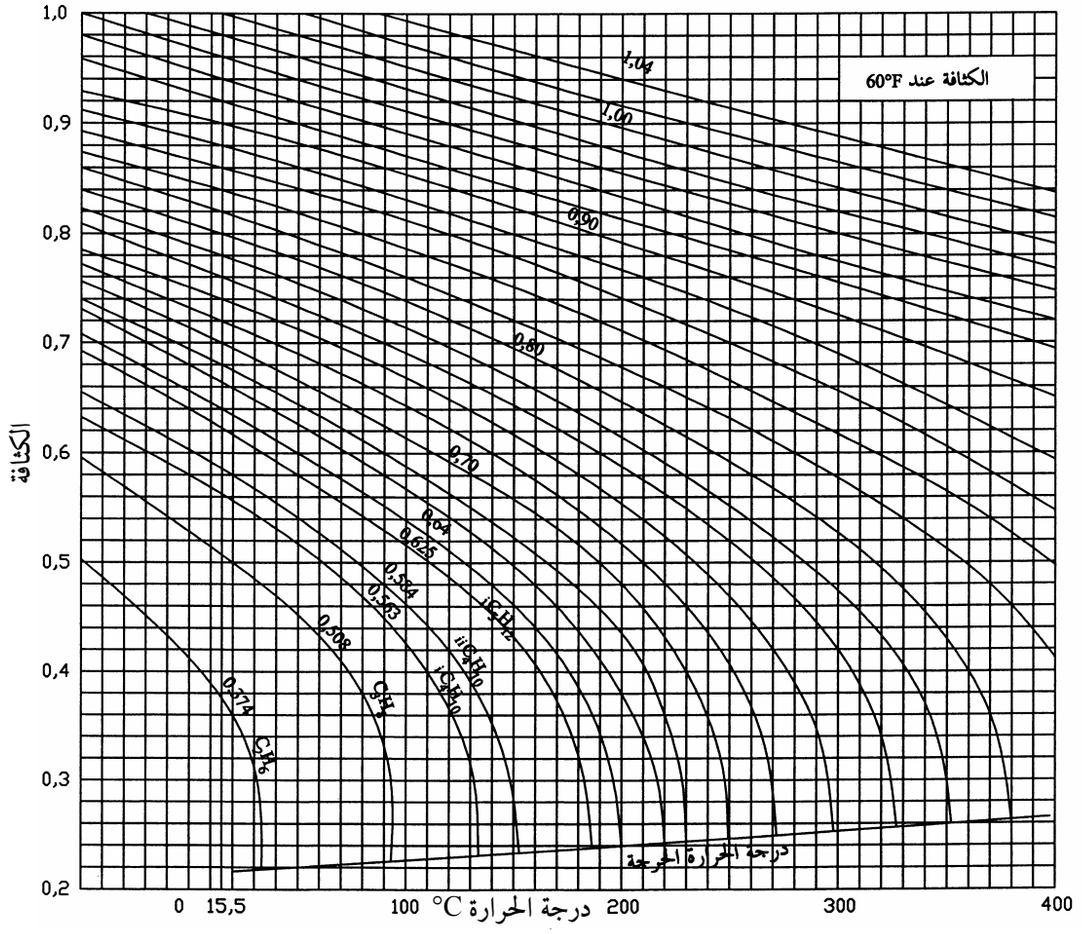
$$d = 29.3\ °API = 0.880$$

$$t = 600\ °F = 316\ °C$$

$$t = 60\ °F = 15.56\ °C$$

وعن طريق الشكل 14.3 وانطلاقا من نقطة 316 °C في الإحداثيات الأفقية نقرأ على منحنى الكثافة $d_{15,5} = 0.880$ الموافقة لكثافة المنتج البترولي والتي تساوي على الإحداثيات الرأسية $d = 0.678$.

إذن كثافة المنتج البترولي عند 316 °C تساوي $d = 0.678$.



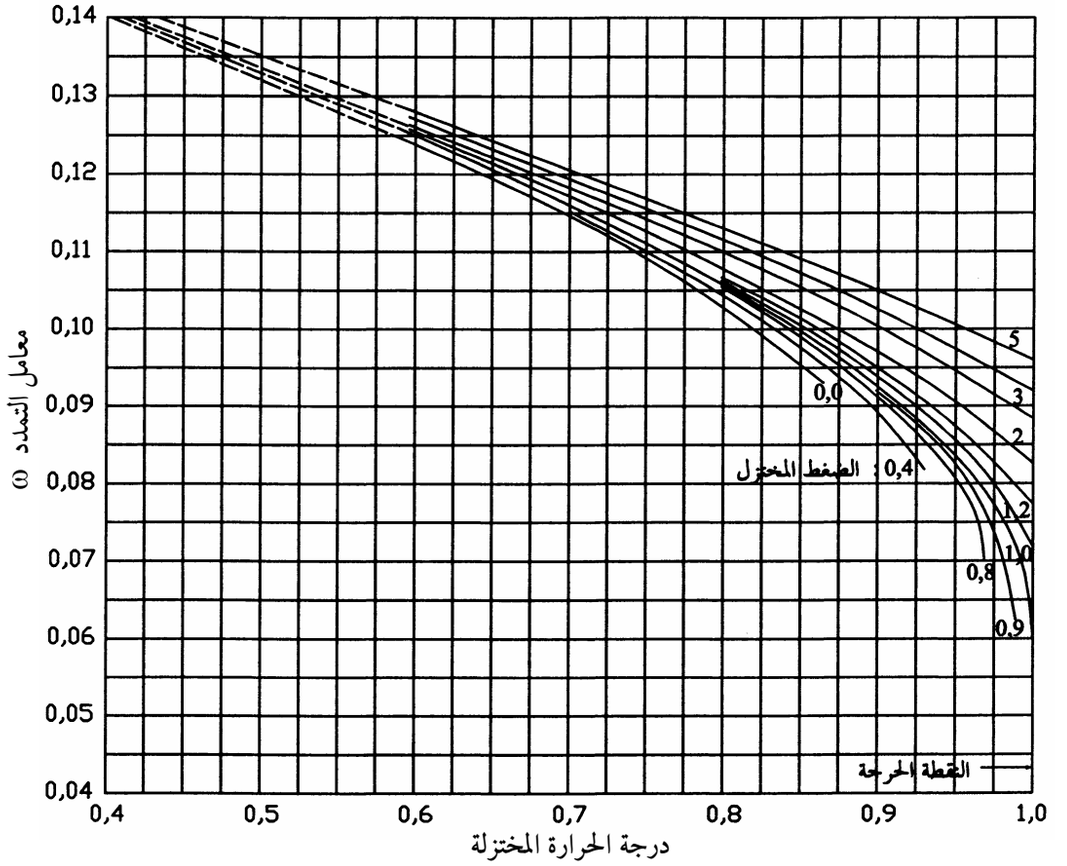
الشكل 14.3 تغيير الكثافة للهيدروكربونات أو القطفات البرافينية في الطور السائل وفق درجة الحرارة .

1.1.6.3 معامل التمدد

ومن جهة أخرى عند حرارة مرتفعة يجب مراعاة تأثير الضغط، لذلك وضع واتسن و غمسون Gamson و Wastson مخططا (الشكل 15.3) يحدد قيمة معامل التمدد ω وفقا للإحداثيات المختزلة أو شبه المختزلة للضغط ودرجة الحرارة كما في العلاقة التالية (32).

$$\frac{d_1}{\varpi_1} = \frac{d}{\varpi} \qquad [55.3]$$

مثال: زيت الوقود كثافته 0.845 = ومتوسط معدل درجة غليانه حسب منحنى t_{mav} = 290 °C ASTM ما هي كثافته عند t = 380 °C وتحت ضغط P = 50 atm.



الشكل 15.3 معامل التمدد ω للسوائل حسب الإحداثيات المختزلة (17).

و من خلال الشكل 15.3 نجد معامل التمدد ω = 0.141 وحسب العلاقة

أي $$\frac{d_1}{\omega_1} = \frac{0.845}{0.141} = 6$$

إذن $$\frac{d}{\omega} = 6$$

نستعمل نفس الطريقة بالنسبة للظروف التالية :

عند $t = 360\ °C$ ، $P = 50\ atm$ تكون الإحداثيات المختزلة كالتالي:

$$T_r = \frac{T}{T_{pc}} = \frac{380 + 273}{744} = 0.878$$

$$p_r = \frac{p}{p_{pc}} = \frac{50}{17} = 2.94$$

الشكل 15.3 يعين لنا معامل التمدد وهو $\omega = 0.102$.

إذن كثافة زيت الوقود في هذه الحالة تكون $d = 6 \times 0.102 = 0.612\ g/cm^3$.

ومعنى هذا أنه لو لم نأخذ بعين الاعتبار الضغط لكانت الكثافة عند درجة الحرارة 380 °C حسب المخطط رقم 14.3 تساوي 0.550 ، وهذا أقل بكثير من الرقم السابق.

2.1.6.3 متوسط الكثافة

يحسب متوسط الكثافة (الوزن النوعي) لمخلوط المنتجات البترولية كمقدار وزن متوسط نظرا لكونهما خاصيتين جمعيتين حسب الصيغة التالية:

$$d_m = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2 + \cdots + v_n d_n}{v_1 + v_2 + \cdots + v_n} = \frac{\sum v_i d_i}{\sum vi} \qquad [56.3]$$

وبما أن $G = dv$ و فان المعادلة يمكن كتابتها بالشكل التالي:

$$d_m = \frac{G_1 + G_2 + \cdots + G_n}{\frac{G_1}{d_1} + \frac{G_2}{d_2} + \cdots + \frac{G_n}{d_n}} = \frac{\sum G_i}{\sum \frac{G_i}{d_n}} \qquad [57.3]$$

حيث : G - وزن المركب (i)

v - حجم المركب (i)

d - كثافة المركب (i)

$i = 1, 2, ..., n$.

وبما أن التركيز الوزني $x_i = \frac{G_i}{G_m}$ فإنه يمكن كتابة العلاقة التالية:

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_n = 1 \qquad [58.3]$$

إذن كثافة الخليط تساوي :

$$d_m = \frac{1}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \ldots + \frac{x_n}{d_n}} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_i}} \qquad [59.3]$$

2.6.3 كثافة الغازات والأبخرة

بالنسبة لكثافة الغازات والأبخرة، يستخدم كل من مفهومي الكتلة الحجمية masse volumique ويعبر عن وحدتها بـ kg/m^3 ويرمز لها بـ ρ_g أو الكثافة النسبية مقارنة بالهواء ويرمز لها بـ d.

إذن الكتلة الحجمية لغاز أو بخار هو كمية هذا الغاز في وحدة الحجم في الظروف العادية للحرارة والضغط:

أي (الضغط: $P = 760\ mm\ Hg$ ؛ ودرجة الحرارة: $t = 0\ °C$) .

وحسب فرضية أفوقادرو فإن مولا واحدا أي غرام مول واحد (الوزن الجزيئي الغرامي الواحد) لأي غاز يشغل حجما موليا في الظروف العادية (درجة حرارة 0 °C وضغط 760 mm Hg) يساوي 22.414 لتر أو كيلوغراما مولا واحدا لأي غاز يشغل حجما موليا يساوي $22.414\ m^3$ وفي نفس الظروف.كذلك تنص الفرضية على أن الأحجام المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي في نفس درجة الحرارة والضغط على نفس العدد من الجزيئات. لذا فان كتلة هذا الغاز m تساوي وزنه الجزيئي M .

إذن الكتلة الحجمية لأي غاز ρ_g تساوي قسمة الوزن الجزيئي لهذا الغاز على الحجم المولي في الظروف العادية: أي عند $P = 1\ atm$، $t = 0\ °C$.

$$\rho_g = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{الحجم المولي}}$$

أو

$$\rho_g = \frac{M}{22.414}\ \left(kg/m^3\right) \qquad [60.3]$$

أين : M - الوزن الجزيئي

وفي النظام الانجلو- سكسوني وفي نفس الظروف العادية

$$\rho_g = \frac{M}{359}\ \left(\text{lb/cu ft}\right) \qquad [61.3]$$

تنطبق هذه العلاقة على أي هيدروكاربون غازي أو على مخلوط مكون من مركبات غازية. ولتعيين الكثافة النسبية لغاز ما يجب قسمة كتلة حجم هذا الغاز (m) عند ظروف معينة من درجة الحرارة والضغط على كتلة نفس الحجم من الهواء (m_1) عند نفس الظروف.

$$d = \frac{m}{m_1} \qquad [62.3]$$

ومن جهة أخرى إذا اعتبرنا الغاز مثاليا وفي نفس الظروف الحرارية والضغط العادية Normal conditions أي عند $P = 1\ atm$، $T = 273.16\ °K$، $V = 22.414\ m^3$، فإن الكتلة m تساوي الوزن الجزيئي للغاز M. في هذه الظروف كتلة 22.414 من الهواء تزن 28.9 kg معنى هذا أن الكتلة الحجمية للهواء أي Masse volumique تساوي $1.293\ kg/m^3$.

أي: $28.9\ kg = 22.414\ m^3 \times 1.293\ kg/m^3$.

كيف توصلنا إلى هذه النتيجة ؟

نحن نعرف أن الهواء يتكون من:

79 % من N_2 حيث الوزن الجزيئي M =28؛

21 % من O_2 حيث الوزن الجزيئي M = 21.

إذن $m_1 = 0.79 \times 28 + 021 \times 32 = 28.84 \approx 28.9 \ \ kg$

وحسب التعريف السابق فان كتلة أي غاز m تساوي وزنه الجزيئي M .

لذا فان الكثافة النسبية لغاز ما تساوي $d = \frac{M}{28.9}$ [63.3]

ومن جهة أخرى وعند درجة حرارة كلفن المطلقة T (°K) والضغط P (atm) فإن كثافة الغاز في (kg/m^3) يكون حسابها حسب الصيغة التالية:

$$\rho_g = \rho \ \frac{273}{t + 273} \ P \qquad [64.3]$$

وبما أن الكتلة الحجمية لأي غاز تساوي $\rho = \frac{M}{22.414}$ فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة كالآتي:

$$\rho_g = \frac{M}{22.4} \frac{273}{t + 273} P \qquad [65.3]$$

أو $\rho = \frac{273}{22.4} \ \frac{MP}{T}$ أي $\rho = 12.2 \ \frac{MP}{T}$ [66.3]

والآن لندرس كيف تحسب كثافة الغازات المثالية واللامثالية.

1.2.6.3 كثافة الغازات المثالية

كما سبق ذكره أنفا، كل الغازات أو أبخرة الهيدروكربونات تكون تحت ضغط أقل من 3 atm لها سلوك مثالي وتنطبق عليها معادلة الغازات المثالية التالية:

$$PV = nRT \qquad [67.3]$$

وحسب التعريف العام لكثافة الغازات (الكتلة الحجمية) الذي ينص كالتالي:

حيث: V_m - الحجم المولي للمركب $\rho_g = \frac{M}{V_m}$ [68.3]

M - الكتلة أو الوزن الجزيئي

وحسب المعادلة [67.3]، فان V_m يساوي

$$V_m = \frac{RT}{P} \qquad [69.3]$$

إذن كثافة الغاز المثالي هي:

$$\rho_g = \frac{PM}{RT} \qquad [70.3]$$

حيث: M – الوزن الجزيئي في .(g-mole)؛ P- الضغط في (atm)؛ T- درجة الحرارة المطلقة في .K°؛

V – الحجم في cm^3 فإن R - ثابت الغازات المثالية في هذه الحالة يكون R = 0.08205 .

وحسب المعادلة [67.3] فإن

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{22.4}{273.2} = 0.08205$$

وإذا كان: M - الوزن الجزيئي في .(kg-mole)؛ P– الضغط في(atm) ؛ T- درجة الحرارة المطلقة في .K°؛ V– الحجم في cm^3 فإن R - ثابت الغازات المثالية. في هذه الحالة يكون R = 82.05.

وفي النظام الانجلو–سكسوني إذا كان M- (lb mole) ، P- (psi) ، V- (cu ft) ، T- (°R) في هذه الحالة يكون R = 10.73.

2.2.6.3 كثافة الغازات الحقيقية (اللامثالية) :

كذلك إذا كانت هذه الغازات أو أبخرة الهيدروكربونات موجودة تحت ضغط أكثر من 3 atm، فإنها تسلك سلوكا غير مثالي (non ideal) أي واقعيا. وتنطبق عليها قوانين الغازات اللامثالية كقانون فانديرفالز Vander Waals التالي الذي سبق ذكره.

$$(p + \frac{a}{v^2})\,(v - b) = RT$$

حيث: (a) و (b) ثوابت خاصة بالغاز أو قانون معامل الانضغاطية الذي يكتب كالتالي:

$$PV = znRT \qquad [71.3]$$

حيث: z- معامل الانضغاطية ويمكن إيجاده باستخدام المخطط المعمم 13.3 بعد حساب الإحداثيات المختزلة T_r و P_r.

غير أنه في حالة خليط أبخرة، يتكون هذا الأخير، بالإضافة إلى هيدروكاربونات نقية، من بخار الماء ومن غازات أخرى لا تنتمي إلى فئة الهيدروكاربونات مثل H_2، O_2، N_2 ، يجب الأخذ بعين الاعتبار أن هذه الهيدروكربونات توجد تحت ضغط جزئي محدد بـ $P\sqrt{y_{HC}}$ وليس كما هو معروف بالطريقة الكلاسيكية Py_{HC} . ماكسويل يقترح طريقة لإيجاد الكثافة بعد حساب الحجم المولي V_m.

المثال التالي يوضح هذه الطريقة.

مثال: غاز طبيعي يتكون بالمائة موليا من 7 % نيتروجين، 83 % ميثان، 5 % ايثان، 3 % بروبان و 2 % بيوتان. أحسب كثافة هذا الغاز (الكتلة الحجمية) عند درجة الحرارة 50 °C وتحت ضغط 70 atm بحيث تفصل القطفة الهيدروكاربونية عن النيتروجين (17).

لذلك بالنسبة للميتان وبما أن الغاز يقع تحت ضغط 70 atm أي أكثر من 3 atm، فإنه يعتبر غاز حقيقي، لذا تنطبق عليه المعادلة [71.3] وحسب المعادلة العامة لكثافة الغاز [69.3]، فانه يجب حساب الحجم المولي V_m:

$$V_m = \frac{RT}{P}\left(y_{HC}\, z_{HC} + y_a\, z_a + y_b\, z_b + L\right) \qquad [72.3]$$

فإذا كان معامل الانضغاطية للقطفة الهيدروكربونية والغازات الأخرى هو ... $z_{HC}, z_a, z_b,$ وفي حالة الغازات الدائمة يكون : $z_a = z_b = L = 1$ تصبح المعادلة [72.3] كالآتي :

$$\left[1 - y_{HC}\left(1 - z_{HC}\right)\right] V_m = \frac{RT}{P} \qquad [73.3]$$

$$V_m = \frac{RT}{P}\left[1 - y_{HC}\left(1 - z_{HC}\right)\right] \qquad [74.3]$$

إذن لنحسب الإحداثيات المختزلة للقطفة الهيدروكربونية في مثالنا هذا وهما P_r و T_r.

$$T_r = \frac{273 + 50}{273 - 65.4} = \frac{323}{2076} = 1.557$$

$$P_r = \frac{70}{45.6}\sqrt{0.93} = 1.483$$ الحل

المواد	% موليا Y_i'	الوزن الجزيئي M	الوزن G	القطفة الهيدروكربونية			
				الضغط الحرج	درجة الحرارة	% P_{cr}	% T_{cr}
النيتروجين	7	28	196	-	-	-	-
الميتان	83	16	1328	45.8	-82.4	3800	- 6839
الإيتان	5	30	150	48.2	32.2	241	161
االبروبان	3	44	132	42	96.8	126	290
البيوتان	2	58	116	37.4	152.2	75	304
القطفة الهيدروكربونية	93	18.55	1726	45.6	-65.4	4242	6084
المجموع	100	19.22	1922				6084

ملاحظة: قيم درجة الحرارة الحرجة للهيدروكربونات معطاة بدرجة °K وتوجد في الكتب الخاصة بالثرموديناميكية.

وحسب هاتين القيمتين يمكن إيجاد معامل الانضغاطية للقطفة الهيدروكاربونية z_{HC} حسب الشكل 13.3 وهو يساوي 0.9، أما z للنيتروجين فهو يساوي 1 إذن الحجم المولي يكون حسب المعادلة [74.3] كالتالي

$$V_{av} = \frac{0.08205 \times 323}{70}\left[1 - 0.93\ (1 - 0.9)\right] = 0.36\ \ m^3$$

$$\rho = \frac{19.22}{0.36} = 53.4\ \ kg/m^3$$

ملاحظة: قيم و للمركبات المذكورة معطاة في الجدول المذكور أعلاه.

تحسب قيمة معدل الضغط الحرج للقطفة الهيدروكاربونية وفق المعادلة [28.3] و [29.3] كالتالي:

أي $$P_{cr} = \frac{\sum \%P_{cr}}{\sum y'_i}$$

نفس الحساب بالنسبة لمعدل درجة الحرارة الحرجة

أي $$T_{cr} = \frac{\sum \%T_{cr}}{\sum y'_i}$$

3.2.6.3 طرق قياس الكثافة (الوزن النوعي)

توجد عدة طرق لقياس كثافة (الوزن النوعي) للنفط والمنتجات البترولية:

1- طريقة المكثاف (Hydrometer) ويعتبر من أبسط وأسرع الطرق المستخدمة للقياس التقريبي للكثافة. وهو يعمل على أساس قانون أرخميدس المعروف. وقد وضع سلم درجاته بحيث يتناسب وكثافة الماء عند 4 °C. ويتم قياس المنتج البترولي بغمس الجهاز في مخبار زجاجي Eprouvette الحاوي على المادة عند درجة حرارة (t). ويقرأ الوزن النوعي (الكثافة) عند تطابق سطح السائل مع تدرج السلم. والواقع أن دقة التعيين عن طريق هذت الجهاز ليست بالكبيرة ولا تبلغ إلا 0.001 بالنسبة للمنتجات المنخفضة اللزوجة و 0.015 للمنتجات اللزجة. ويستعمل لهذا الغرض مجموعة من المكاثيف ذات تدرج مختلف.

2- طريقة قنينة الكثافة Specific gravity bottel أو Picnometer و تعطى دقة أكثر في تعيين الكثافة إلى 0.0001. و تعتمد الطريقة على مقارنة وزن المنتج البترولي المأخوذ في حجم معين مع وزن نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة.

3- طريقة الأنبوب الشعري Capillary tube وهي أكثر دقة من الطرق السالفة الذكر في قياس الكثافة وتعتمد على مقارنة وزن حجم معين من المنتج البترولي في الأنبوب الشعري مع وزن نفس الحجم من الماء النقي في نفس الأنبوب الشعري عند نفس درجة الحرارة. ويستعمل هذا الجهاز خاصة للمنتجات البترولية ذات الكثافة المنخفضة كالغازلين مثلا.

4- طريقة الكثافة الإلكترونية وهي تعيين فترة التذبذب لسائل في أنبوب ذي الشكل U.

7.3 الوزن الجزيئي Molecular Weight

يعتبر الوزن الجزيئي من الخواص الفيزيوكيميائية الأساسية للنفط والقطفات البترولية. ويستخدم بكثرة عند حساب الحرارة الكامنة للتبخر، حجم الأبخرة البترولية، الضغط الجزئي، الطبيعة الكيميائية للقطفات البترولية....الخ.

ويتوقف حساب الوزن الجزيئي للبترول والقطفات البترولية بصورة أساسية على معرفة الوزن الجزيئي للمركبات الداخلة فيها وعلى النسب المكونة لها. ونظرا لتمتعه بخاصية الجمع فإن الوزن الجزيئي لمخلوط ما يكون حسب الصيغة التالية:

$$M_m = x'_1 M_1 + x'_2 M_2 + \cdots + x'_n M_n \qquad [75.3]$$

$$M_m = \sum_{i=1}^{n} x'_i \, M_i \qquad [76.3]$$

أو

حيث : – الوزن الجزيئي للمركب

x'_i – الكسر الجزيئي للمركب (i)

x_i – التركيز الوزني للمركب (i)

ومن ناحية أخرى يمكن إيجاد الكسر الجزيئي أو التركيز الوزني من المعادلة التالية:

$$x_i \, M_m = x'_i \, M_i \qquad [77.3]$$

$$x_i = \frac{x'_i \, M_i}{M_m} \quad \text{أو} \quad x'_i = \frac{x_i M_m}{M_i} \qquad [78.3]$$

ويمكن إيجاد الوزن الجزيئي للمخلوط عن طريق مجموع العدد الجزيئي الغرامي (أي عدد المولات) إذا عرفنا أن الكسر الجزيئي يساوي

$$x'_i = \frac{n_i}{N}$$

ويكون ذلك حسب الصيغة التالية:

$$M_m = \sum_{i=1}^{n} \frac{n_i}{N_i} \, M_i \qquad [79.3]$$

أما إذا عرفنا التركيز الوزني والوزن الجزيئي للمركبات المكونة لمخلوط ما فإن الوزن الجزيئي يكون حسب المعادلة التالية:

$$M_m = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{\frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \cdots + \frac{x_n}{M_n}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{x_i}{M_i}} \qquad [80.3]$$

$$M_m = \frac{1}{\frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \cdots + \frac{x_n}{M_n}} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{M_i}} \qquad [81.3]$$

أو

حيث: x_i - التركيز الوزني Concentration massique.

كذلك يحسب الوزن الجزيئي لمخلوط القطفات البترولية بالجمع كمقدار وزني متوسط :

$$M_m = \frac{G_1 + G_2 + \cdots + G_n}{\frac{G_1}{M_1} + \frac{G_2}{M_2} + \cdots + \frac{G_n}{M_n}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} G_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{G_i}{M_i}} \qquad [82.3]$$

حيث : G_i– وزن المركب (i).

M_i- الوزن الجزيئي للمركب (i).

ومن ناحية أخرى كلما ارتفعت درجة حرارة الغليان للقطفة البترولية يزداد الوزن الجزيئي لها. وتجدر الملاحظة أنه عند نفس درجات الغليان تمتاز قطفات الأنواع البرافينية من النفط بأكبر وزن جزيئي وقطفات الأنواع النافتينية الأروماتية بأقل وزن جزيئي. أما القطفات ذات القاعدة النافتينية فإنها تشغل مكانا وسطا.

وبعبارة أخرى: $M_{par} > M_{nap} > M_{aro}$

ووفقا لما قيل آنفا فإنه توجد علاقة معينة بين درجات الغليان والوزن الجزيئي للقطفات البترولية وقد حدد فينوف Voinov (23) هذه العلاقة عن طريق الصيغة التالية:

$$M = a + bt_m + ct_m^2 \qquad [83.3]$$

حيث : t- متوسط درجة حرارة الغليان للقطفة البترولية.

a ،b ،c - ثوابت تتعلق بعامل التمييز K_{UOP} مبينة في الجدول 3.3.

الجدول 3.3 قيم الثوابت a، b، c المتعلقة بعامل التمييز K_{UOP}

K_{uop}	10	10.5	11	11.5	12
a	56	57	59	63	69
b	0.23	0.24	0.24	0.225	0.18
C	0.0008	0.0009	0.0010	0.00115	0.0014

حيث عامل التمييز K_{UOP} يساوي

$$K_{uop} = \frac{\sqrt[3]{T_m\,°R}}{sp\ gr^{60}/_{60}} \qquad [84.3]$$

أو

$$K_{uop} = \frac{1.216\sqrt[3]{T_m\,°K}}{d_{15}^{15}}$$

T °R- درجة الحرارة المتوسطة للغليان المعبر عنها بدرجات رانكين Rankine .

T °K- درجة الحرارة المتوسطة للغليان المعبر عنها بدرجات كلفين Kelvin.

Sp g- $^{60}/_{60}$ °F specific gravity à 60 .

d_{15}^{15}- الكثافة عند 15 °C.

وللقطفات البترولية الخفيفة كالبنزين الخفيف والبنزين الثقيل فينوف يقترح المعادلة التالية

$$M = 60 + 0.3t + 0.001\,t_m^2 \qquad [85.3]$$

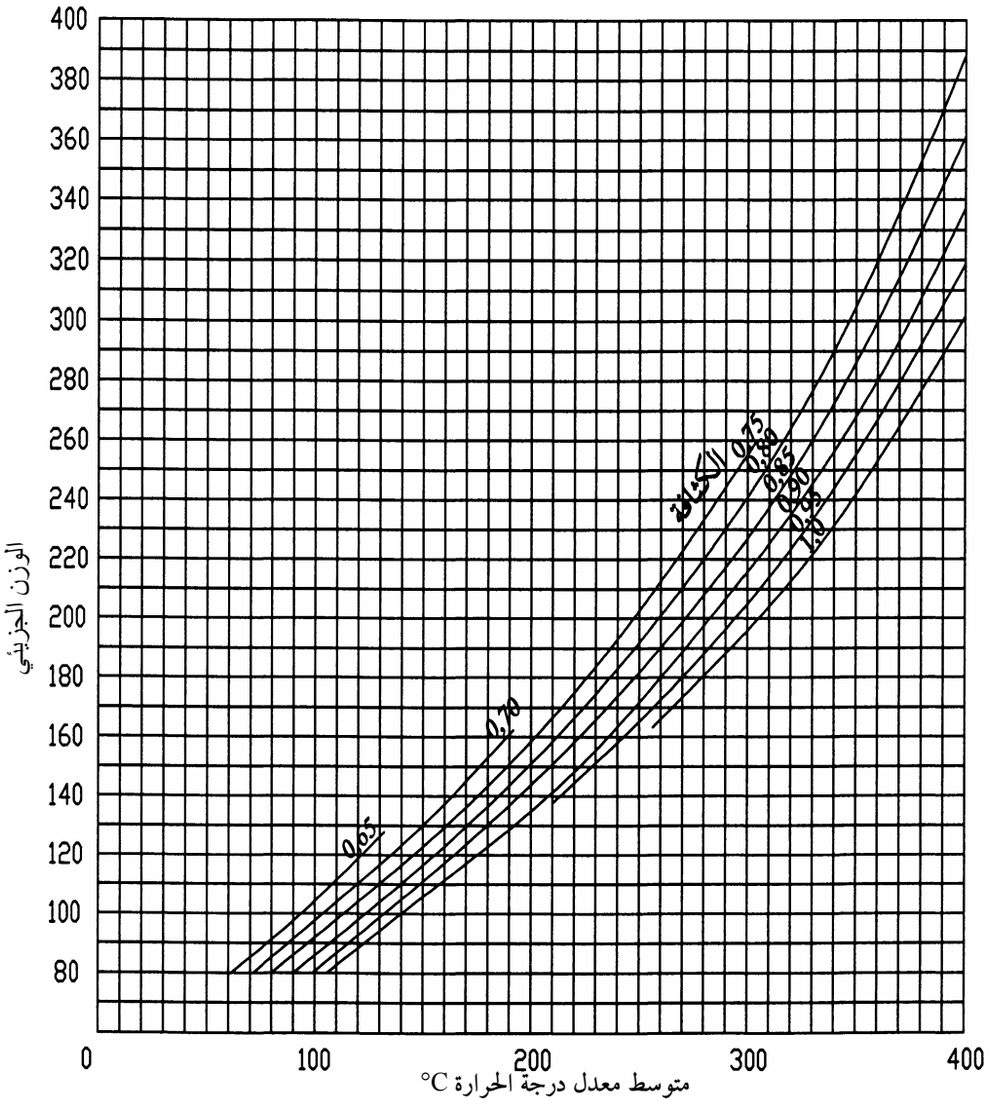
كذلك توجد طرق أخرى لتعيين الوزن الجزيئي للقطفة البترولية تعتمد على مخططات تتدخل فيها قيم فيزيائية مختلفة.

من هذه المخططات مخطط عامل المميزة K_{UOP} رقم 1.2 والمخطط رقم 16.3 حيث يمكن تحديد الوزن الجزيئي لقطفة بترولية إذا تم معرفة الكثافة ومعدل درجة حرارة الغليان للقطفة المعينة.

وتحدد العلاقة بين الوزن الجزيئي وكثافة القطفات البترولية ذات اللون الأكمد أي (غير شفاف) مثل البترول الخام والقطفات المتبقية وفق الصيغة التالية التي اقترحها (كريك) Kraigue (23).

$$M = \frac{44.29\ d_{15}^{15}}{1.3 - d_{15}^{15}} \qquad [86.3]$$

حيث : d_{15}^{15} – كثافة القطفة البترولية.



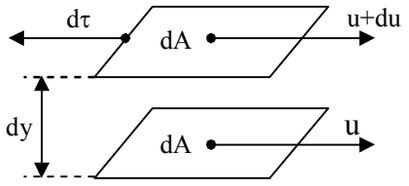
8.3 اللزوجة Viscosity

المعروف أن كل مائع (غاز أو سائل) حقيقي يتمتع بخاصية المقاومة عند إزاحة إحدى طبقاته بالنسبة لطبقة أخرى تحت تأثير قوة خارجية، هذه الخاصية أو هذه المقاومة هي نتاج الاحتكاك الداخلي لجزيئات السائل، ويعبر عن هذا الاحتكاك الداخلي بمعامل الاحتكاك واصطلاحاً باللزوجة.

ومن جهة أخرى عرف نيوتن Newton اللزوجة بالمعامل النسبي (Proportional coefficient) المختص بمائع، يقع بين السرعة النسبية وقوة الاحتكاك الموازية للجريان.

وتعرف اللزوجة بثلاث مفاهيم: اللزوجة الدينامكية أو المطلقة، الكينماتية والنسبية (17) .

1.8.3 اللزوجة الدينامكية أو الحراكية أو المطلقة



لنفرض عنصرين ممثلين بسطحين متحركين وبسرعتين مختلفتين على التوالي، u و u + du، وبتأثير قوة على كل واحد منهما كما هو موضح في الشكل التالي (17):

نلاحظ أن احتكاك هذين السطحين يولد قوة dF تعاكس اتجاه السرعة الموازية لحركة السطحين، بحيث تحاول تأخير حركة أحدهما بالنسبة إلى الآخر. فإذا كانت مساحة السطحين تسمى بـ dA والبعد بين السطحين بـ dy فإن العلاقة بين القوة المعاكسة والقوة الضرورية للإبقاء على الحركة حسب نيوتن تكون كالتالي:

$$dF = -\mu\, dA \frac{du}{dy} \qquad [87.3]$$

حيث: μ – معامل الاحتكاك أو اللزوجة الدينامكية (المطلقة) أو التحريكية.

$\frac{du}{dy}$ - تفاضل السرعة بالنسبة للبعد أي مشتقة سرعة المائع مأخوذ عموديا بالنسبة لاتجاه التدفق.

علامة ناقص "-" تدل على أن اتجاه قوة الاحتكاك معاكس لاتجاه الحركة ومن ناحية أخرى

$$\frac{dF}{dA} = \tau \qquad [88.3]$$

حيث: τ – تسمى إجهاد القص

القص: يعني الإزاحة الموازية بين سطحين متوازيين يتحركان باتجاهين متعاكسين.

إذن $$dF = \tau\, dA \qquad [89.3]$$

من هنا يمكن أن نعرف اللزوجة **الدينامكية** (أو**المطلقة**) بأنها نسبة إجهاد القص إلى تدرج السرعة. هذه النسبة تبقى ثابتة بالنسبة للسائل النيوتوني:

أي

$$\mu = \frac{\tau}{\frac{du}{dy}}$$

أو

$$\mu = \frac{\frac{dF}{dA}}{\frac{du}{dy}}$$

أو

$$\mu = \frac{dF}{dA}\,\frac{dy}{du} \qquad [90.3]$$

إذن اللزوجة الدينامية (المطلقة) تساوي:

$$\mu = \frac{F}{A}\,\frac{dy}{du} \qquad [91.3]$$

ملاحظة: يقال سائل نيوتوني من حيث خواصه اللزوجية، ولإيجاد الوحدات الخاصة باللزوجة الدينامية نحدد أبعـاد هـذه اللزوجة كالآتي:

$$\mu = \frac{\text{Force x Lenght}}{\text{Area x Speed}} \qquad [92.3]$$

حيث: (F) القوة Force

(dy) الطول Length

(A) المساحة Area

(du) السرعة Speed

$$F = ma = \text{masse x accélération}$$

$$F = M\,L\,T^{-2} = M\,L\,/\,T^2$$

$$A = L^2$$

$$dy = L$$

$$du = L\,/\,T$$

حيث :(m) كتلة masse

(a) تسارع acceleration

إذن أبعاد اللزوجة الديناميكية تكون كالأتي:

$$\mu = \frac{MLT^{-2}L}{L^2\,LT^{-1}}$$

[93.3] $$\mu = \frac{ML}{T^2}\ \frac{1}{T^2}\ \frac{LT}{L} = \frac{M}{LT} = \frac{1\text{gr- masse}}{\text{cm} \times \text{seconde}}$$ أو

وانطلاقا من هذا نجد أن وحدة قياس اللزوجة الديناميكية في النظام الدولي (CGS) (س.غ.ث) أي سنتمتر، غرام، ثانية للوحدات هي البواز Poise (P_o) أو السنتي بواز centiPoise (cP_o).

والبواز عبارة عن قوة قدرها دين واحد 1dyne تحرك سطحا مساحته $1cm^2$ وبسرعة 1 cm / s بالنسبة لسطح آخر مساحته $1cm^2$ يقع على بعد 1cm بالنسبة للسطح الأول.

في النظام س غ ث CGS البواز يساوي:

[94.3] $$1\ \text{Poise} = \frac{\text{gramme} - \text{masse}}{\text{cm} \times \text{sec}}$$

وبما أن هذه الوحدة تبدو كبيرة، فإنه يستخدم عادة الجزء من المائة من البواز أي السنتي بواز، $cPo = 10^{-2}$ Poise مثال، الماء عند الدرجة 20 °C له لزوجة تساوي = 1cPo .

وفي النظام المتري للوحدات (M K H) (م. ك. س) متر، كيلوغرام، ساعة:

[95.3] $$\frac{1\ \text{kg-masse}}{\text{m} \times \text{h}} = \frac{1\ 000\ \text{g}}{100\ \text{cm} \times 3\ 600\ \text{s}} = 0.00278\ \text{Po} = 0.278\ \text{cPo}$$

وفي النظام الإنجليزي:

$$\frac{\text{lb masse}}{\text{ft} \times \text{hr}} = \frac{454}{30.48 \times 3600} = 0.00413\ \text{Po} = 0.413\ \text{cPo}$$

أو

$$1\text{cPo} = 2.42 \frac{\text{lb} - \text{masse}}{\text{ft x hr}}$$

2.8.3 اللزوجة الكينماتية (الحركية) Kinematic viscosity

كلمة الكينماتية أو الحركية تعني خاص بالحركة المجردة.

اللزوجة الكينماتية (الحركية) عبارة عن ناتج قسمة اللزوجة الديناميكية أو المطلقة للسائل على كثافته ρ عند نفس درجة الحرارة

[96.3] $$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

أبعادها تحدد كالآتي:

[97.3] $$\nu = \frac{M\ L^{-1}\ T^{-1}}{\frac{M}{L^3}} = \frac{M}{L\ T}\ \frac{L^3}{M} = \frac{L^2}{T}$$

ووحداتها الأساسية في النظام (CGS س.غ.ث) هي الستوك Stoke (St) والسنتي ستوك centistoke (cSt) أي:

$$\nu = \frac{\frac{gr - masse}{cm\,s}}{\frac{g}{cm^2}} = \frac{cm^2}{s} = 1Stoke\ (St) \qquad [98.3]$$

أما السنتي ستوك : 1 centiStoke (cSt) = 10^{-2} Stoke.

أما في النظام المتري (M K H م.ك.س)

$$1\ \frac{m^2}{h} = \frac{10^4\ cm^2}{3600\ s} = 2.778\ St = 277.8\ cSt$$

في الحسابات الصناعية يستعمل الوحدات التالية:

$$m^2 / h = 277.8\ cSt$$

$$ft^2 / hr = 25.8\ cSt$$

الوحدة المستعملة بكثرة حاليا للمنتجات البترولية هي: m^2 / s أو mm^2 / s أي سنتي ستوك cSt.

3.8.3 اللزوجة النسبية

هي عبارة عن النسبة بين لزوجة سائل ما إلى لزوجة الماء المقطر عند درجة حرارة 20 °C، وهو تعريف شبيه بتعريف الكثافة، والحال هذا فان لزوجة الماء المقطر عند هذه الدرجة تساوي 1 cPo كما سبق ذكره.

وإذا كان كل من اللزوجة الديناميكية والكينماتية عبارة عن قيم فيزيائية يعبر عنها بوحدات مطلقة يمكن استخدامها للأغراض الحسابية، فان اللزوجة النسبية عبارة عن قيم نسبية ذات فائدة عملية للمنتجات البترولية. وفعلا تستخدم اللزوجة النسبية للحصول أساسا على النوعية التجارية لزيوت التزييت.

توجد أجهزة عديدة لتعيين اللزوجة في الصناعة النفطية تعمل كلها على مبدأ قياس زمن التدفق اللازم لكمية قياسية من المنتج البترولي بتأثير وزنه خلال فتحة قياسية في الجهاز، وكل جهاز معين بوحدات خاصة تتطابق وزمن التدفق وتعرف بوحدات اللزوجة التحكمية وهي كالتالي:

– جهاز أو (ملزاج) سايبولت يونفرسال Saybolt Universal viscosimeter، وهو يقيس زمن التدفق بثواني سايبولت يونفرسال Second Saybolt Universal SSU_{100} عند درجة حرارة 100 °F إذا كان السائل سريع التدفق نسبيا.

– جهاز أو (ملزاج) سايبولت فورول Saybolt Furol viscosimeter (fuel and road oil ويستعمل عندما يكون السائل لزجا نوعا ما، في هذه الحالة يحتوي الجهاز على فتحة أوسع وعندئذ يقاس زمن التدفق عند درجة حرارة 210 °F بثواني سايبولت فورول Second Saybolt Furol SSF_{210}. ويستخدم هذا الجهاز لقياس اللزوجة السيبولية لزيوت الطرق الإسفلتية [1]، وهو من صنع شركة يونفرسال للمنتجات الزيتية لذلك فهو معتمد بصورة رئيسية في الولايات المتحدة الأمريكية.

– جهاز أو (ملزاج) ريدوود Redwood viscosimeter، يعتمد على نفس المبدأ السابق الذكر وتقاس اللزوجة بثواني ريدوود Second Redwood، ويستعمل بصورة رئيسية في بريطانيا ودول الكومنويلث.

[1] المقصود بفيورول : مزيج من زيوت الوقود وبيتومين الطرق أي Furol : Fuel and Road Oils

– جهاز أو (ملزاج) إنغلر Engler viscosimeter، يستخدم أساسا في أوروبا، وتقاس اللزوجة بـدرجات إنغلـر degree Engler وتسمى أحيانا باللزوجة الاصطلاحية.

ويطلق على درجات إنغلر النسبة بين الزمن الذي يستغرقه تدفق 200 ml من المنتج البترولي عند درجة حرارة الاختبار في ملزاج إنغلر وبين الوقت الذي يستغرقه تدفق نفس الحجم من الماء المقطر عند درجة حرارة 20 °C حسب الصيغة التالية:

$$°E = \frac{\tau_1}{\tau_{20}} \qquad [99.3]$$

حيث: τt – زمن التدفق لـ 200 ml من المنتج البترولي عند درجة حرارة (t).

τ20 – زمن التدفق لنفس الحجم من الماء المقطر عند درجة حرارة 20 °C.

ما يجدر ذكره في هذا المقام هو أن هذه الأجهزة تستخدم حاليا فقـط للقطفـات الثقيلـة كـالزيوت السـوداء أو مـواد ذات لزوجة عالية نوعا ما وذلك لصعوبة جريانها في أجهزة ذات الأنبوب U.

توجد كذلك أجهزة أخرى تسمى بالملازج الشعرية وتعتمد نفس المبدأ في طريقة قياس اللزوجة بالأجهزة السـابقة الـذكر ولكن بدقة أكثر. أساس هذا القياس هو معرفة درجة ميوعة سائل يجري خلال أنبوب شـعري معقـوف علـى شـكل U مـن نمط "كانن– فانسك" Canon-Fenske أو "أسـتوالد" Ostwald أو "أوبلوهـد" Ubbelohde وتسـتخدم هـذه الأجهـزة بكثـرة في المختبرات والمعاهد لقياس اللزوجة الكينماتية للمنتجات النفطية طبقا للعلاقة التالية:

$$\nu = Ct \qquad [100.3]$$

حيث: ν– اللزوجة الكينماتية، (cSt)

t– زمن التدفق (s)

C– معامل المعايرة الثابت للأنبوب وهو خاص بكل ملزاج يسلم من طرف صانع الملزاج.

ولقياس اللزوجة الكينماتية يغمر الأنبوب الشعري داخل حمام مائي ثابت درجة الحرارة، أي مزود بمسخن ومنظم درجـة الحرارة. وعند الحصول على درجة حرارة الاختبار، يقاس زمن التدفق لحجم معين مـن السـائل محـدد بـين علامـتين عليـا وسفلي. ثم تحسب اللزوجة الكينماتية حسب العلاقة السابقة.

وقد اقترح المكتب الوطني الأمريكي للمقاييس National Bureau of Standards (NBS) اسـتخدام الصـيغ التاليـة لإيجـاد اللزوجة الكينماتية إذا كان السائل المعني لزجا.

$$\nu_t = 7.41\,E_t \;;\; \nu_t = 0.0731\,E_t - \frac{0.0631}{E_t} \;;\; \nu_t = 0.219\,t - \frac{149.7}{t} \qquad [101.3]$$

حيث: t- زمن التدفق في ثواني سايبولت يونفرسال (SSU) .

Et- درجات إنغلر (°Engler).

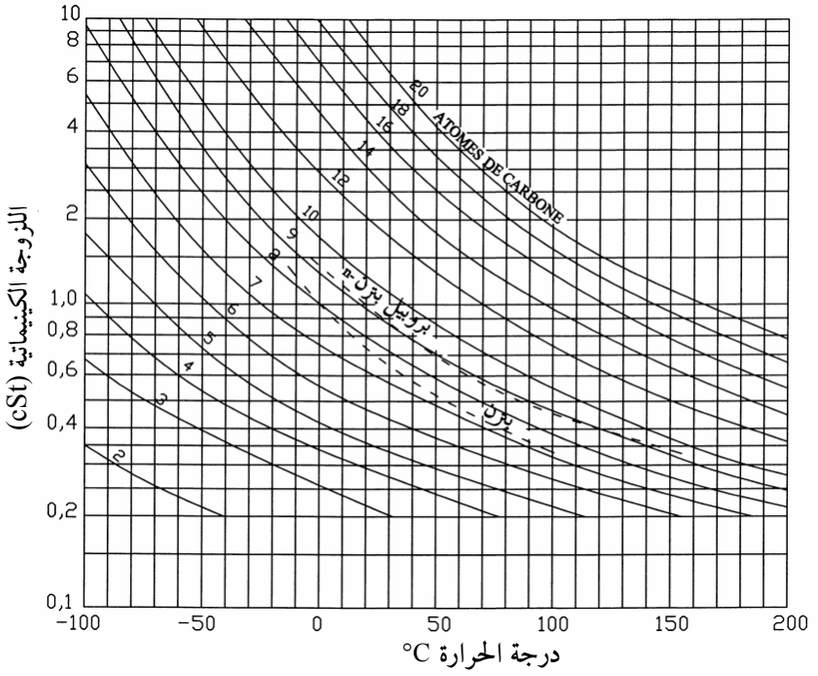
بالإضافة إلى هذا وضعت الجمعية الأمريكية لاختبار المواد ASTM مخططات تسمح بتحويل الوحدات المختلفـة القياسـية اللزوجة إلى وحدة السنتي ستوكس (أنظر المخطط في الملحق) وذلك لتسهيل الحسابات.

تعتبر اللزوجة من الخصائص المهمة في تصنيع زيوت التزييت بحيث يمكن عن طريقها تحديد الأنواع المختلفة لهذه الزيوت، ثم اختبار الزيت الملائم لأغراض واستعمالات معينة ومحددة. كذلك يعتمد عليها في تصنيف زيوت الوقود Fuels-Oils. وأخيرا تستخدم كمعيار يحدد من خلاله نوعية ضخ المنتجات البترولية ونموذج الجريان في القنوات والأنابيب.

4.8.3 لزوجة الهيدروكربونات النقية

بالنسبة للزوجة الهيدروكربونات النقية فقد تم تحديدها وفق عدد ذرات الكربون الذ يملكه الهيدروكربون، الشكل 17.3 (17).

يبين لزوجة بعض المركبات البرافينية والأروماتية الصرفة حسب عدد ذرات الكربون. لمعرفة أكثر عن هذا الموضوع يمكن الرجوع إلى المرجع Handbook of Natural Gas Engineering حيث يزود الباحث عن لزوجة كل من الهيدروكربونات النقية السائلة والبخارية.



الشكل 17.3 اللزوجة الكينيماتية للمواد الهيدروكربونية السائلة.

5.8.3 لزوجة الأبخرة

أما بالنسبة للغازات أو الأبخرة فان اللزوجة تتغير بتغير درجة الحرارة والضغط معا. الشكل 18.3 يبين لزوجة الأبخرة تحت ضغط 1 atm وفق الوزن الجزيئي فقط ولا تأثير هنا للتركيبة الكيميائية (33).

أما إذا كان الضغط أكبر من 1 atm فإن المخطط يأخذ شكلا آخر كما هو مبين في الشكل 19.3(34) الذي يعطي العلاقة بين لزوجة بخار تحت الضغط P واللزوجة عند ضغط 1atm حسب الإحداثيات المختزلة أو شبه المختزلة.

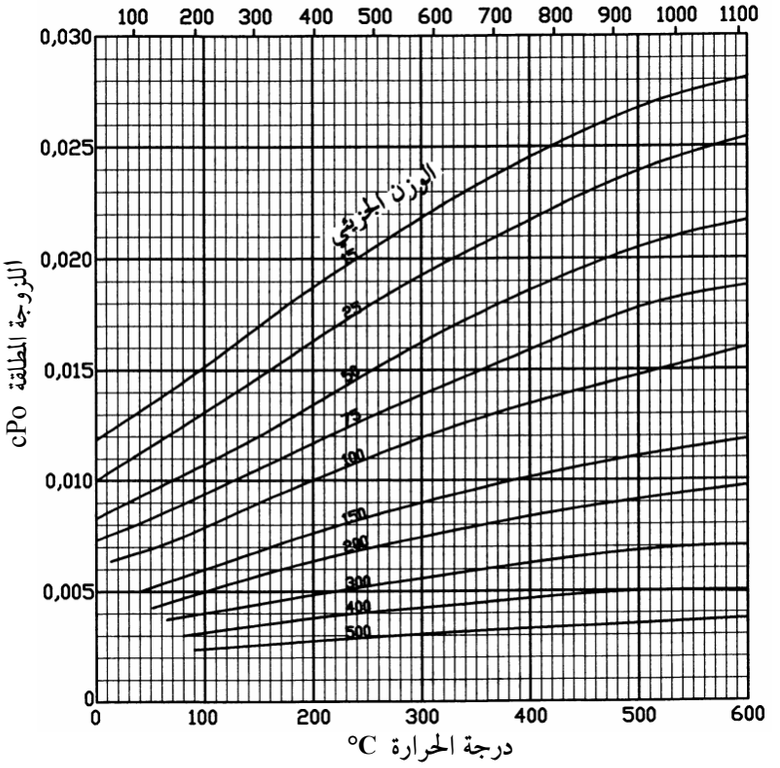
$$P_r = \frac{P}{P_{cr}}$$

أي

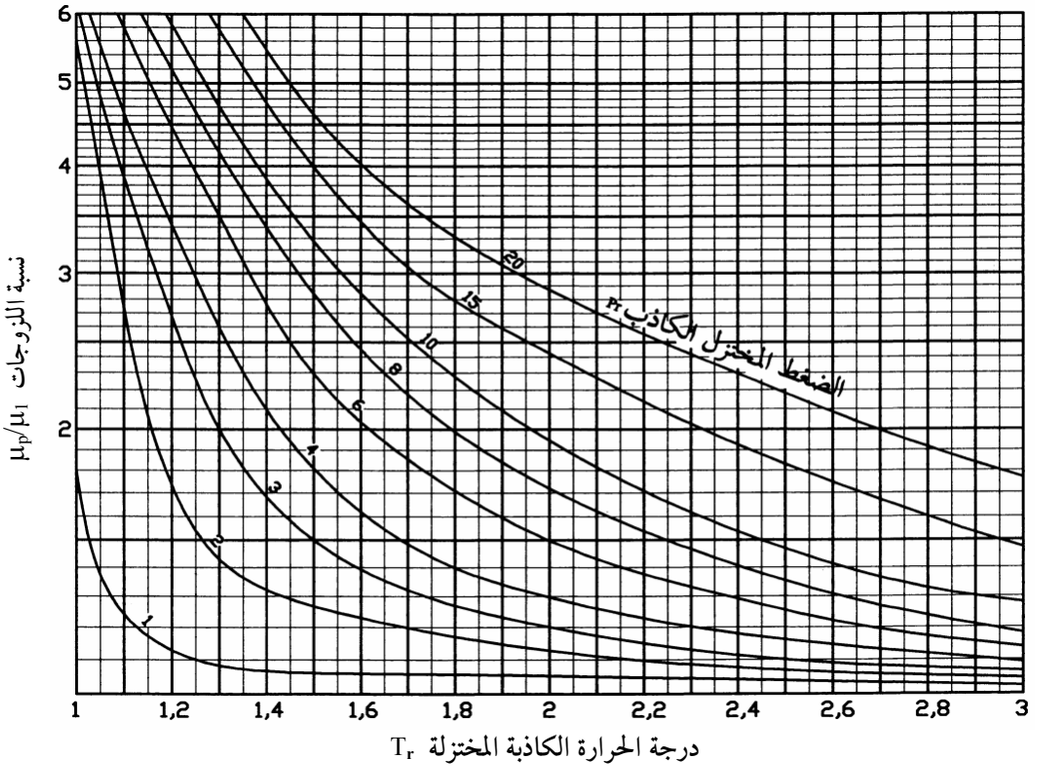
$$T_r = \frac{T}{T_{cr}}$$

حيث: T_r- درجة الحرارة المختزلة، T_{cr}- درجة الحرارة الحرجة، T- درجة الحرارة الموجودة في المنظومة،

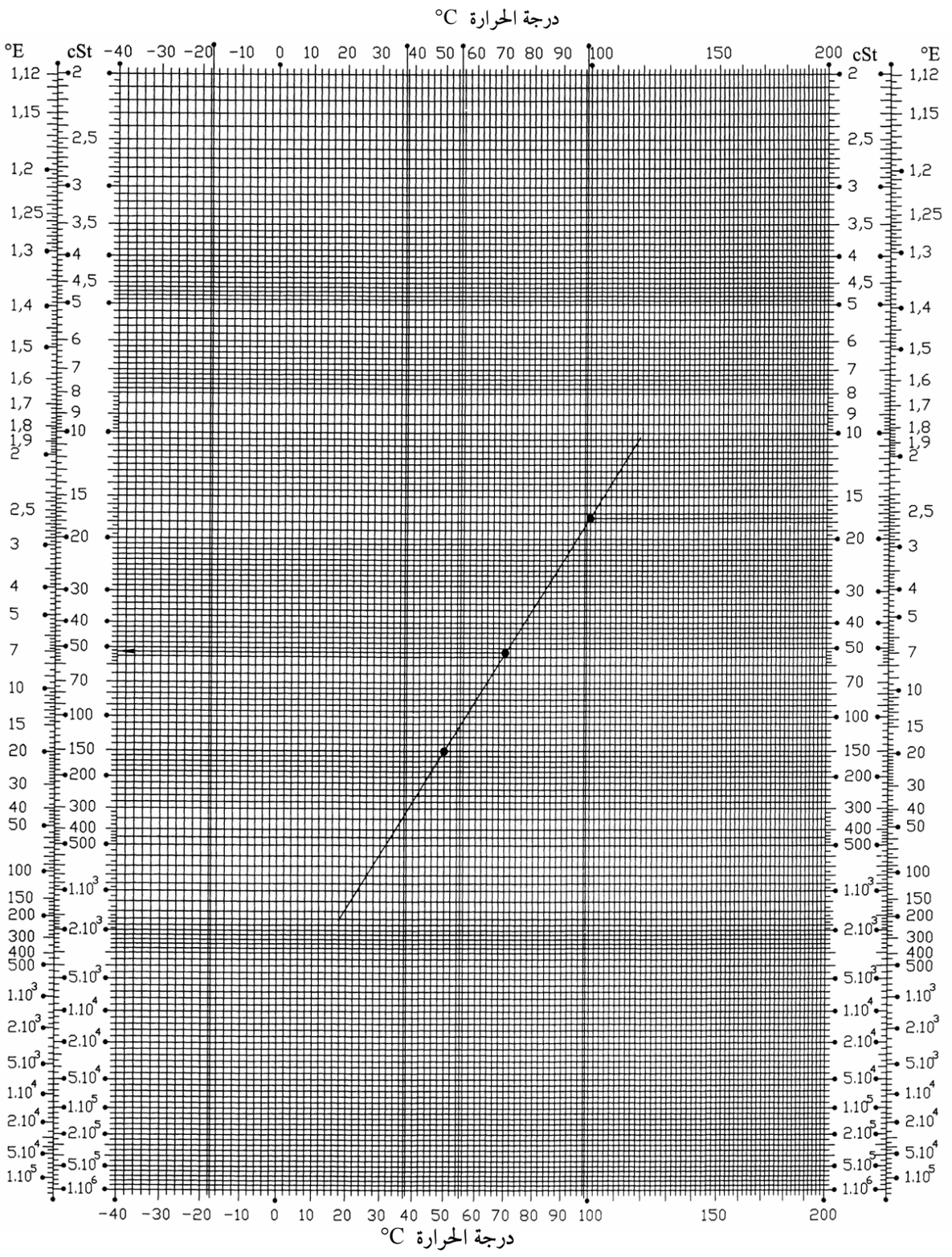
P_r- الضغط المختزل، P_{cr} - الضغط الحرج ، P - الضغط الموجود في المنظومة.



الشكل 18.3 لزوجة الهيدروكربونات الغازية تحت ضغط atm 1



الشكل 19.3 لزوجة الهيدروكربونات الغازية تحت الضغط.



الشكل 20.3 العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة (28).

ومن جهة أخرى لإيجاد لزوجة خليط من الغازات في الضغط الجوي ماكسويل يقترح صيغة الجمع التالية:

$$\mu_m = \frac{\sum N_i \mu_i \sqrt{M_i}}{\sum N_i \sqrt{M_i}} \qquad [102.3]$$

حيث: Ni- التركيب المولي لمركب (i)،

MI- الوزن الجزيئي لمركب (i)؛

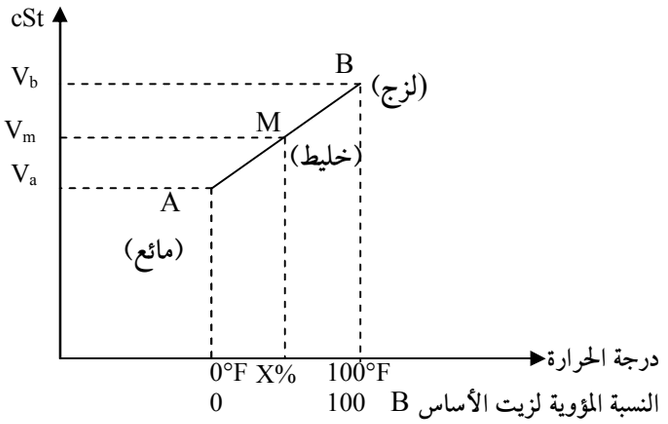
μ- اللزوجة الديناميكية لمركب (i).

6.8.3 لزوجة المخالط أو القطفات البترولية

علاقة اللزوجة بدرجة الحرارة يعتبر أمرا في غاية الأهمية، إذ تنخفض لزوجة سائل بارتفاع درجة الحرارة وتزداد بانخفاضها مثلها مثل الكثافة. لذلك توجد مخططات على شكل خطوط بيانية تربط العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة بشكل عام، وترسم هذه المخططات عادة على ورق بياني لوغاريتمي نحصل من خلالها على العلاقة على شكل خطوط مستقيمة. وبذلك يمكن قراءة اللزوجة عند أي درجة حرارة، أو العكس أي قراءة درجة الحرارة للحصول على أي لزوجة. الشكل 20.3 (28).

الشكل 21.3 (17) يربط كل منهما العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة على شكل خطوط بيانية مستقيمة تمثل تغير اللزوجة الكينماتية (cSt) درجتين حراريتين مختلفتين أو أكثر تسمح بمعرفة نوعية الهيدروكربون أو القطفة البترولية.

مثال: إذا كانت لزوجة قطفة زيتية عند درجة حرارة 100 °C و 50 °C تساوي على التوالي 2.6 °E و 20 °E. عين لزوجة الزيت بوحدات °E عند درجة حرارة 70 °C.



الشكل 21.3 استخدام المخطط اللوغاريتمي ASTM.

الحل: من خلال الشكل 20.3 (28) نرسم خطا بيانيا يجمع بين اللزوجتين عند 50 °C و 100 °C، ثم من درجة 70 °C نرسم خطا عموديا يتقاطع مع الخط البياني، من نقطة التقاطع نرسم خطا أفقيا إلى أن يتقاطع مع سلم الوحدات عندئذ تقرأ اللزوجة وهي 7.1°E أو 54 cSt.

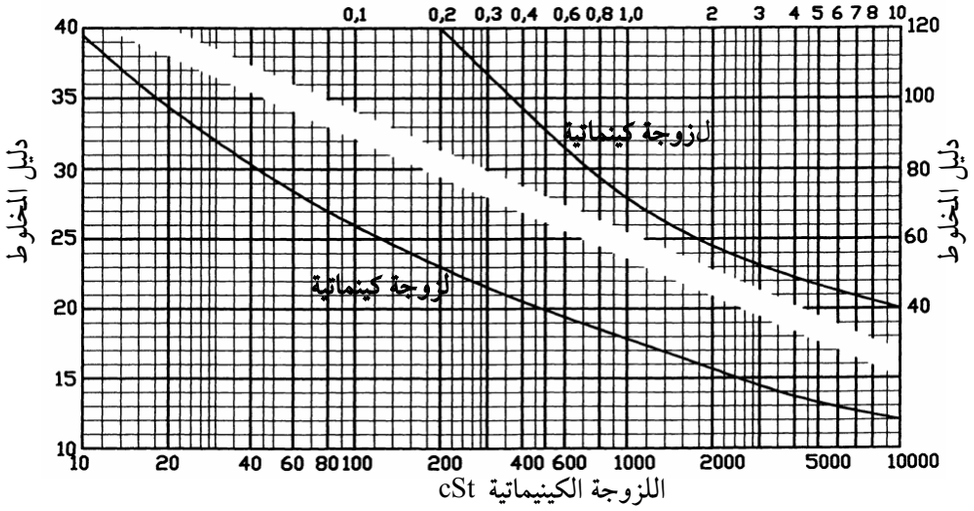
اللزوجة خاصية لا تتمتع بخاصية الجمع، لذلك لا يمكن حساب لزوجة خليط مكون من منتجين نفطيين كمقدار وزني متوسط. وعند وجود اختلاف كبير بين لزوجة هذين المنتجين تكون لزوجة الخليط المحسوبة من المعادلة الخطية أكبر من اللزوجة المعينة بالتجربة وعلى أساس النتائج التجريبية تم اقتراح عدة صيغ تسمح من خلالها تعيين لزوجة خليط ما.

أولا- الشركة الأمريكية لاختبار المواد ASTM (35) أوصت باستخدام المخطط البياني اللوغاريتمي "لزوجة –درجة الحرارة" الشكل 21.3.

وقد اقترحت استعمال الجزء (0–100°F) الخاص بدرجات الحرارة كسلم للنسبة المئوية للمركب الأكثر ميعاً في الخليط. وفي هذه الحالة ولقياس لزوجة خليط مكون من منتجين نفطيين A وB، نضع عند نقطة 0°F لزوجة المركب الأكثر لزجا (va) وعند نقطة 100 °F لزوجة المركب الأكثر ميعا (vb) (أي لزوجة منخفضة) بحيث يكون قياس كل من اللزوجتين في

نفس درجة الحرارة. ثم توصل النقطتان بخط مستقيم لنحصل على نقطة تمثل لزوجة المخلوط وفقاً لتركيبه حيث x % تمثل النسبة المئوية للمركب الأكثر لزجاً. هذه الطريقة تعطي نتائج جيدة عندما يكون للمنتجات النفطية معامل لزوجة (VI) متقاربة

ثانيا- ماكسويل يقترح استخدام ما يسمى بطريقة المزج وهي تعويض اللزوجات بقيم معاملها التي تتمتع بخاصية الجمع. الشكل 22.3 (15) يحدد الصلة بين اللزوجة الكينماتية ومعامل المزج. وبهذه الطريقة نحصل أولاً على قيم معامل المزج ثم على لزوجة الخليط بالسنتي ستوكس.



الشكل 22.3 دليل المخلوط للزوجة الكينماتية.

ونبقى مع تعيين لزوجة المخالط. فقد تم وضع مخطط اللزوجة البياني المسمى بمخطط مولين قورفيتش Moline Gourvitch الشكل 23.3 (23)، وعن طريقه يمكن حل إشكاليتين اثنتين وهما:

الأولى: تعيين لزوجة المخلوط لمركبين اثنين بنسبتين محددتين وبلزوجتين مختلفتين مأخوذتين في نفس درجة الحرارة.

الثانية: تعيين النسبة بين المركبين في المخلوط للحصول على منتج ذي لزوجة معينة في درجة حرارة معينة.

المثالان يبينان بوضوح كيفية استعمال هذا المخطط.

مثال 1: خليط متكون من مركبين A و B.

المركب A له لزوجة $\nu 50 = 12$ cSt.

المركب B له لزوجة $\nu 50 = 60$ cSt .

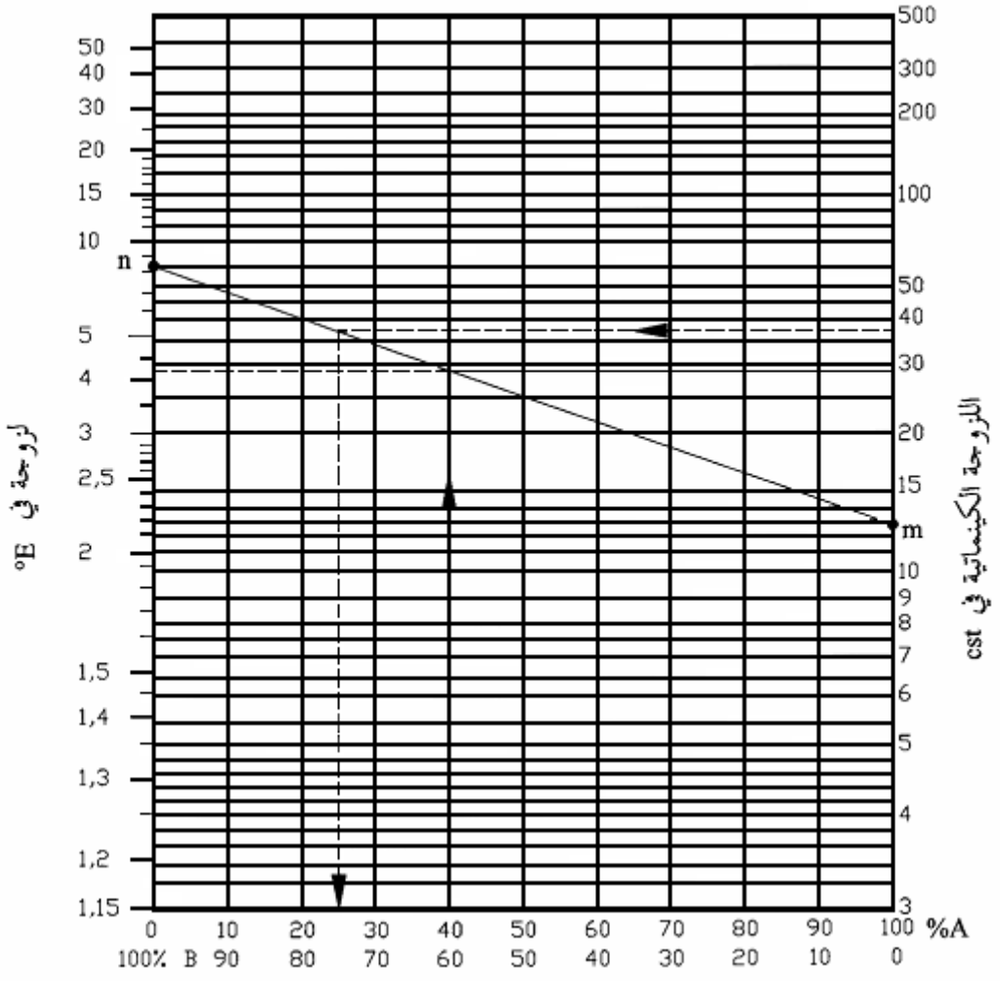
أوجد لزوجة هذا الخليط عند درجة حرارة 50 °C متكون من 40 % حجماً من زيت A و 60 % حجماً من زيت B.

الحل لتعيين لزوجة هذا المخلوط، وعن طريق الشكل 23.3 توضع نقطة (m) على الإحداثي العمودي المقابل لنسبة 100 % للزيت الذي لزوجته $\nu 50 = 12$ cSt، ونقطة (n) على الإحداثي العمودي المقابل لنسبة 100 % للزيت الذي لزوجته $\nu 50 = 60$ cSt ثم توصل النقطتان بخط مستقيم وبعد ذلك توضع نقطة على المحور الأفقي تمثل النسبة المئوية لكل من المنتجين مركب A = 40 % ومركب B = 60 % ويرسم خط عمودي حتى يتقاطع مع الخط المستقيم (mn) في نقطة (c).

ثم رسم من النقطة c خط مواز للمحور الأفقي إلى أن يتقاطع مع المحور العمودي فان نقطة التقاطع تعطينا قيمة لزوجة المخلوط وهي v50 = 30 cSt أنظر الشكل 23.3 .

مثال 2 : حدد النسبة المؤوية للمركبين A و B للحصول على مخلوط ذي لزوجة، عند درجة الحرارة 50 °C، v50 = 40 cSt.

الحل: لإيجاد لزوجة هذا المخلوط، ودائما عن طريق الشكل. 23.3، تحدد النسبة بين المركبين بالطريقة الآتية: يوصل خط مستقيم من اللزوجة المطلوبة إلى أن يتقاطع مع المستقيم الأول (الموجود في المثال الأول)، ثم يسقط من نقطة التقاطع عمود على المحور الأفقي، نقطة تقاطع هذا العمود مع المحور الأفقي يعطي مباشرة النسبة بين المركبين وهي على التوالي % 25 بالنسبة للمركب (A) و % 75 بالنسبة للمركب (B).



الشكل 23.3 مخطط مولين غورفيتش Moline Gourvitch للزوجة المخاليط.

الفصل الرابع

الخواص الحرارية للنفط ومشتقاته

قبل التطرق إلى الحديث عن الخواص الحرارية يجدر بنا التحدث عن بعض المفاهيم الخاصة بالحرارة.

مبدأ الحرارة Heat

الحرارة شكل من أشكال الطاقة الداخلية في حالة انتقال. وهي عبارة عن عملية انتقال طاقة من جزء من المنظومة لآخر أو من منظومة لأخرى بفعل فرق درجات الحرارة. ويطلق عليها في أغلب الأحيان بالطاقة الحرارية. وانتقال الطاقة من جسم أكثر حرارة إلى جسم أقل حرارة يتم بمعية جسيمات أي جزيئات لها أكبر طاقة (24).

1.4 الظواهر الفيزيائية أو تغيير الحالات

من المعروف أن كل جسم أو مادة متكونة من ذرات أو هي تجميع ذرات يتكون منها ما يسمى بجزيئات. وقد تظهر المادة على أشكال أو حالات مختلفة: صلب، سائل أو غاز. هذه الحالات تتميز حسب شدة تحريك أو خلط الذرات، وكلما كان التحريك عاليا كلما كانت المادة متجهة أكثر إلى الحالة الغازية. وتغيير هذه الحالات يكون على حساب كمية الحرارة الموجبة أو السالبة المزودة بها هذه المادة (ENSPM).

وبصفة عامة للحرارة ظاهرتان فيزيائيتان:

الظاهرة الأولى: إمداد جسم ما بحرارة حيث ينتج عنه:

1- رفع درجة الحرارة لهذا الجسم

2- وإحداث تغيير في الحالة الفيزيائية لهذا الجسم، وفي هذه الحالة يترتب عنها:

أ- إما انصهار جسم صلب

ب- أو تبخر سائل

الظاهرة الثانية: سحب حرارة من جسم ما وينتج عنه:

1- انخفاض في درجة الحرارة لهذا الجسم

2- تغيير أيضا في الحالة الفيزيائية لهذا الجسم، وفي هذه الحالة يكون التغيير:

أ- إما بتكثيف بخار

ب- أو تصلب سائل

من جهة أخرى ولأسباب تخص الحسابات يجب التمييز بين:

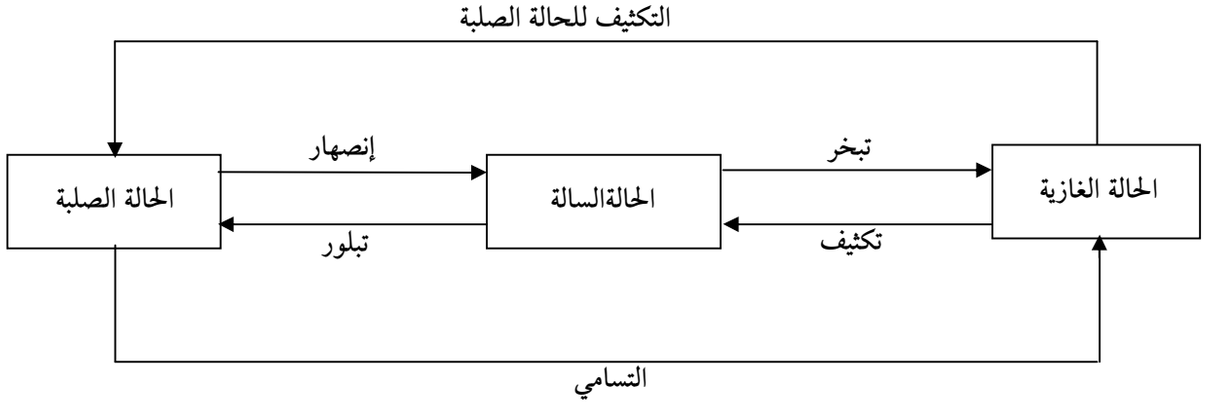
• **الحرارة المحسوسة** هي عبارة عن تزويد جسم ما بحرارة أو سحبها منه والتي ينتج من خلالها تغيير في درجة الحرارة دون تغيير في الحالة الفيزيائية لهذا الجسم.

• **الحرارة الكامنة** هي عبارة عن تزويد جسم ما بحرارة أو سحبها منه مع تغيير في الحالة الفيزيائية لهذا الجسم. ,قد يتم تغير الحالات الفيزيائية عند درجة حرارة وضغط ثابتين عندما يتعلق الأمر بأجسام نقية.أما بالنسبة للمخالط فإن تغيير الحالة الفيزيائية يتم مع تغيير درجة الحرارة.

• **السعة الحرارية** هي عبارة عن انتقال كمية حرارة في منظومة ما مع تغيير في درجة الحرارة من t_i إلى t_f وتعرف بالسعة الحرارية المتوسطة للمنظومة أو الحرارة النوعية، وتكتب بالصيغة التالية (23).

$$C = \frac{Q}{t_f - t_i}$$

يمكن توضيح تغيير هذه الحالات على شكل المخطط التالي:



2.4 وحدات كمية الحرارة

نظرا لأن الحرارة صورة من صور الطاقة وأن الجول هو الوحدة العامة للطاقة، فإنه يمكن استخدام نفس الوحدات المستعملة للشغل والطاقة وهي الجول Joules، أو كيلو واط/ ساعة Kilowatt/hour.

غير أنه في الصناعة يستخدم عادة وحدة خاصة لقياس كمية الحرارة وهي: **الكالورى** Calorie (Cal) وعناصرها المتعددة **الكيلوكالوري** Kilocalorie (Kcal) و الترمي Thermie (th).

1.2.4 السعة الحرارية للماء أو الكالوري أو (السعرة الحرارية)

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد (1g) من الماء المقطر درجة مئوية واحدة (سلسيوسCelsius) من 14.5 إلى 15.5 °C (24).

نسبت وحدة الكالوري للماء عندما بدء بموضوع قياس الحرارة لأول مرة في القرن الثامن عشر، وقد تم حصر قياسات درجات الحرارة بين 14.5 °C و 15.5 °C (24).

وتم اختيار هذين الرقمين 14.5 °C و 15.5 °C عندما اكتشف عن طريق التجربة أن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد (1g) من الماء من 0 إلى 1°C تختلف عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة الحرارة نفس الكمية من الماء من 30 °C إلى 31 °C.

لذلك يمكن تعريف الكالوري بأنه الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد (1g) من الماء من 14.5 إلى 15.5 °C.

2.2.4 الكيلوكالوري (كيلو سعرة) Kilocalorie (kcal)

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كيلو غرام واحد (1kg) من الماء المقطر درجة مئوية واحدة (1 °C من **14.5 °C** إلى **15.5 °C**).

مثال- لرفع درجة حرارة كيلو غرام واحد من الماء المقطر السائل من 30 °C إلى 50 °C، يجب تزويد هذا الماء بـ

1kcal x 20 أي 20 kcal.

3.2.4 الترمي Thermie (th)

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة طن واحد من الماء المقطر درجة مئوية واحدة (1 °C) وفي نفس المجال الحراري وتساوي مليون كالوري أي 1 000 000 cal = 1000 kcal = 1th.

إذن

1kcal = 1000 cal
1 th = 1000 kcal
1th = 1000 000 cal

ومن ناحية أخرى

1 cal = 4.1855 J
1 kcal = 4.1855 kJ
1 th = 4.1855 M J

1 kilocalorie = 4.1855 kJ

1 kilojoule = $23.90.10^{-2}$ kcal

مثال- كم هي كمية الحرارة اللازمة لتسخين طنا واحدا من الماء من 20 °C إلى 100 °C ؟

الجواب: الفرق في درجة الحرارة هو: $\Delta T = 100 - 20 = 80$ °C .

وحسب التعريف، الكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحدة طنا من الماء هي **الترمي** 1thermie.

إذن لتسخين الماء من 20 °C إلى 100 °C يجب صرف كمية من الحرارة تساوي 80 th.

4.2.4 وحدة حرارة بريطانية British Thermal Unit (BTU)

وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة باوند واحد من الماء المقطر درجة فهرنهيت واحدة Fahrenheit (°F).

1 BTU/lb = 2.326 kJ/kg
1 BTU/lb = 0.555 kcal/k

توجد وحدات أخرى للطاقة تستعمل لقياس الحرارة مثلا الكيلو واط ساعة kilowatt hour (kwh).

1 kWh = 3600 kJ = 860.42 kcal = 0.860 th
1 th = 1.162 kWh

3.4 السعة الحرارية النوعية Specific Heat Capacity C

كما سبق ذكره آنفا، أنه إذا تم تزويد 1kg من الماء المقطر بكمية حرارة تقدر بـ 1kcal فإن درجة حرارته سترتفع بـ 1°C. وإذا قدمنا نفس كمية الحرارة أي 1kcal لمواد أخرى لها نفس الكتلة، فإننا نلاحظ أن ارتفاع درجة الحرارة سيختلف حسب الأجسام المعنية كما هو مبين في الجدول 1.4.

الجدول 1.4 الحرارية النوعية C مع ارتفاع درجات الحرارة لبعض المواد

المادة	وزن المادة	كمية الحرارة المزودة	ارتفاع درجات الحرارة
الماء المقطر السائل	1 kg	1kcal	1 °C
بخار الماء			2 °C تقريبا
هيدروجين غازي			0.3 °C تقريبا
نفط خام			2 °C تقريبا
ألومينيوم			5 °C تقريبا

المصدر: ENSPM – Formation Industrie.

وانطلاقا من هذا ومن أجل معرفة سلوك مختلف الأجسام عند تزويدهم بكمية من الحرارة فإنه يتعين علينا تحديد خاصية تقيس هذا السلوك لكل جسم على حدة تسمى **بالسعة الحرارية النوعية** التي نختصرها **بالحرارة النوعية** والتي يرمز لها بحرف C .

1.3.4 تعريف الحرارة النوعية

الحرارة النوعية لجسم ما هي كمية الحرارة التي يجب توفيرها ل1 كيلوغرام من هذا الجسم لرفع درجة حرارته بمقدار 1 درجة حرارة مئوية (1 °C سلزيوس).

وحدة الحرارة النوعية اصطلاحا هي: (جول/ كيلو غرام درجة مئوية) (J/kg °C).

عمليا في الصناعة يستعمل في أغلب الأحيان كالورى/ غرام سلزيوس (cal/g °C) أو ما يعادلها.

إذن وحدات الحرارة النوعية هي كالتالي:

$$\left[\frac{th}{t\,°C}\right] \quad \text{أو} \quad \left[\frac{kcal}{kg\,°C}\right] \quad \text{أو} \quad \left[\frac{cal}{g\,°C}\right]$$

أما الوحدة الانجلو- سكسونية المستعملة فهي: $\left[\frac{BTU}{lb\,°F}\right]$

تجدر الإشارة هنا أن الحرارة النوعية لجسم ما ليست هي نفس الحرارة النوعية لكل درجات الحرارة. فهي كما سنرى دالة خطية لدرجة الحرارة .

لنأخذ الماء المقطر السائل كمثال، قيمة الحرارة النوعية لهذا الأخير تختلف باختلاف درجات الحرارة كالتالي:

- 1kcal/kg °C عند 15 °C.
- 0.96 kcal/kg °C عند 100 °C .
- 1.06 kcal/kg °C عند 200 °C.
- 1.39 kcal/kg °C عند 300 °C.

الجدول 2.4 قيم الحرارة النوعية عند 50 °C لبعض المواد سائلة، غازية وصلبة

سائل عند 50 °C		غاز عند 50 °C , 1 atm		مواد صلبة عند 50 °C	
المادة	الحرارة النوعية C kcal/kg °C	المادة	الحرارة النوعية C kcal/kg °C	المادة	الحرارة النوعية C kcal/kg °C
ماء مقطر	1	بخار الماء	0.45	قرميده	0.30
إيزوبروبيل كحول	0.70	بروبان غازي	0.43	ألومينيوم	0.21
بروبان	0.68	إيزوبوتان غازي	0.39	نحاس	0.10
إيزوبوتان	0.63	هواء أو دخان	0.24	حديد	0.11
بنـزين	0.52	هيدروجين	3.5	جليد (ماء)	0.51
بنـزول	0.43				

المصدر: ENSPM – Formation Industrie.

2.3.4 الحرارة النوعية للمنتجات النفطية

أما بالنسبة للمنتجات البترولية فانه إذا تم تسخين كيلو غراما واحدا من منتج بترولي بدءا من درجة حرارة t_i إلى درجة حرارة t_f، فانه يجب صرف كمية من الحرارة المعبر عنها بـ (Q).

وانطلاقا من هذا فإنه يمكن كتابة الحرارة النوعية وفق الصيغة التالية (23) (24) .

أي
$$C = \frac{Q}{t_f - t_i} \text{ Kcal/kg °C} \qquad [1.4]$$

حيث: C - الحرارة النوعية المتوسطة أو السعة الحرارية للمنتج البترولي في نطاق حراري t_i إلى t_f .

فإذا قربنا هذه الكمية الحرارية المستهلكة إلى مجال ضيق جدا في درجات الحرارة بحيث يكون فرق درجات الحرارة بين بداية التسخين ونهايته بلغ منتهاه في التصغير أي dT،

حيث
$$C = \lim \frac{Q}{t_f - t_i} \ell \text{ Kcal/kg °C} \qquad [2.4]$$

فإننا نحصل على ما يسمى بالحرارة النوعية الحقيقية لمنتج بترولي طبقا لدرجة الحرارة المعطاة. وتصبح الصيغة السابقة بالشكل التالي:

$$C = \frac{dQ}{dT} \text{ Kcal/kg °C} \qquad [3.4]$$

وكلما كان مجال درجة الحرارة أكثر تصغيرا كلما اقتربت قيمة الحرارة النوعية المتوسطة من الحرارة النوعية الحقيقية. وقد يكون للحرارة النوعية قيمة صفر أو قيمة سالبة أو قيمة موجبة أو لانهاية حسب الإجراء الذي تتبعه المنظومة أثناء عملية انتقال الحرارة.

ويرمز للحرارة النوعية بـ C_p عندما يكون الضغط ثابتا وتسمى بالحرارة النوعية عند ثبات الضغط أي أن C_p دالة الضغط P ودرجة الحرارة T حيث الصيغة التالية:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \qquad [4.4]$$

وعند ثبات الحجم يرمز للحرارة النوعية بـ C_v وتصبح كالآتي:

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v \qquad [5.4]$$

وعموما يستخدم للمنتجات النفطية الحرارة النوعية C_p أي عندما يكون الضغط ثابتا.

3.3.4 الحرارة النوعية للغازات المثالية

الحرارة النوعية للغازات المثالية C_p عند الضغط الثابت .P = const أو C_v عند الحجم الثابت .V = const لا تتعلق بالضغط، فهي مرتبطة مع بعضها وفق معادلة مايير Mayer (17) أي:

$$C_p - C_v = R \qquad [6.4]$$

من خلال هذه المعادلة يتبين لنا أن الحرارة النوعية عند الضغط الثابت أعلى من الحرارة النوعية عند الحجم الثابت بكمية الحرارة المستهلكة عند تمددية الغاز، أي:

$$C_p = C_v + R$$

حيث: R – الثابت العام للغازات المثالية

$$R = 1.987 \text{ cal /g mole °K}$$

و

$$R = 1.987 \text{ BTU /lb mole °R}$$

ولحساب الحرارة النوعية المولية تستعمل المعادلة التالية:

$$C_p - C_v = \frac{R}{M} \qquad [7.4]$$

حيث: M – الوزن الجزيئي للغاز.

وبذلك يمكن كتابة المعادلة السابقة كالتالي:

$$MC_p - MC_v = R \qquad [8.4]$$

أو

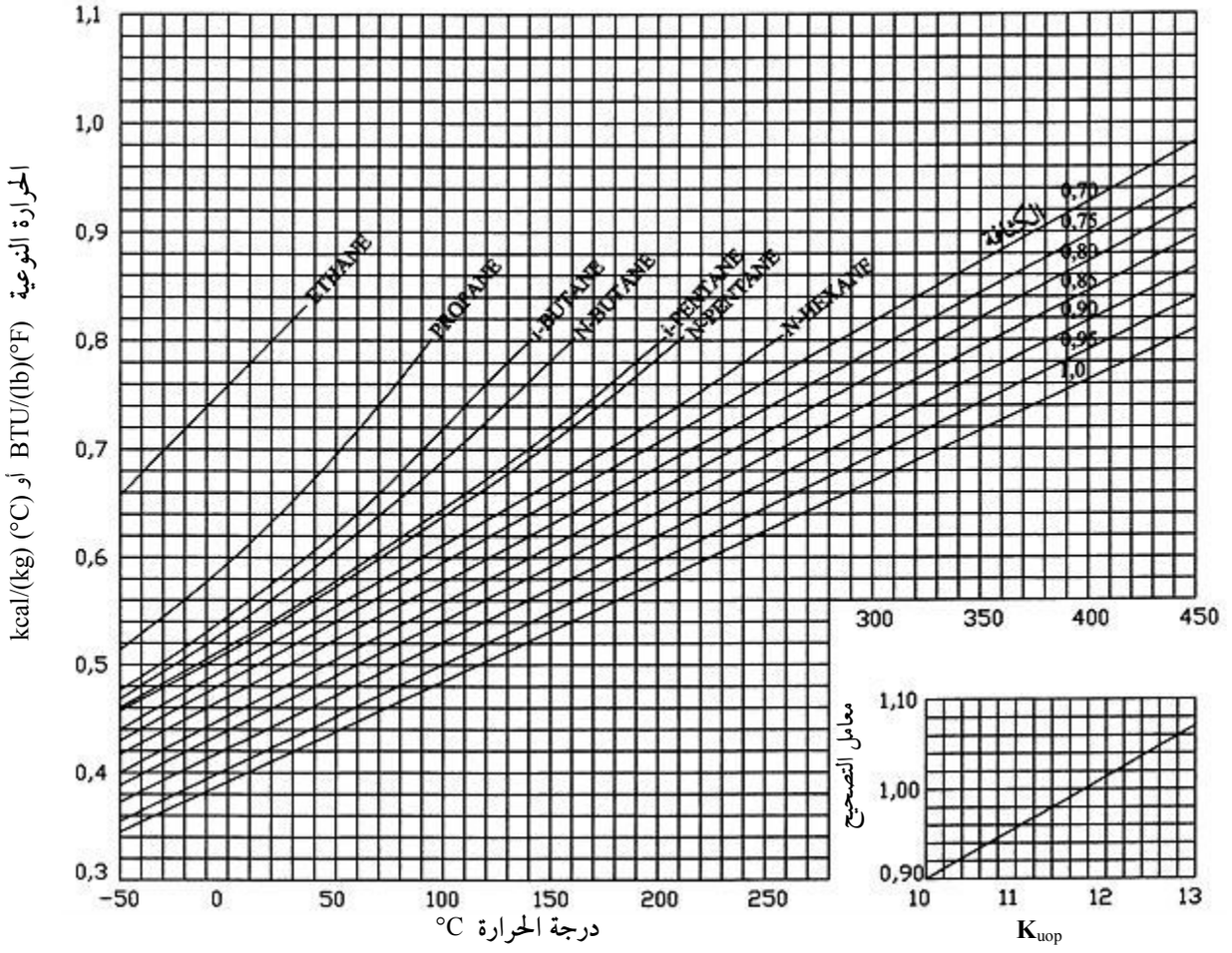
$$MC_p - MC_v = 1.987 \text{ cal /g mole °K}$$

للحرارة النوعية أهمية خاصة عند وضع الاتزان الحراري، لذلك توجد مخططات يمكن من خلالها إيجادها وفقا لدرجة الحرارة.

ومن جهة أخرى فإن الحرارة النوعية في الطور السائل هي في الواقع دالة خطية لدرجة الحرارة، وتخص كل الهيدروكربونات عدا الخفيفة أي C_5 كما هو موضح في الشكل 1.4 الذي يوضح بالإضافة إلى العلاقة بين الحرارة النوعية ودرجة الحرارة، العلاقة بين الحرارة النوعية من جهة والكثافة والطبيعة الكيماوية للمنتجات البترولية من جهة أخرى بحيث يجب الأخذ بعين الاعتبار منحنى التصحيح وفق معامل المماثزة (K_{UOP}) الموجود على يمين الشكل 1.4 وذلك بضرب هذا التصحيح في قيمة الحرارة النوعية (36).

كذلك فإن الحرارة النوعية للمنتجات البترولية عند ضغط ثابت في الطور البخاري تخضع أيضا وبصفة محسوسة إلى الضغط بالإضافة إلى التغيرات الأنفة الذكر كالحرارة والطبيعة الكيميائية. الشكل 2.4 (36) يعطي قيم الحرارة النوعية

للمنتجات البترولية الغازية تحت ضغط جوي أو أقل منه حسب عامل التمييز (K_{uop}).



الشكل 1.4 الحرارة النوعية للهيدروكربونات والقطفات البترولية السائلة.

العالم السوفياتي كرافاييف (23) وآخرون درسوا الحرارة النوعية للمنتجات البترولية السائلة والعلاقة الموجودة بينها وبين الحرارة والطبيعة الكيمائية. نتائج هذه الدراسات أكدت أن الحرارة النوعية للمنتجات البترولية السائلة تتغير بتغير درجات الحرارة والطبيعة الكيميائية لهذه المنتجات، ووضعوا لهذه العلاقة المعادلة التالية:

$$C_t = \frac{1}{\sqrt{d_{15}^{15}}} \left(0.403 + 0.00081\,t\right) \quad \text{Kcal/kg °C} \qquad [9.4]$$

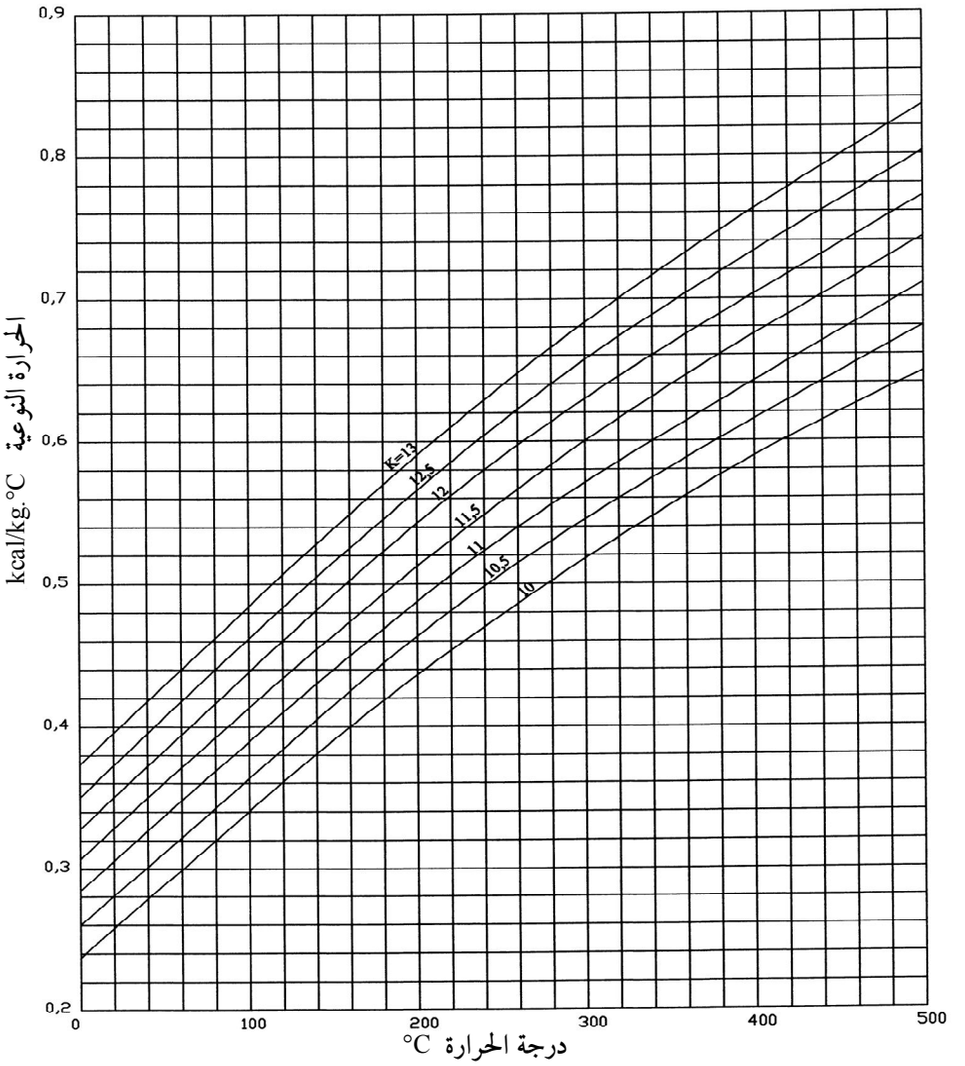
حيث:

d_{15}^{15} – كثافة المنتج البترولي عند درجة الحرارة 15 °C.

t- درجة الحرارة التي يتم عندها تعيين الحرارة النوعية.

أخيرا Hougen و Watson وضعا مخططا الشكل 3.4 وفقا للإحداثيات المختزلة أو شبه المختزلة (26) والذي يسمح بتقدير الحرارة النوعية الجزيئية تحت ضغوط أكثر من 1atm مع إعطاء المصطلح التصحيحي ΔC_p.

يستخلص من هذه العلاقة أن الحرارة النوعية لمنتج بترولي تنقص بازدياد قيمة الكثافة وتزداد بارتفاع درجة الحرارة الشكل 4.4 يبين الحرارة النوعية لبعض الهيدروكربونات الغازية والسائلة وفق الكثافة ودرجات الحرارة (28).



الشكل 2.4 الحرارة النوعية للقطفات البترولية عند ضغط 0- 1 atm.

4.3.4 الحرارة النوعية لخليط من المنتجات النفطية

حساب الحرارة النوعية لخليط من المنتجات النفطية يتم إذا عرفنا مسبقا تركيب الخليط ومن خلاله معرفة الحرارة النوعية ونسبة التركيز وزنا لكل مركب في الخليط، وذلك وفق المعادلة التالية:

$$C_m = C_1x_1 + C_2x_2 + \cdots + C_nx_n \qquad [10.4]$$

حيث: - C_m ، C_1 ، C_2 ، ... ، C_n - الحرارة
النوعية للخليط ومركباته، في kcal/kg °C
- x_1 ، x_2 ، ... ، x_n - تركيز المركب

5.3.4 كمية الحرارة المحسوسة

من خلال ما تقدم، فإن حساب كمية الحرارة المحسوسة Q_s (kcal) اللازمة لرفع درجة حرارة من t_1 إلى t_2 لكتلة

جسم m (kg) ذات حرارة نوعية C (kcal/kg °C) يكون وفق الصيغة التالية:

$$Q_s = m\ C\ (t_2 - t_1) \qquad [11.4]$$

عادة ما يعبر عن الفرق بين $(t_2 - t_1)$ بـ Δt. إذن المعادلة السابقة تأخذ الصيغة التالية:

$$Q_s = m\ C\ \Delta t \qquad [12.4]$$

مثال: ما هي كمية الحرارة الضرورية لرفع درجةحرارة 1.5 kg من ماء سائل من 15 إلى 80 °C ؟

الحل:

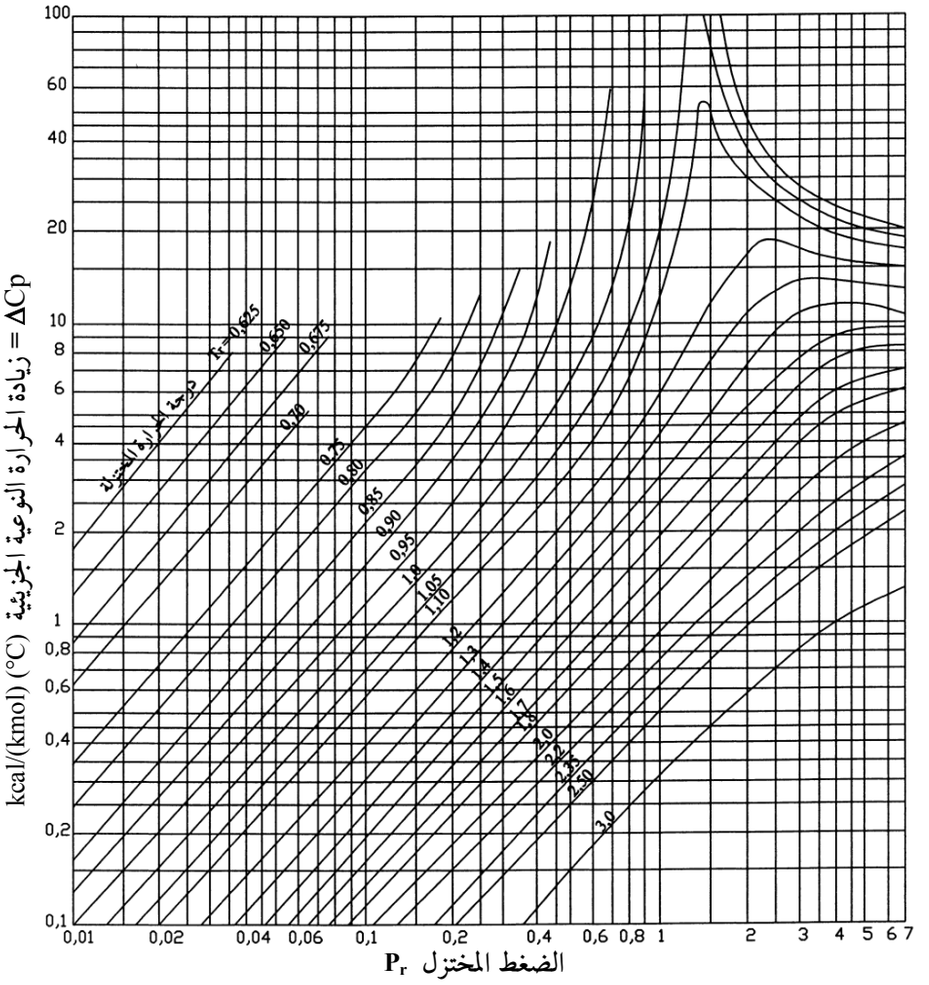
$m = 1.5$ kg

$C = 1$kcal/kg °C

$\Delta t = 80 - 15 = 65$ °C

إذن حسب المعادلة [12.4] نجد التالي:

$$Q_s = 1.5 \times 1 \times 65 = 97.5 \quad \text{kcal}$$



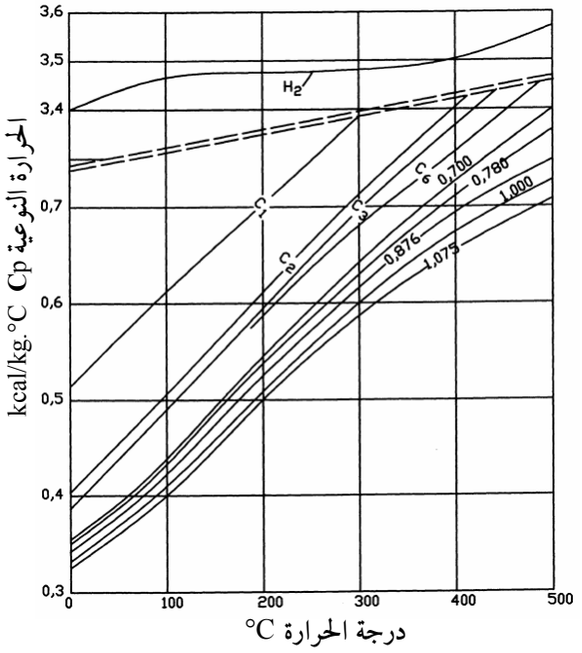
الشكل 3.4 تصحيح الحرارة النوعية الجزيئية وفق الضغط.

يجب التذكير في هذا الصدد أن المعادلة السالفة الذكر لا تنطبق إلا على التسخين المسبق أو تبريد سائل أو بخار ولا يخضعان لتغيير حالتهما الفيزيائية. وفي حالة

التبادل الحراري حيث يتم تغيير الحالات الفيزيائية للمائع ، فإنه من الضروري الأخذ بعين الاعتبار ما يسمى بالحرارة الكامنة وهو ما سنتطرق لها لاحقا.

4.4 الحرارة الكامنة

هناك العديد من الأجهزة في وحدات الإنتاج وبشكل خاص وحدات التكرير والبتروكيمياء تعمل على إحداث ظواهر فيزيائية كالتبخر أو التكثيف وغيرهما. ومثل هذه الأجهزة: الأفران، المراجل (إعادة الغلي أو التبخير) ، المكثفات، مولدات بخار الماء إلخ.... هذه الظواهر الفيزيائية لا تحدث إلا عن طريق إمداد أو تقليص كمية من الحرارة اللازمة لرفع حرارة جسم ما أو تخفيضها لتحقيق تغيير في الحالة لهذا الجسم كما سبق ذكره. هذه الكمية من الحرارة يطلق عليها الحرارة الكامنة وانطلاقا من هذا التعريف توجد عدة حرارات كامنة وهي الحرارة الكامنة للتبخر، الحرارة الكامنة للتكثيف، الحرارة الكامنة للانصهار وللتسامي أو التصعيد.



الشكل 4.4 الحرارة النوعية لبعض الهيدروكربونات وفق الكثافة النسبية ودرجة الحرارة.

1.4.4 الحرارة الكامنة للتبخر Latent heat of vaporization (ℓ)

يطلق على حرارة التبخر الكامنة كمية الحرارة الضرورية لتحويل وحدة وزن مادة ما أو جزيء سائل إلى بخار عند درجة حرارة غليانه. ويرمز إليها بالحرف الإغريقي (Λ) lambda أو (ℓ). كذلك تعرف بـ فرق الاتثالبي أو المحتوى الحراري (ΔH) بين البخار والسائل المشبع للمركب عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت.

وبعبارة أخرى يطلق على حرارة التبخر الكامنة لخليط ما، كمية الحرارة الضرورية للحصول على تغيير الحالة أي من درجة حرارة بداية التبخر إلى درجة حرارة نهاية التبخر.

تجدر الملاحظة هنا، أنه أثناء عملية التبخر كل من الطورين البخاري والسائل يكونان في حالة اتزان. وفي نهاية التبخر، البخار المحصل عليه يسمى بالبخار المشبع Saturated vapor (SV).

من جهة أخرى، فإنه كلما زدنا في إمداد كمية أخرى من الحرارة المحسوسة للبخار كلما ارتفعت درجة الحرارة من جديد وابتعدت عن ظروف التشبع. وفي هذه الحالة نحصل على ما يسمى بالبخار الجاف Dry steam (DS) أو بخار محمص Superheated steam (SS).

في حالة الهيدروكربونات النقية فان ظاهرة التبخر تتم عند درجة حرارة ثابتة بحيث قيمة هذه درجة الحرارة تكون تابعة للضغط. لذا يطلق على حرارة التبخر الكامنة لجسم نقي كمية الحرارة التي يجب أن تتزود بها وحدة الوزن لهذا الجسم ليتبخر عند درجة حرارة غليانه. إذن تحويل سائل إلى بخار يتم تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة أي درجة غليان الجسم النقي.

بالنسبة للمخالط، فان التحويل يقع في اتجاهين:

1- إما تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة متغيرة وهذه الحالة موجودة في أغلب الأحيان.

2 - إما تحت ضغط متغير ودرجة حرارة ثابتة.

وحدات الحرارة الكامنة في النظام العالمي هي:

cal/g أو kcal/kg أو th/t

في النظام الانجلو – سكسوني BTU / lb

ومن جهة أخرى 1 BTU / lb = 5 / 9 cal / k g

الجدول 3.4 يعطي بعض الأمثلة لحرارات التبخر الكامنة لأجسام نقية عند درجة حرارة الغليان وتحت ضغط مطلق 1 atm.

حرارة التبخر الكامنة للهيدروكاربونات النقية مرتبطة بدرجة الحرارة أو الضغط، أي ضغط البخار عند درجة حرارته المستعملة. Maxwell (20) وضع مخططا، الشكل 5.4، يعطي فيه حرارة التبخر الكامنة للهيدروكاربونات الخفيفة حتى الأوكتان C_8 وكذلك الهيدروكربونات البرافينية الثقيلة المعروفة بدرجة غليانها.

من ناحية أخرى فإن الحرارة الكامنة الجزيئية = الحرارة الكامنة للتبخر x الوزن الجزيئي.

$$cal/mol = l \times M \quad [13.4]$$

$$cal/mol = cal/kg \times M$$

$$kcal/kmol = kcal/kg \times M$$

$$B.T.U./mol = B.T.U./lb \times M$$

الجدول 3.4 الحرارة الكامنة للتبخر لبعض الأجسام وفق درجة حرارتها وعند ضغط مطلق absolute

المادة	درجة حرارة غليان 1atm abs (°C)	الحرارة الكامنة للتبخر (ℓ) kcal/kg
ماء نقي	100	539
آمونياك	33 -	321
إيثان	89 -	114
بروبان	42 -	104
بوتان عادي	0.5 -	90
بنـزول	80	94
ثاني أوكسيد الكربون	78 -	136
ثاني أكسيد الكبريت	10 -	93

المصدر: ENSPM – Formation Industrie.

ملاحظة: الضغط المطلق يساوي الضغط المبين على المانومتر زائد الضغط الجوي.

2.1.4.4 الحرارة الكامنة للتبخرللهيدروكربونات غير البرافينية

بالنسبة للهيدروكربونات غير البرافينية، يقترح Maxwell (20) قاعدة تعتمد على مبدأ تكافؤ الحرارات الكامنة الجزيئية Molecular latent heat.

وتقول قاعدة ماكسويل أن حساب الحرارة الكامنة للتبخر يكون باستعمال التناسبية بين الحرارة الكامنة للتبخر لهيدروكربونين

اثنين مهما كان نوعهما ولكن لهما نفس الضغط المختزل.

إذن بالنسبة للمركبات غير البرافينية التي لها نقاط حرارة الغليان ضعيفة فيؤخذ للمقارنة، هيدروكربونات خفيفة مثل الايثان، البروبان، البوتان...الخ. أما بالنسبة للمركبات غير البرافينية الثقيلة فان حرارة التبخر الكامنة تحسب اعتبارا من منحنيات البرافينات العادية. أي أننا نأخذ أي مركب مجهول له نفس الحرارة الكامنة الجزيئية لما للمركب البرافيني الذي له نفس درجة حرارة الغليان ونفس الضغط المختزل. وبعبارة أخرى نأخذ أي برافين عادي له نفس درجة حرارة الغليان لما للمركب المعتبر، ثم إيجاد وزنه الجزيئي وضغطه الحرج ثم حساب ضغطه البخاري عند درجة حرارته المعنية بضرب الضغط المختزل للهيدروكاربون المجهول غير البرافيني على الضغط الحرج للبرافين.

الشكل 5.4 المقترح من طرف Maxwell يعطي العلاقة بين قيمة الضغط البخاري ودرجة حرارة الغليان ومن خلالهما نجد حرارة التبخر الكامنة. هذه الطريقة يمكن تطبيقها على القطفات البترولية التي لها عامل المميزة مغاير لـ 12 أي $K_{uop} \neq 12$.

ولتوضيح ما ذكر نحاول حل المثال التالي(17)

مثال1: أحسب حرارة التبخر الكامنة للبنزول تحت ضغط P = 1 atm، درجة حرارة غليانه العادية t = 80.5 °C، ضغطه الحرج $P_{cr} = 47.9$ atm .

الحل: درجة حرارة الغليان للبنزول t = 80.5 °C ،

الضغط الحرج للبنزول $P_c = 47.9$ atm. حسب الشكل 1.2، وانطلاقا من الهيدروكربون البرافيني الذي له t = 80 °C نجد:

الوزن الجزيئي M = 91.5

وحسب الشكل 7.3 الخاص بالضغط الحرج للبرافينات العادية نجد الضغط الحرج $P_{cr} = 28.3$ atm.

نحسب الآن الضغط المختزل للبنزول

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{1}{47.9} = 0.0209$$

P_r ـ هو نفس الضغط المختزل للبرافين، إذن الضغط البخاري للبرافين هو:

$$P = P_r \cdot P_c = 0.0209 \times 28.3 = 0.59 \text{ atm}$$

وحسب الشكل 5.4 فان حرارة التبخر الكامنة المقروءة لضغط بخاري VP = 0.59 atm ودرجة غليانه t_{eb} = 80 °C تساوي ℓ = 81 kcal/kg.

إذن حرارة التبخر الجزيئية $81 \times 91.5 = 7411.5$ kcal / mol .

وحيث الوزن الجزيئي للبنزول M = 78.

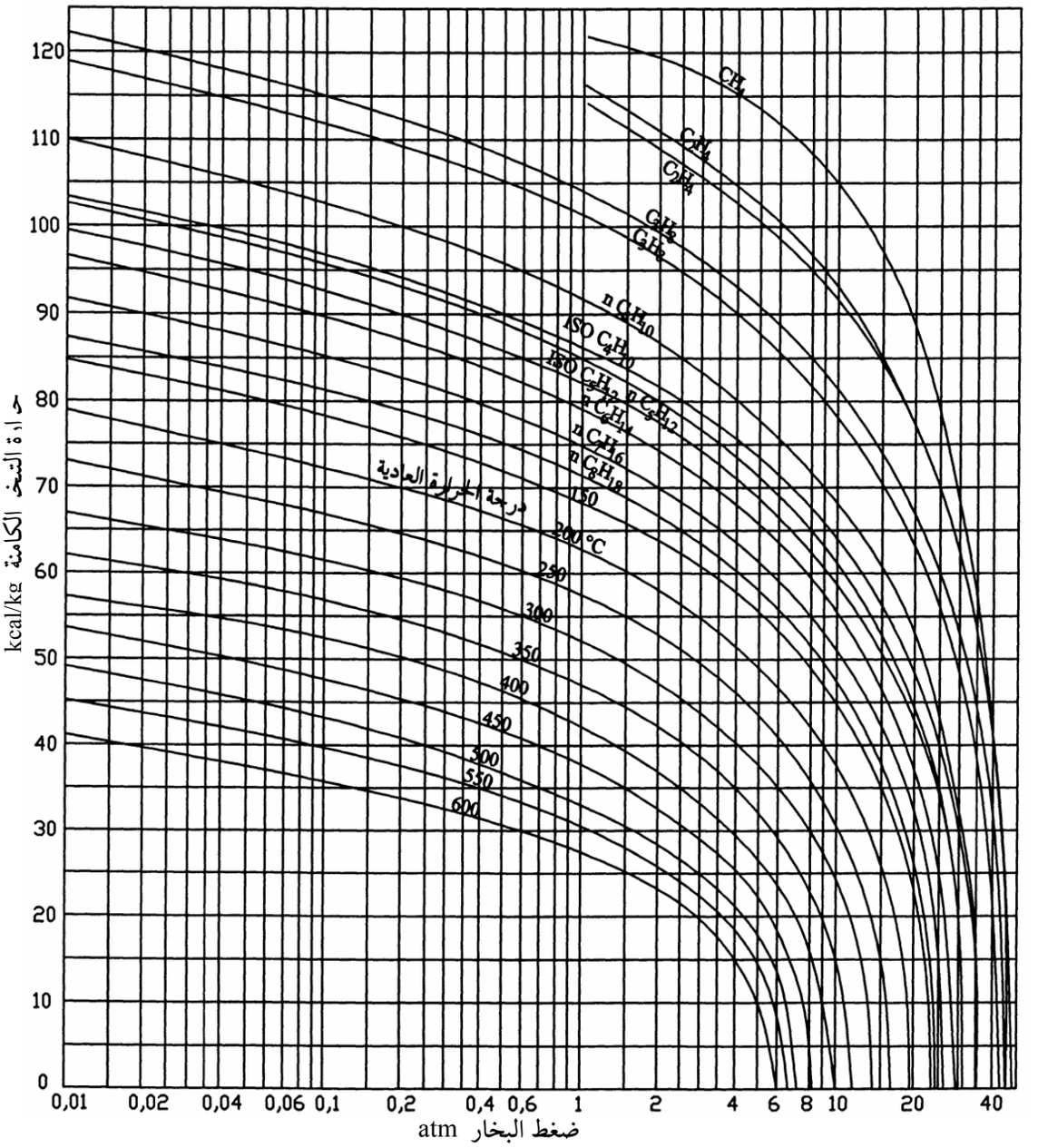
إذن حرارة التبخر للبنزول تساوي $\frac{7411.5}{78}$ = 95.01 kcal/kg

وهو رقم يتناسب كليا مع المعطيات التجريبية.

مثال 2: ما هي الحرارة الكامنة للتبخر عند درجة حرارة 260°C لغاز أويل له كثافة d = 0.850 ونقاط منحنى التقطير القياسي ASTM كالتالي: 10 % عند 220 °C، 50 % عند 280 °C، 70 % عند 320 °C، 90 % عند 360 °C.

الحل: الغاز أويل

درجة الميلان لمنحنى التقطير حسب الشكل 1.3	S = 1.67°C / %
المعدل الحجمي لنقط الغليان	t_v = 285 °C
متوسط معدل نقطة الغليان	t_{mav} = 285 –5 = 280 °C
الوزن الجزيئي حسب الشكل 1.2 مخطط	K_{UOP} MW = 21
الضغط البخاري مخطط 3.3 (Cox)	VP = 0.64 atm at 260 °C
الضغط الحرج الكاذب حسب الشكل 9.3	P_{pc} = 18 atm



الشكل 5.4 حرارة التبخر الكامنة للهيدروكربونات البرافينية.

برافين عادي مكافئ (درجة الغليان 280 °C)

الوزن الجزيئي حسب الشكل 7.3 MW = 222

الضغط الحرج P_c =15.8 atm

الضغط البخاري VP = 0.64 (15.8 / 18) = 0.56 atm

الحرارة الكامنة حسب الشكل 5.4 λ = 57 kcal/ kg

حيث الحرارة الكامنة للتبخر لغاز أويل عند 260 °C يساوي

$$l_{gol} = \frac{57 \times 222}{214} = 59.2 \text{ kcal/kg}$$

كذلك يمكن حساب حرارة التبخر الكامنة لسائل ما عند درجة حرارة T باستخدام المعادلة التالية (23).

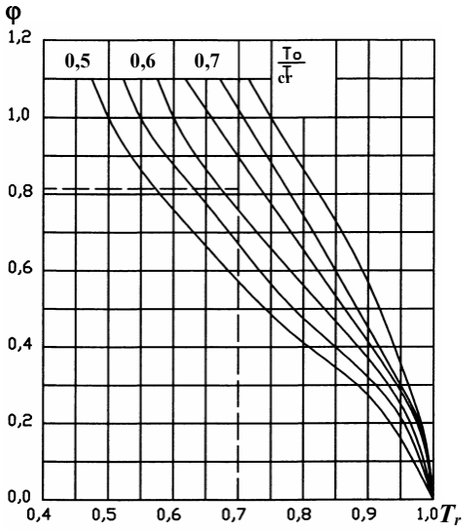
$$l_T = \phi l_0 \frac{T}{T_0} \qquad [14.4]$$

حيث:

λ_T – حرارة التبخر الكامنة عند درجة حرارة [°K] T .

λ_0 – حرارة التبخر الكامنة عند الضغط العادي وعند درجة حرارة غليان المركب. T_0 [°K] .

φ – عامل التصحيح ويعين عن طريق منحنيات الموضحة في الشكل 6.4.



الشكل 6.4 معامل التصحيح φ.

الحل: نحسب أولا العلاقتين التاليتين

$$\frac{T_0}{T_{cr}} \text{ و } \frac{T}{T_{cr}}$$

مثال: عين حرارة التبخر الكامنة للبنزول عند درجة حرارة 120 °C إذا كان عند درجة حرارة الغليان البنزول 80.5 °C، حرارة التبخر الكامنة هي 94.9 kcal / kg، ودرجة الحرارة الحرجة تساوي 288.5 °C.

$$\frac{T_0}{T_{cr}} = \frac{273 + 80.5}{273 + 288.5} = \frac{353.5}{561.5} = 0.629$$

$$\frac{T}{T_{cr}} = \frac{273 + 120}{273 + 288.5} = \frac{293}{561.5} = 0.7$$

وحسب المخطط 6.4 فإن معامل التصحيح يساوي $\varphi = 0.81$.

إذن حرارة التبخر الكامنة للبنزول وفق العلاقة السابقة تساوي:

$$\lambda_T = 0.81 \text{ x } 9.9 \frac{393}{353.5} = 86 \text{ kcal/kg}$$

كذلك يمكن حساب حرارة التبخر الجزيئية باستعمال طريقة تروتون Trueton الذي يعتبر أن حرارة التبخر الجزيئية $M\lambda$ نسبية لدرجة حرارة غليان السائل T أي:

[15.4] $$\frac{Ml}{T} = K$$

بالنسبة لأغلبية الهيدروكربونات وخلاطهم فإن K = 20 - 22 عند الضغط العادي.

غير أن هذه الطريقة مرتبطة من ناحية أخرى بعلاقة هيلدابرانت Hildebrant (23) الذي أنشا مخططا سمي.

[16.4] $$f = \frac{1000\ P}{T}$$

بدالة هيلدابرانت Fonction de Hildebrant الشكل 7.4، بحيث عن طريق هذا الأخير نجد قيمة K (صيغة تروتن).

حيث: P- الضغط بـ kgf/cm^2؛

T- درجة الحرارة المطلقة أين يقع تبخر السائل.

وبذلك نستطيع حساب حرارة التبخر لدرجات حرارة مختلفة وضغوط بعيدة كل البعد عن قيمها الحرجة.

مثال: أحسب درجة حرارة التبخر الكامنة للبنزول عند ضغط يساوي $P = 2.9\ kgf/cm^2$.

ودرجة حرارة غليان المركب عند هذا الضغط تساوي T = 120 °C، الوزن الجزيئي يساوي M = 78.

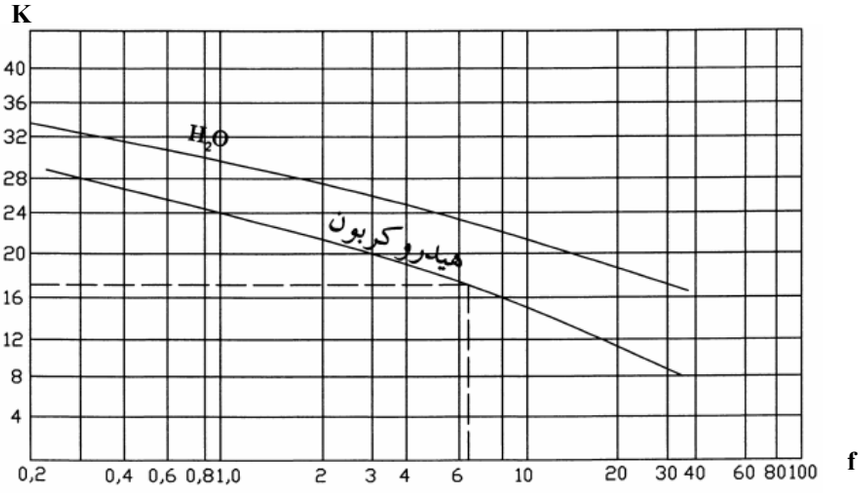
الحل: نحسب أولا دالة هيلدابرانت وفق المعادلة السابقة

$$f = 1000\frac{2.9}{120+273} = 7.36$$

وحسب الشكل 7.4 وتبعا للخط الأفقي وعند نقطة الالتقاء نجد قيمة K .

$$K = \frac{M\lambda}{T} = 17 \qquad \text{أو} \qquad M\lambda = 17.T$$

إذن $$l = \frac{17\ T}{M} \quad \text{أو} \quad l = \frac{17 \times 293}{78} = 86\ kcal/kg$$



الشكل 7.4 دالة هيلدلبرانت Hildelbrandt .

تطبيق معادلة تروتون Trueton.

ملاحظة: عند درجة الحرارة الحرجة، حرارة التبخر الكامنة تساوي صفر.

الجدول 4.4 مثالان لحرارة التبخر الكامنة للبنزين والغازأويل

بنزين $d_4^{15} = 0.740$ نطاق الغليان ASTM 40 – 170 °C	حرارة التبخر الكامنة للبنزين $\ell = 70 – 80$ kcal/kg
الغاز أويل $d_4^{15} = 0.850$ نطاق الغليان ASTM 220 – 350 °C	حرارة التبخر الكامنة للغازأويل $\lambda = 50 – 60$ kcal/kg

2.4.4 الحرارة الكامنة للتكاثف Latent heat lof condensation (ℓ)

يطلق على الحرارة الكامنة للتكاثف التي تتم في نفس ظروف حرارة التبخر الكامنة بكمية الحرارة المحررة عند التكاثف condensation وكأنما الجسم أو الخليط أعاد الحرارة الممتصة أثناء التبخر.

بعبارة أخرى إذا كانت ظاهرة التبخر لخليط ما تحدث مع الزيادة في درجة الحرارة، فإن ظاهرة التكاثف تجري عند انخفاض درجة الحرارة. وحداتها هي نفس وحدات الحرارة الكامنة للتبخر، أي cal/g أو kcal/kg أو th/t.

5.4 أنتالبي Enthalpy أو المحتوى الحراري Heat content

يطلق اصطلاح المحتوى الحراري (أنتلبي) لهيدروكاربون نقي أو لقطفة بترولية على الكمية الإجمالية للحرارة الموجودة داخل هذا الهيدروكاربون أو هذه القطفة، حيث تتمثل الحالة الثرموديناميكية في الضغط ودرجة الحرارة.

القيمة المطلقة للمحتوى الحراري لا تمثل أي معنى بحد ذاتها وإنما التغيرات المطلوب البحث عنها بين الطورين السائل والبخاري بما أن هذه التغيرات هي التي تسمح بتوفير الكمية الحرارية أو حذفها.

عند الضغط الثابت يكتب المحتوى الحراري بالصيغة التالية:

$$H = \int C_p dt + \ell \qquad [17.4]$$

حيث : ℓ – يمثل حرارة التبخر

العلاقة التكاملية تمثل الحرارة النوعية C_P في طوريها السائل والبخاري، لذلك لحساب (H) يجب تحديد الحالة المرجعية أي الحالة الأولية المعبرة عنها بالصفر وهذا إما أن تكون:

$H = 0$ الصفر المطلق.

$H = 0$ حسب درجة °C أو حسب درجة °F.

لذلك يسمى المحتوى الحراري أو أنتالبي لسائل ما عند درجة حرارة (t)، كمية الحرارة اللازمة لتسخين 1 kg من هذا السائل من 0 °C الى t °C .

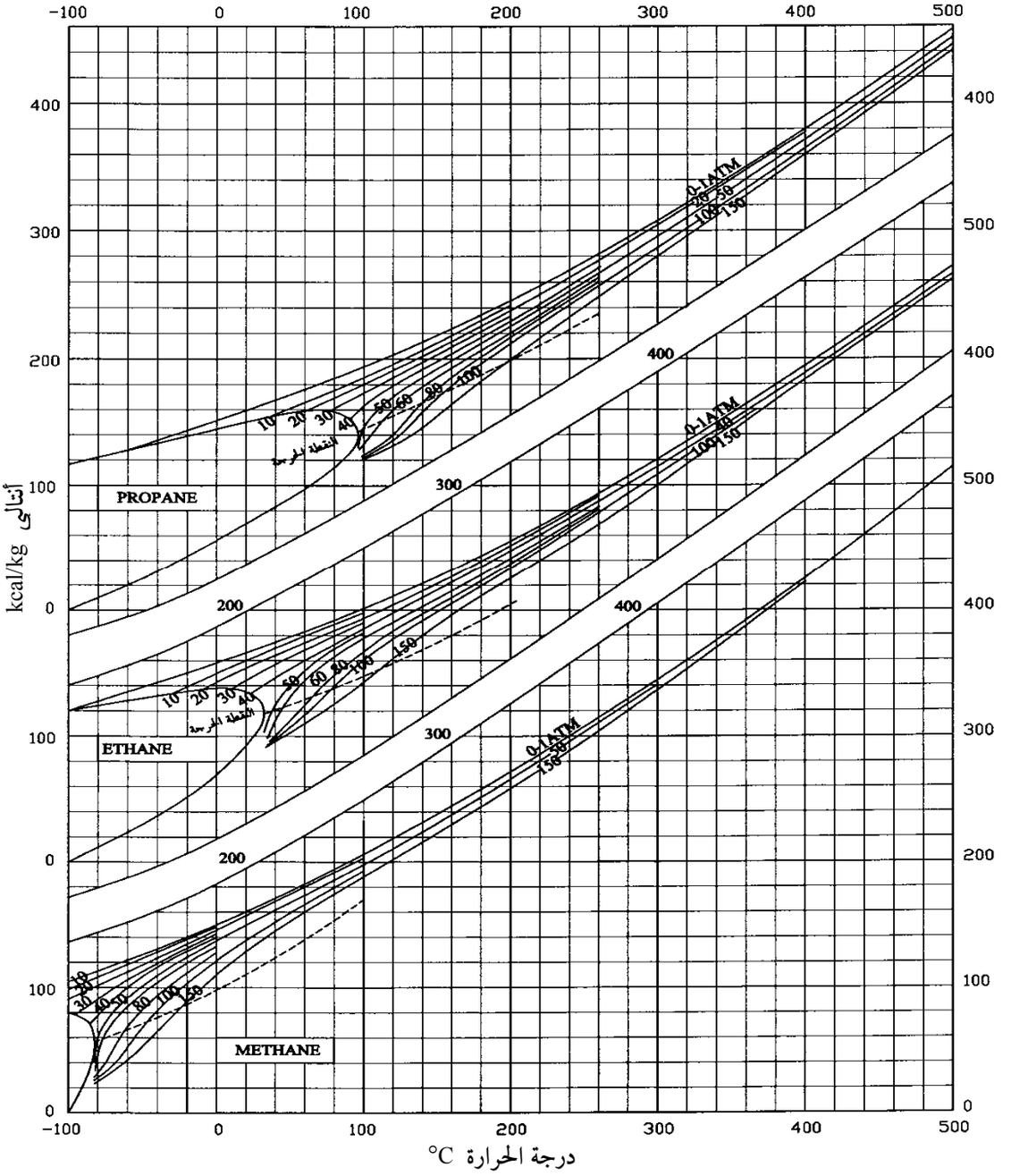
لذلك تكتب العلاقة (1) بالصيغة التالية:

$$H = \int_0^t C_p dt + \ell \qquad [18.4]$$

مثال: المحتوى الحراري (H) للهكسان C_6H_{14} في حالة بخار عند 100 °C تحت ضغط 1atm يكون متكونا من الكمية الحرارية اللازمة والضرورية لتسخينه من 0 °C إلى درجة غليانه 68.7 °C ثم حرارة التبخر عند هذه الدرجة وأخيرا حساب كمية الحرارة اللازمة لتسخينه من 68.7 °C إلى 100 °C.

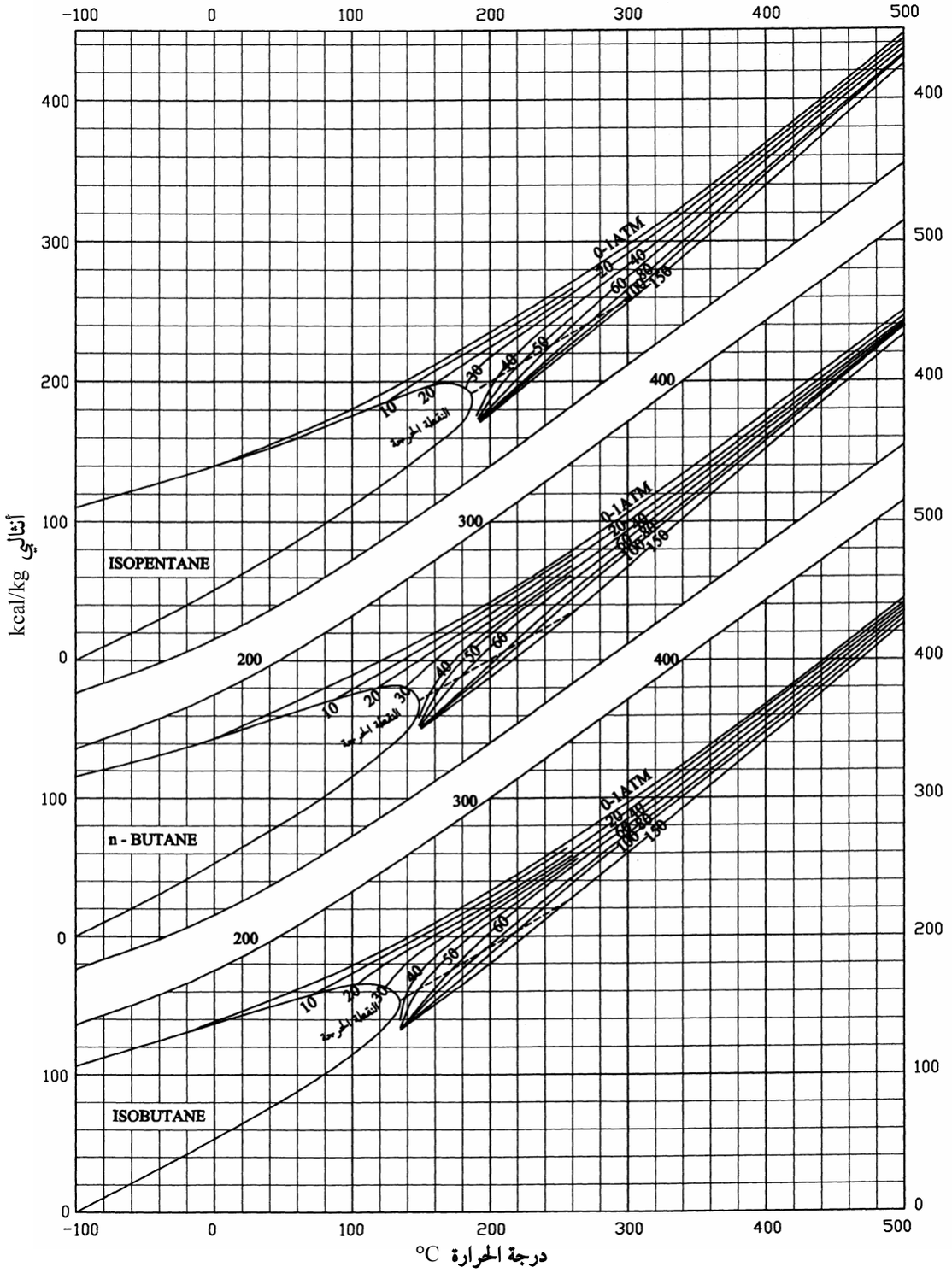
1.5.4 المحتوى الحراري للهيدروكربونات النقية

ماكسويل Maxwell (19,17) أعد مخططات توضح منحنيات المحتوى الحراري للهيدروكاربونات الخفيفة حيث الحرارة المرجعية أنظر الأشكال 8.4، 9.4، 10.4



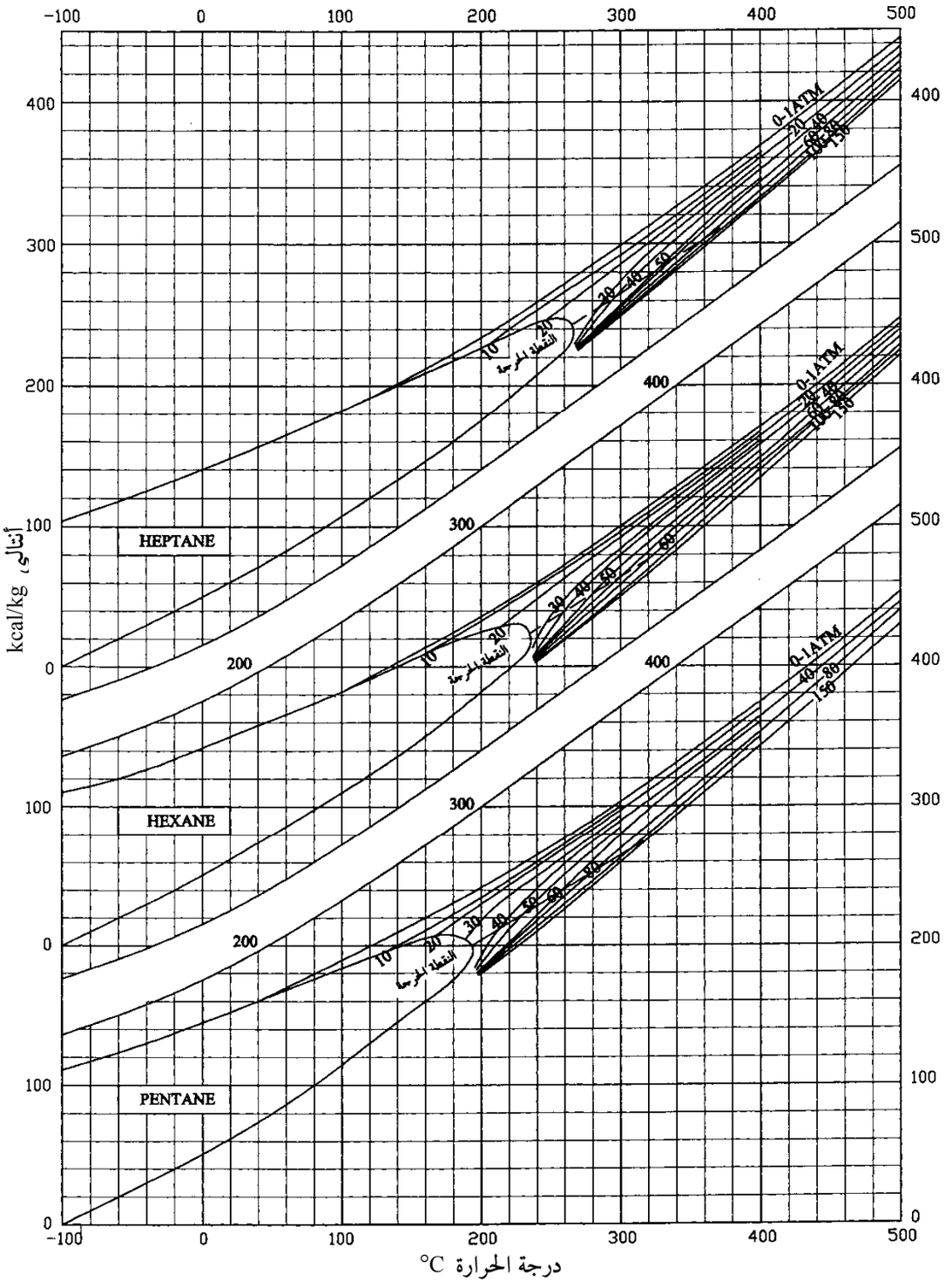
الشكل 8.4 أنثالي الميثان، الإيثان، البروبان.

(للغازات المنحلة الموجودة فوق نقاطها الحرجة، تقرأ الأنثالي على المنحنى المتقطع).



الشكل 9.4 أنثالبي الإيزوبوتان، عادي البوتان، الإيزوبنتان

(للغازات المنحلة الموجودة فوق نقاطها الحرجة، تقرأ الأنثالبي على المنحنى المتقطع).



الشكل 10.4 أنثالبي البنتان، الهكسان، الهبتان

(للغازات المنحلة الموجودة فوق نقاطها الحرجة، تقرأ الأنثالبي على المنحنى المتقطع).

2.5.4 المحتوى الحراري (أنتالبي) للقطفات البترولية السائلة

ولسهولة حساب الأنتلبي H للقطفات البترولية السائلة نبدل قيمة الحرارة النوعية (C)، في المعادلة [9.4] عن طريق التكامل (23).

نحصل على

$$C = \frac{1}{\sqrt{d}} \left(0.403 + 0.00081\ t \right)$$

$$H = \int_0^t C dt = \int_0^t \frac{1}{\sqrt{d}} \left(0.403 + 0.00081 t\right)\ dt \qquad [19.4]$$

وبالتكامل نحصل على العلاقة التالية:

$$H = \frac{1}{\sqrt{d}} \left(0.403\, t + 0.000405\ t^2\right)\ [\text{kcal/kg}] \qquad [20.4]$$

نسمي الكمية التالية بعبارة α (23) و (28) ونكتب

$$\alpha = 0.403\ t + 0.000405\ t$$

الملحق 11.4 في آخر الباب يعطي قيم α لمختلف درجات الحرارة (t).

وبضرب هذه القيمة على $\frac{1}{\sqrt{d}}$ نحصل على المحتوى الحراري عند درجة الحرارة المعنية (t).

مثال: عين المحتوى الحراري لـ 1kg من المنتج البترولي حيث $d_{15}^{15} = 0.81$ عند درجة الحرارة 200 °C.

الحل: حسب الملحق 11.4 فإن $\alpha = 96.8$.

إذن $H = 1.11 \text{x}\ 96.8 = 106.48\ \text{kcal / kg}$

من ناحية أخرى تغيير الأنتالبي في الزيادة أو النقصان لسائل ما، أثناء الإجراء عند الظغط الثابت يكون مساويا للحرارة المتنقلة. والواقع فإن تغيير الأنتالبي يمثل الحرارة الكامنة المقاسة أثناء تغير الطور عند الضغط الثابت (انصهار، غليان، تسامي) و يمكن تحديده عن طريق الصيغة التالية:

$$H_f - H_i = \Delta H \qquad [21.4]$$

لحساب تغيير الأنتالبي لمنتج بترولي ما نستعمل الصيغة التالية

$$H_f - H_i = G \int_{ini}^{fin} C_p dT \qquad [22.4]$$

$$\Delta H = G \int_{ini}^{fin} C_p dT \qquad [23.4]$$

إذن

$$\Delta H_l = G \left(H_{t\,(fin)} - H_{t(ini)} \right) \qquad [24.4]$$

حيث: G - وزن السائل [kg]

t_{ini} - درجة الحرارة الأولية للسائل [°C]

t_{fin} - درجة الحرارة النهائية للسائل [°C]

مثال: عين الزيادة في المحتوى الحراري لـ 100 kg من المنتج البترولي إذا كانت كثافته عندما نسخنه من 25 °C إلى 200 °C.

الحل: إذن وحسب المعادلة [24.4].

$$\Delta H_1 = G\left(H_{t(fin)} - H_{t(ini)}\right)$$

$$\Delta H_1 = G\left(H_{t(fin)} - H_{t(ini)}\right)$$

إذن حسب الملحق 11.4، نجد (α) عند درجات الحرارة الآتية تساوي:

عند $t_{20\,°C}$: $\alpha = 10.33$

عند $t_{200\,°C}$: $\alpha = 96.8$

أي $$\Delta H = 100 \frac{1}{\sqrt{0.81}} (96.8 - 10.33) \approx 95.98 \text{ kcal/kg}$$

3.5.4 المحتوى الحراري (أنتالبي) للأبخرة البترولية

من ناحية أخرى أنتالبي الأبخرة البترولية عبارة عن حاصل جمع يتكون من الحرارة اللازمة لتسخين منتج بترولي سائل من درجة الحرارة 0 °C إلي درجة حرارة غليانه، من الحرارة الكامنة للتبخر ومن حرارة فرط الإحماء للبخار بدءا من نقطة الغليان إلى درجة الحرارة المعينة. وتكون صيغة الأنتالبي كالتالي (23):

[25.4] $$H_{vap} = G \int_0^{t\,boi} Cdt + \lambda + \int_{t\,boi}^{t\,fin} C' dt$$

ولسهولة حساب أنتالبي الأبخرة البترولية H_{vap} فينوف Voinov اقترح الصيغة التالية :

[26.4] $$H_t^{vqp} = \left(50.2 + 0.109\,t + 0.00014\,t^2\right)(4 - d) - 73.8 \quad [\text{kcal/kg}]$$

حيث : t- درجة حرارة البخار في [°C] .

d- كثافة البخار عند درجة 15 °C.

الملحق 12.4 في آخر الباب يعطي قيم α لمختلف درجات الحرارة (t).

مثال: عين المحتوى الحراري للأبخرة البترولية عند درجة حرارة 360 °C إذا كانت كثافته $d_{15}^{15} = 0.8$.

الحل: حسب الملحق 12.4 نجد α عند درجة حرارة 360 °C.

$$\alpha = 107.58$$

إذن أنتالبي عند درجة الحرارة 360 °C تكون كاللاتي:

$$H_{360}^{Vap} = 107.58\,(4 - 0.8) - 73.8 = 270.5 \text{ kcal/kg}$$

4.5.4 المحتوى الحراري لخليط الهيدروكربونات النقية

في حالة خليط متكون من هيدروكربونات خفيفة فإن إيجاد المحتوى الحراري يتبع قواعد الجمع:

أ – إذا كان الطور سائلا، المحتوى الحراري الجزيئي لخليط يساوي حاصل مجموع الضروب للمحتويات الحرارية للمركبات في الكسر الجزيئي لكل مركب.

[27.4] $$H_m^{liq} \left[\text{kcal/mol}\right] = \sum H_i^{liq}\, x_i' \quad \left[\text{kcal/mol}\right]$$

حيث: x_i' - الكسر الجزيئي لمركب (i) في الطور السائل.

هذه القاعدة تبقى مقبولة إلى غاية حدود النقاط الحرجة ما دام الخليط يبقى مثاليا. وهذا معناه أنه لا توجد حرارة الاختلاط. غير أنه في حالة مزيج هيدروكربوني من نفس العائلة فإن الانحرافات بالنسبة للمثالية، حتى ولو تجاوزت حدود النقطة الحرجة، تبقى ضعيفة على العموم.

وبعبارة أوضح فإن هذه القاعدة يمكن تطبيقها على المخالط الهيدروكربونية وبصفة خاصة ذات السلاسل المماثلة لا سيما عند درجات الحرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة.

ب – إذا كان الطور بخاريا تحت ضغط (0 - 1 atm) فإن المحتوى الحراري للمخلوط يتمتع أيضا بقواعد الجمع مثل حالة الطور السائل.

$$H_m^{vap}\ [kcal/mol] = \sum H_i^{vap}\, y_i' \quad [kcal/mol] \qquad [28.4]$$

حيث: y_i' – الكسر الجزيئي للمركب (i) في الطور البخاري

ج – عند درجة حرارة ثابتة، تغير المحتوى الحراري لخليط بخاري في الضغوط العالية هو نفس تغيير المحتوى الحراري لهيدروكربون نقي له نفس الوزن الجزيئي مثل الخليط، ولإيجاد هذا التغيير في المحتوى الحراري في الضغوط العالية تم وضع مخطط، الشكل 11.4 يمكن من خلاله إيجاد التصحيح الذي يطرح من المحتوى الحراري عند الضغط العادي (17). إذن تغير الأنتالبي للأبخرة الهيدروكربونية عند الضغوط العالية والضغط الجوي يتعلق بالإحداثيات المختزلة ويكون حسب الصيغة التالية.

أي حسب

$$\frac{\Delta HM}{T} = Kcal/(kmol)(°K) \qquad f(P_r, T_r) \qquad [29.4]$$

حيث : ΔH - تغير المحتوى الحراري وفق الضغط؛

M - الوزن الجزيئي؛

T - درجة الحرارة المطلقة للبخار في كلفين (°K).

للحصول على الخصائص المختزلة T_r و P_r يجب حساب الخصائص الحرجة t_c و P_c حسب المعادلات المذكورة آنفا.

مثال: أحسب المحتوى الحراري عند حالة بخار لمنتج بترولي عند درجة حرارة $t = 420\ °C$ وضغط $P = 42\ kg/cm^2$.

حيث الوزن الجزيئي $M = 110$، متوسط معدل درجة الحرارة $t_{mav} = 120\ °C$ الكثافة $d_{15} = 0.750$.

الحل: نبدأ بحساب

1- درجة الحرارة الحرجة T_c والضغط الحرج P_c.

2- الإحداثيات المختزلة

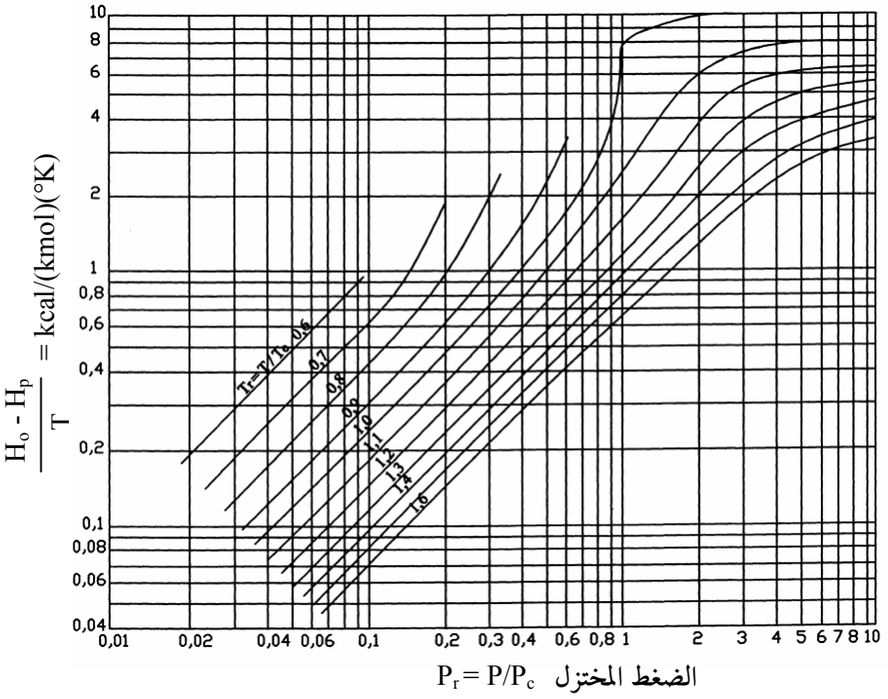
$$t_c = 1.05\, t_{mav} + 160 = 1.05 \times 120 + 160 = 286\,°C$$

$$T_c = 286 + 273 = 559\,°K$$

$$P_c = C\,\frac{T_c}{M} = 5.5\,\frac{559}{110} = 28\,kg/cm^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{420 + 273}{559} = 1.25$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{42}{28} = 1.5$$



الشكل 11.4 تغير الأنثالبي الجزيئية الغازية وفق الضغط.

3- بمساعدة الشكل 11.4 نجد التصحيح التالي.

$$\Delta H \frac{M}{T} = 2$$

$$\Delta H = 2\frac{T}{M} = 2\frac{693}{110} = 12.6\ \text{kcal / kg}$$

المحتوى الحراري للأبخرة البترولية في حالة الضغط العادي وحسب المعطيات المذكورة أنفا ووفق معادلة فينوف [26.4] يساوي $H = 318\ \text{kcal / kg}$.

إذن المحتوي الحراري الحقيقي لهذه القطفة تحت ضغط $P = 42\ \text{kg / cm}^2$ يكون كالتالي :

$$H = 318 - 12.6 = 305.4\ \text{kcal / kg}$$

5.5.4 المحتوى الحراري للقطفات البترولية

أما بالنسبة للقطفات البترولية سالة وأبخرة فقد تم وضع مخططات للمحتوى الحراري لهذه القطفات وكأنها هيدروكربونات نقية مشابهة تماما لها، مع الأخذ في الاعتبار متوسط معدل درجة الغليان t_{mav} وعامل التمييز K_{UOP}، كما بينها مكسويل في كتابه Data Book on Hydrokarbons. شركة "Shell Development Company" مستخدمة نتائج واتسن(27 Watson ، جمعت هذه الأشكال المرسومة لقيم متعددة لمتوسط المعدل لنقطة الغليان (t_{mv}) وعامل التمييز (K_{UOP}) ولخصتها

في مخطط واحد (38) حيث وضعت المنحنيات للمحتوى الحراري للسائل والبخاري في منطقة درجات الحرارة أقل بكثير من درجات الحرارة الحرجة والمطابقة لعامل التمييز $K_{UOP} = 12$. أنظر الشكل 12.4 الموجود.في آخر الفصل.

أما القطفات البترولية التي لها K_{UOP} أقل من 12 وتحت ضغوط مختلفة هناك تصحيحات وضعت مع هذا المخطط كما هو مبين في الشكل 12.4.

مثال1: عين المحتوى الحراري لمنتج بترولي في طوره السائل عند درجة الحرارة 300 °C، بحيث:

كثافته $d_4^{20} = 0.780$ و $K_{UOP} = 11$

الحل: حسب الشكل رقم 12.4 فإن المحتوى الحراري للمنتج عند $K = 12$ يكون كالتالي:

$$H = 187 \text{ kcal / kg}$$

أما المحتوي الحراري للمنتج البترولي عند $K = 11$ يكون بعد التصحيح $\alpha = 0.947$ كالتالي:

$$H = 187 \times 0.947 = 17$$

مثال 2: أبحث عن المحتوى الحراري لأبخرة البترول عند الظروف التالية:

$$P = 27 \text{ kg / cm}^2، \ K = 11، \ t = 300 \text{ °C}، \ d_4^{20} = 0.780$$

الحل: حسب الشكل رقم 12.4 نجد المحتوى الحراري لأبخرة البترول عند الضغط العادي عند $K = 12$

$$H = 233 \text{ kcal / kg}$$

يكون كالتالي :

حسب نفس الشكل، التصحيح الخاص بعامل التمييز عند $K = 11$ يساوي (-7 kcal / kg)

التصحيح الخاص بالضغط عند $P = 27 \text{ kg / cm}^2$ يساوي (-9 kcal / kg).

إذن المحتوى الحراري للأبخرة البترولية عند $K = 11$ وعند الضغط $P = 27 \text{ kg / cm}^2$ يكون كالآتي.

$$H_{vap} = 233 - 7 - 9 = 217 \text{ kcal / kg}$$

6.5.4 ظاهرة جول – تومسون Joule - Thompson Effect (23)

هي عبارة عن تغيير في درجة الحرارة لغاز حقيقي عندما يخضع لعملية الخنق، أي عند تخفيف الضغط من العالي إلى المنخفض دون إمداد المنظومة بحرارة أو سحب حرارة (23). ويقع هذا التخفيف عادة عن طريق ما يسمى بصمام تصريف محدثا في آن واحد تغيير في درجة الحرارة للغاز نفسه.

في هذه الحالة ينشأ تبريد و يزداد التبريد أكثر فأكثر كلما ابتعد الغاز عن سلوكه المثالي. وعندما يكون الغاز مثاليا، فإن التخفيف لا يحدث أي تغيير في درجات الحرارة.

من الخصائص المهمة لهذه الظاهرة، هو تساوي المحتويات الحرارية (أنتالبي) قبل وبعد الخنق بصرف النظر عن تغيير الضغط.

للغازات المثالية والمجالات التي يوجد بها غازات حقيقية ولا تبتعد عن المعادلة $PV = RT$ إلا بشكل ضعيف فإن درجة حرارة هذه الغازات تبقى مستقرة، بينما عند الغازات الحقيقية فإن كل سقوط في الضغط للكمية (ΔP) يتبعه هبوط في درجة الحرارة بقيمة (Δt) بحيث تصبح العلاقة بين (ΔP) و (Δt) بالصيغة التالية:

[30.4] $$\frac{\Delta t}{\Delta P} = \alpha_i$$

هذه العلاقة تسمى اصطلاحا **ظاهرة جول تومسون** (23).

الدليل (i) يبين أن عملية التخفيف تجري بمحتوى حراري ثابت أي بدون سحب أو تزويد حرارة مع أن المفعول العام لهذه الظاهرة يحدث هبوطا في درجات حرارة الغاز المخنوق. وعموما فإن الغاز قد يسخن أو يجفف في حالات خاصة مثل بخار الماء وغاز الهيدروجين فإنهما، عند درجة حرارة عادية يسخنان. لذا يجب إخضاعهما لتبريد مسبق إلى درجة معينة تسمى بانقلاب الحرارة. وفي هذه الحالة، التبريد المسبق لغاز الهيدروجين يكون عند درجة حرارة النتروجين السائل وغاز الهليوم عند درجة حرارة الهيدروجين السائل.

فإذا اعتبرنا ظاهرة جول وتومسون ظاهرة ثرموديناميكية فإن المعادلة [35.4] تصبح كالتالي:

[31.4] $$\frac{dt}{dP} = \frac{A}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) = \alpha_i$$

حيث A - القيمة الحرارية للعمل وتساوي 24.205 kcal/1atm

C_p - الحرارة النوعية للغاز؛

T- درجة الحرارة في (°K) .

R - ثابت الغازات المثالية ويساوي 0.08204 إذا كان P (atm)

a وb - ثوابت فان در فالس Van Der Vaals وتعين عن طريق المعادلات التالية

$$a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_{cr}^2}{P_{cr}}; \quad b = \frac{1}{8} R \frac{T_{cr}}{P_{cr}}$$

فإذا وضعنا قيم (a) و (b) في المعادلة [36.4] نحصل على معادلة ظاهرة جول وتومسون تبين انخفاض درجة الحرارة عند 1 atm، أي:

[32.4] $$b = \frac{1}{8} R \frac{T_{cr}}{P_{cr}}; \qquad a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_{cr}^2}{P_{cr}}$$

إذا كانت درجة الحرارة قبل الخنق تساوي t_p وسقوط الضغط المتوقع من P إلى 1atm فإن درجة الحرارة النهائية للغاز بعد الخنق تكون كالتالي:

[33.4] $$t_{fin} = t_p - \alpha_i (P - 1)$$

حيث:

t_{fin} - درجة الحرارة النهائية التي تستخدم لحساب المحتوى الحراري (أنتالبي) للأبخرة البترولية.

ملاحظة: في حالة الضغوط العالية فإن حساب التصحيح الأنتالبي يكون بدءا بتعيين الإحداثيات الحرجة T_c و P_c ثم حساب الثوابت (a) و (b) وأخيرا إيجاد قيم (α_i).

مثال: أوجد درجة الحرارة لأبخرة بترولية إذا كانت:

الكثافة $\rho_{15}^{15} = 0.75$ ، الوزن الجزيئي $M = 110$ ، الإحداثيات: $P_{cr} = 28$ atm ، $T_{cr} = 559$ °K .

بحيث ظاهرة الخنق ظهرت من 20 إلى 1atm عند درجة حرارة ابتدائية $t_{ini} = 420$ °C

الحل: نحسب الثوابت (a) و (b)

$$b = \frac{1}{8} R \frac{T_{cr}}{P_{cr}}; \quad a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_{cr}^2}{P_{cr}}$$

$$a = \frac{27}{64} \times 0.08204^2 \times 559^2 \times \frac{1}{28} = 31.6$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + \text{حرارة}$$

نبحث عن الحرارة النوعية المولية بدءا بالحرارة النوعية للقطفات البترولية وذلك عن طريق الشكل 1.4 .

أي $C_p = 0.903$ Kcal / kg °C

الوزن الجزيئي $M = 110$.

إذن الحرارة النوعية المولية تساوي: **الحرارة النوعية x الوزن الجزيئي،**

أي $C_p = 0.903 \times 110 = 99.3$ Kcal / (Kmol °C)

إذن $\alpha_i = \frac{24.2}{99.3} \left(\frac{31.6}{11.21} - 0.204 \right) = 0.64$

7.5.4 الحرارة الكامنة للانصهار أو التجمد (23) Latent Heat of Fusion or Solidification

انصهار جسم صلب أي تحويله إلى سائل يكون مرفقا بامتصاص طاقة حرارية أو العكس تحرير حرارة عند تجمد سائل أي تحويله إلى صلب يسمى بالحرارة الكامنة للانصهار او التجمد. وانطلاقا من هذا نقول:

أن الحرارة الكامنة للانصهار هي كمية الحرارة الممتصة لمول واحد أو كيلو غرام واحد لجسم صلب (جامد) عند تحويله إلى الحالة السائلة عند درجة الانصهار.

الحرارة الكامنة للتجمد أو التبلور هي كمية الحرارة المحررة لمول واحد أو كيلو غرام واحد لجسم سائل عند تحويله إلى حالة التجمد أي تحرير حرارة عند التجمد.

وحداتها هي: kcal/kg أو Thermie/tonne (th/t)

الجدول 5.4 يجمع بعض القيم للحرارة الكامنة للانصهار التي تتناسب وتغيير الحالة لبعض الأجسام عند الضغط الجوي ودرجات حرارتهم للانصهار.

الحرارة الكامنة للانصهار متعلقة بدرجة حرارة الانصهار و يمكن أن تحدد بمساعدة معادلة Clausius - Clapeyron

$$\frac{dT_s}{dP} = \frac{V_Z - V_S}{M \ell} T_S \qquad [34.4]$$

$$M\ell = (V_Z - V_S) T_S \frac{dP}{dT_S} \qquad [35.4]$$

حيث T_s- درجة الحرارة المطلقة للانصهار.

P- ضغط المنظومة.

V_z- الحجم الجزيئي للمادة في حالتها السائلة.

V_s - الحجم الجزيئي للمادة في حالتها الصلبة.

M - الوزن الجزيئي للمادة المنصهرة (الذائبة).

ℓ- الحرارة الكامنة للانصهار

يتبين من خلال هذه المعادلة الآنفة الذكر أن انصهار جسم ما عند ما يصحبه زيادة في حجم هذا الجسم، أي عندما تكون $V_Z > V_S$ فان درجة حرارة الانصهار ترتفع بارتفاع الضغط، وفي حالة العكس فإنها تنخفض. الجدول 5.4 يعطي الحرارة الكامنة للانصهار لبعض الأجسام الغازية، السائلة والصلبة.

الجدول 6.4 يبين تأثير الضغط على درجة حرارة الانصهار لبعض المواد البترولية الشمع (البرافين) والنفتالين. ويظهر لنا من خلال الجدول أن درجة حرارة الانصهار تزداد بشكل ضعيف مع صعود الضغط ونتيجة لذلك تزداد درجة الحرارة الكامنة للانصهار.

الجدول 5.4 الحرارة الكامنة للانصهار لبعض الأجسام غازية، سائلة وصلبة)

الجسم	درجة الحرارة العادية للانصهار °C	الحرارة الكامنة للانصهار kcal/kg
الميتان	- 182.47	14.0
البوتان	- 138.33	19.2
دوديكان العادي (C_{12})	- 9.60	50.3
أيكوزان (C_{20})	36.40	52.0
الماء	0.00	79.7
ثاني أكسيد الكربون (CO_2)	- 57.50	47.0

المصدر: ENSPM – Formation Industrie.

الجدول 6.4 يبين تغيرات درجة حرارة الانصهار للبرافين والنفتالين حسب الضغط (23)

البرافين		النفتالين	
الضغط kg/cm^2	درجة حرارة الانصهار °C	الضغط kg/cm^2	درجة حرارة الانصهار °C
1	46.3	1	80
85	48.9	150	86.4
100	49.9	675	103.6

8.5.4 الحرارة الكامنة للتصعيد أو التسامي Latent heat of sublimation

هي كمية الحرارة الممتصة لمول واحد أو كيلو غرام واحد لمادة صلبة عند تحويلها من حالتها الصلبة إلى الحالة الغازية مباشرة دون المرور على الحالة السائلة. وهي تساوي مجموع الحرارة الكامنة للانصهار والتبخر. أي تسخين المادة الصلبة ثم تكثيف البخار المتصاعد منها.

عادة في التطبيقات البترولية نجد عملية التصعيد أوالتسامي عند نزع الزيت من النفتالين.

6.4 القيمة الحرارية Calorific value

تعرف أيضا باسم القدرة الحرارية أو حرارة الاحتراق Heating power.

هذه الخاصية لا تظهر عادة في المواصفات للوقود إلا أنها تشكل أهمية خاصة بالنسبة:

- للتقني عند إعداد الموازنة للطاقة.
- لمستعمل السيارة الذي يرغب في آن واحد أن يكون الاستهلاك في الوقود قليلا ولمسافة قصوى التي تستطيع المركبة اجتيازها من غير حاجة إلى إضافة وقود.

و تعرف **القيمة الحرارية** بكمية الحرارة المنتجة أو المتحررة عند احتراق وحدة معينة عادة وحدة وزن أو حجم من الوقود حرقا تاما، بحيث يحصل أثناء عملية الحرق تفاعل كيماوي ينتج عنه غاز ثاني أكسيد الكربون و الماء، حسب التفاعل في المثال التالي:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + \text{حرارة} \qquad [36.4]$$

وتعتمد كمية الحرارة المنبعثة على نوع الوقود وتركيبه.

- **القيمة الحرارية العليا أو الإجمالية** Gross Calorific Value (Q_g)
- بالفرنسية Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS)
- **القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية** Net Calorific Value (Q_n)
- بالفرنسية Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)

أ- القيمة الحرارية العليا أو الإجمالية Q_g هي كمية الحرارة المتحررة نتيجة احتراق وحدة وزن (غرام أو كيلو غرام) من الوقود السائل أو الصلب، أو وحدة حجم (لتر أو متر مكعب) من الغاز مع تكثيف بخار الماء الناتج عن احتراق الوقود، أي عندما يكون الماء في حالة سائل.

ب- القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية Q_n هي القيمة الحرارية العليا أو الإجمالية مطروح منها كمية الحرارة المنبعثة عند تكثيف بخار الماء.

والفرق بين هاتين القيمتين $(Q_g - Q_n)$ يمثل كمية الحرارة لتكثيف بخار الماء أثناء الاحتراق، وهو يساوي 588 Kcal/kg من الماء عند الدرجة 15 °C أو 473 Kcal/m^3 عند الدرجة 0 °C، أو 477 Kcal/m^3 عند الدرجة 15 °C.

يستخدم عادة في التطبيقات، **القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية** Q_n إذ أن منتجات الاحتراق المنبعثة من المحركات والمواقد تحتوي على ماء في حالة بخار.

وقد تحسب **القيمة الحرارية** وزنا أو حجما ولذلك يطلق عليها بالقيمة الحرارية **وزنا أو حجما**.

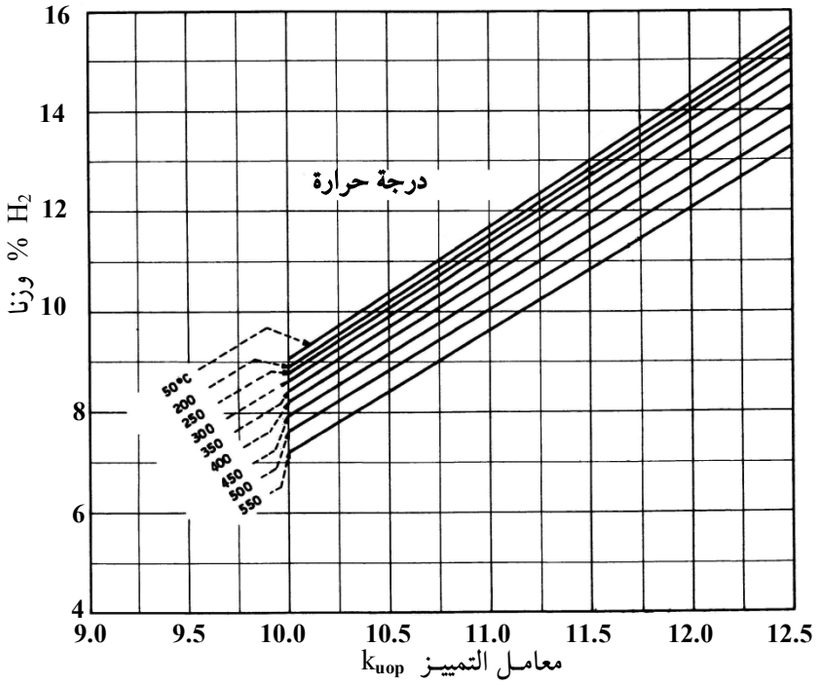
1.6.4 طرق تعيين القيمة الحرارية

الطرق المخبرية تقيس عادة القيمة الحرارية العليا أو الإجمالية وزنا Q_{gm} (طريقة ASTM D 240) بحرق عينة من الوقود تحت ضغط الأكسيجين في مسعر تفجيري محتويا على ماء. تحسب القيمة الحرارية عن طريق تصعيد درجة حرارة المحيط مع الأخذ بالاعتبار الخصائص الحرارية للجهاز.

ولحساب القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية وزنا Q_{nm} يجب معرفة محتوى الهيدروجين المتكون في الوقود W_H بالإضافة إلى وزن الماء (M) المحصل عليه أثناء احتراق كيلو غرام واحد من الوقود والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية (39):

$$M = \frac{W_H}{100} \times \frac{18}{2} \qquad [37.4]$$

حيث: W_H - المحتوى وزنا للهيدروجين الموجود في الوقود الذي يعطى عن طريق النسبة المئوية (%) ويحصل عليه عن طريق الشكل 13.4 المقترح من طرف "هوجن و واتسن" Hougen and Watson (26).



الشكل 13.4 محتوى الهيدروجين للقطفات البترولية.(19)

وإذا أخذنا في الاعتبار المحتوى الحراري وزنا (الانتالبي) لتبخر الماء عند 25 °C ($\Delta H_V = 2443$ kJ / kg) نحصل على القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية عن طريق المعادلة التالية : (39)

$$Q_{nm} = Q_{gm} - 220\ W_H \qquad [38.4]$$

حيث: وحدات Q_{nm} و Q_{gm} هي kJ/kg

أو

$$Q_{nm} = Q_{gm} - 588\ (9W_H) \qquad [39.4]$$

حيث: 588 Kcal/kg يمثل كمية الحرارة لتكثيف بخار الماء أثناء الاحتراق.

وحدات Q_{nm} و Q_{gm} هي Kcal/kg.

هناك صيغ أخرى عديدة لحساب القيمة الحرارية الدنيا وزنا أو حجما إذا عرفنا بعض الخصائص كالكتلة الحجمية والتركيب بالمجموعات الكيماوية. من هذه الصيغ ما اقترحه سيستوري ومساعدوه Sirtori & al (40).

$$Q_m = 4.18\ (106.38\ PAR + 105.76\ OL + 95.55\ ARO) \qquad [40.4]$$

و

$$Q_{nv} = 4.18\ (10672.05\ \rho - 8.003\ ARO) \qquad [41.4]$$

حيث: Q_{nm} و Q_{gv} - القيمة الحرارية الدنيا حجما و وزنا على التوالي بـ KJ / kg و KJ / l؛

PAR، OL و ARO – هي على التوالي: البرافينات، الأوليفينات و الأروماتيات،

ρ – الكتلة الحجمية عند 15 °C في kg/l.

تحسب القيمة الحرارية الدنيا حجما عن طريق الكتلة الحجمية (ρ) عند درجة الحرارة 25°C مضروب في القيمة الحرارية الدنيا وزنا وفق المعادلة التالية:

$$Q_{nv} = \rho\ Q_{nm} \qquad [42.4]$$

والواقع أن القيمة الحرارية الدنيا حجما Q_{nv} تمثل أهمية حقيقية من الناحية الاقتصادية إذ أن الاستهلاك والتكلفة للوقود يعبر عنهما عادة على التوالي باللتر في 100 كيلو متر (litre / 100 km) وبالدينار للتر الواحد (DA/litre) .

أما من الناحية التقنية فالقيمة الحرارية الدنيا حجما Q_{nv} تحدد لحجم معروف، مدى العمل لنظام النقل وهو يمثل معيارا حاسما في بعض التطبيقات كالطيران مثلا.

الجدول 7.4 يمثل القيم الحرارية العليا حجما Q_{gv} والقيم الحرارية الدنيا حجما Q_{nv} لبعض المحروقات الغازية بينما يمثل الجدول 8.4 القيم الحرارية العليا وزنا Q_{gm} والقيمة الحرارية الدنيا Q_{nm} وزنا لبعض المحروقات الصلبة والسائلة (5).

الجدول 7.4 القيمة الحرارية العليا حجما والقيمة الحرارية الدنيا لبعض المحروقات الغازية

أنواع المحروقات	القيمة الحرارية العليا $kcal/m^3$	القيمة الحرارية الدنيا $kcal/m^3$
الغاز الطبيعي الجاف	9500	-
غاز المدينة	4400	4200
الميتان	9520	8580
الإيتان	16820	15400
البروبان	24130	22210
البيوتان	32000	29560

ومن خلال هذين الجدولين يتبين أنه بالنسبة للوقود الغازي فإن القيمة الحرارية تزداد بزيادة الوزن النوعي. أما بالنسبة للمواد السائلة فإن القيمة الحرارية العليا أو الدنيا تزداد بانخفاض الوزن النوعي للوقود وزيادة نسبة الكربون/ الهيدروجين C/H وكذلك بزيادة كمية الرماد والماء والكبريت.
الجدول 9.4 والجدول 10.4 (39) يبينان بوضوح القيمة الحرارة الدنيا أو الصافية وزنا وحجما لأنواع الوقود التجاري سواء كانت وحداتها بـ KJ/kg أو بـ Kcal/kg . وأن هذه القيمة Q_{nv} متعلقة بشكل مباشر بالكتلة الحجمية التي هي بدورها

مرتبطة بمحتوى الهيدروكربونات الآروماتية.

الجدول 8.4 القيمة الحرارية العليا وزنا والقيمة الحرارية الدنيا لبعض المحروقات الصلبة والسائلة

أنواع المحروقات	القيمة الحرارية العليا kcal/kg	القيمة الحرارية الدنيا kcal/kg
الخشب	4026	3657
الفحم الحجري	7800	7530
النفط الخام	11000	10000
زيت الوقود	10500	9800
زيت الغاز	10500	10000
الكيروسين	10750	10200
الغازولين	11250	10500

ويظهر من خلال الجدولين أن القيمة الحرارة الدنيا أو الصافية ترتفع من البنزين العادي إلى البنزين الممتاز.

والسبب في دلك هو أن البنزين المحصل عليه ذي العدد الأكتاني العالي يحتوى على كمية عالية من الهيدروكربونات الآروماتية.

وفي هذا الصدد وكما هو مبين في الجدول 10.4 (39) فإن زيت الغاز (الغاز أويل) يمثل قيمة حرارية دنيا وزنا منخفضة شيئا ما عن القيمة الحرارية لوقود البنزين. غير أنه وبالنظر إلى الكتلة الحجمية العالية لزيت الغاز (حوالي 0.840 kg/l) فإن القيمة الحرارية الدنيا حجما لزيت الغاز في كل الأحوال مرتفعة بشكل محسوس عن تلك الموجودة لدى وقود البنزين؛ لذا فإن الفارق في القيمتين والذي هو في حدود 10 % يمثل الفرق في الاستهلاك (لتر في 100 km) بين وقود البنزين ووقود الديزل.

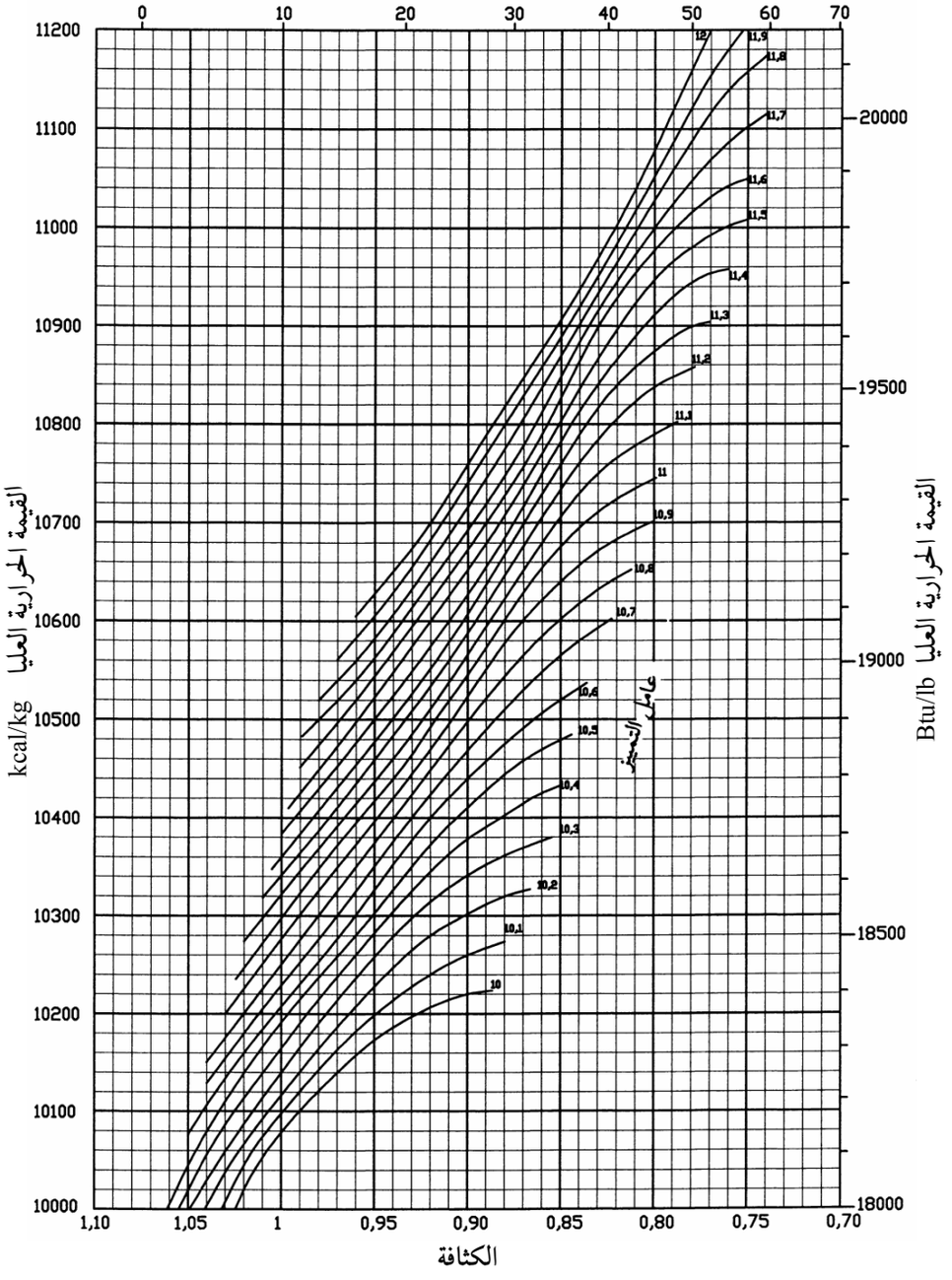
الجدول 9.4 القيمة الحرارة الدنيا أو الصافية وزنا وحجما لأنواع الوقود التجاري

نوع المنتج	القيمة الحرارية الدنيا وزنا kJ/kg عند 25°C	الكتلة الحجمية kg/l عند 25°C	القيمة الحرارية الدنيا حجما kj/l عند 25°C
غاز البترول المسال-وقود	46 000	0.550	25 300
بنزين عادي	43 325	0.735	31 845
بنزين ممتاز	42 900	0.755	32 390
كيروسين النفاث	42 850	0.795	34 065
غازأويل(زيت الوقود)	42 600	0.840	35 785

ولمعرفة القيمة الحرارية لأي وقود سائل اقترح "هوجن و واتسن" "Hougen and Watson" (26) مخططا الشكل 14.4 يمكن عن طريقه الحصول على القيمة الحرارية العليا والقيمة الحرارية الدنيا إذا عرفنا الكثافة و عا مل التمييز للوقود السائل المعني بالأمر.

الجدول 10.4 القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية وزنا و حجما لبعض الوقود التجاري

نوع المنتج	القيمة الحرارية الدنيا وزنا kcal/kg عند 25°C	الكتلة الحجمية kg/l عند 25°C	القيمة الحرارية الدنيا (حجما) kcal/l عند 25 °C
غاز البترول المسال-وقود	11 000	0.550	6044
بنزين عادي	10 350	0 .735	7608
بنزين ممتاز	10 248	0.755	7738
وقود النفاث	10 240	0.795	8140
زيت الغاز	10 180	0.840	8550



الشكل 14.4 القيمة الحرارية العليا أو الإجمالية لمختلف أنواع الوقود السائل وفق الكثافة وعامل التمييز.

الجدول 11.4 قيم α لمختلف درجات الحرارة (t) للقطفات البترولية السائلة.

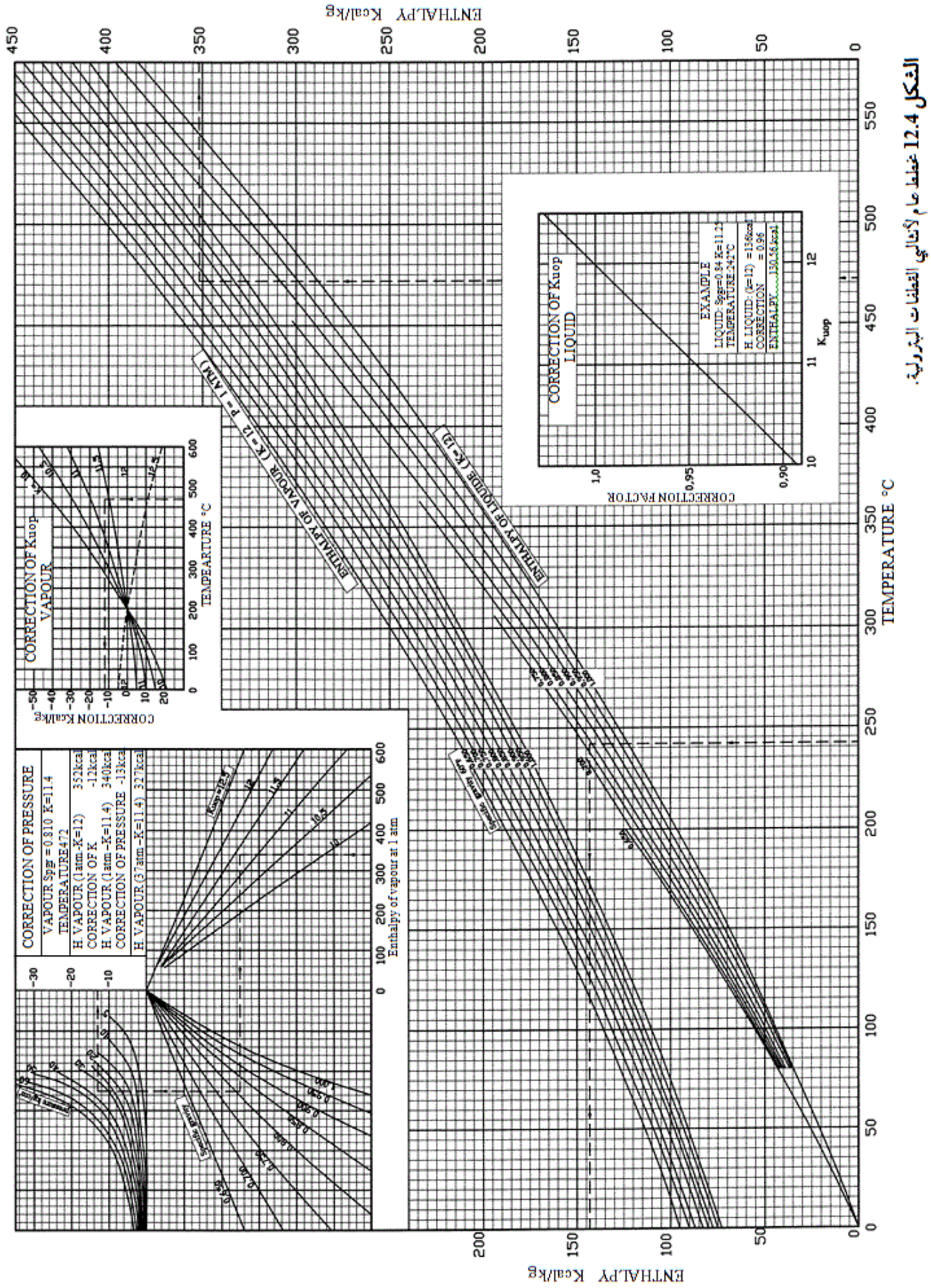
$$\alpha = 0.403t + 0.000405\ t^2$$

Temperature °C	α	Temperature °C	α	Temperature °C	α	Temperature °C	α
0	0.00	130	59.23	260	132.16	390	218.71
5	2.02	135	61.79	265	135.24	395	222.37
10	4.07	140	64.36	270	138.33	400	226.00
15	6.14	145	66.80	275	141.45	405	229.64
20	8.22	150	69.56	280	144.59	410	233.31
25	10.33	155	72.19	285	147.75	415	236.99
30	12.45	160	74.85	290	150.93	420	240.70
35	14.60	165	77.52	295	154.13	425	244.43
40	16.77	170	80.21	300	157.35	430	248.17
45	18.95	175	82.93	305	060.59	435	251.94
50	21.16	180	85.66	310	163.85	440	255.73
55	23.39	185	88.42	315	167.13	445	260.53
60	25.63	190	91.19	320	170.43	450	263.36
65	27.91	195	93.98	325	173.75	455	267.10
70	30.26	200	96.80	330	177.09	460	271.08
75	32.53	205	99.63	335	180.45	465	274.96
80	34.83	210	102.49	340	183.84	470	277.92
85	37.10	215	105.36	345	187.24	475	282.80
90	39.55	220	108.26	350	190.66	480	286.75
95	41.94	225	111.18	355	194.04	485	290.72
100	44.35	230	114.11	360	197.57	490	294.71
105	46.78	235	117.07	365	201.05	495	298.72
110	49.23	240	120.05	370	204.55	500	302.75
115	51.70	245	123.04	375	208.08		
120	54.19	250	126.06	380	211.62		
125	56.70	255	129.09	385	215.19		

الجدول 12.4 قيم α لمختلف درجات الحرارة (t) للأبخرة البترولية.

$$\alpha = 50.2 + 0.109\ t + 0.00014\ t^2$$

Temperature °C	αβ	Temperature °C	α	Temperature °C	α	Temperature °C	α
0	50.20	130	66.74	260	88.00	390	114.00
5	50.75	135	67.47	265	88.92	395	115.11
10	51.30	140	68.20	270	89.84	400	116.20
15	51.87	145	68.95	275	90.76	405	117.31
20	52.44	150	69.70	280	91.70	410	118.42
25	53.01	155	70.46	285	92.64	415	119.55
30	53.60	160	71.22	290	93.58	420	120.67
35	54.19	165	72.00	295	94.54	425	121.81
40	54.78	170	72.78	300	95.50	430	122.96
45	55.39	175	73.56	305	96.47	435	124.11
50	56.00	180	74.36	310	97.44	440	125.26
55	56.62	185	75.15	315	98.43	445	126.43
60	57.24	190	75.96	320	99.42	450	127.60
65	57.88	195	76.77	325	100.41	455	128.78
70	58.52	200	77.60	330	101.47	460	129.46
75	59.16	205	78.43	335	102.43	465	131.16
80	59.82	210	79.26	340	103.44	470	132.35
85	60.48	215	80.11	345	104.47	475	133.56
90	61.14	220	80.96	350	105.50	480	134.77
95	61.82	225	81.81	355	106.54	485	135.99
100	62.50	230	82.67	360	107.58	490	137.22
105	63.19	235	83.55	365	108.64	495	138.46
110	63.88	240	84.42	370	109.69	500	139.70
115	64.59	245	85.31	375	110.76		
120	65.30	250	86.20	380	111.84		
125	66.01	255	87.10	385	112.92		



الشكل 12.4 مخطط عام لأنتالبي القطفات البترولية.

الفصل الخامس

الخواص النوعية للمنتجات النفطية

من المعروف أن أي مادة يراد استهلاكها لهدف ما يجب أن تكون خاضعة لمعايير ومقاييس سواء كانت محلية، إقليمية أو عالمية، لذلك وقبل أن تكون المنتجات النفطية قابلة للاستهلاك، يسعى رجال المصافي النفطية أن يقدموا إلى السوق سلعة تخضع لمقاييس وخواص تحدد من خلالها جودة المنتج النفطي.

هذه الخواص يجب أن تكون على نحو ملائم لنوعية النقل، التخزين والاستعمالات اللاحقة. الجدول 1.5 يوضح بعض الخواص النوعية الضرورية لبعض أصناف المنتجات البترولية كثيرة الاستعمال.

الجدول 1.5 الخصائص النوعية للمنتجات النفطية

الخواص / المنتج	العددالأكتاني NO	الضغط بطريقة ريد PVR	الكثافة d	القدرة الحرارية	العدد السيتاني NC	نقطة التجمد	نقطة الوميض	اللزوجة
البنزين	X	X	X	X	-	-	X	-
زيت المصابيح	-	-	X	X	-	-	X	-
الكيروسين	-	X	X	X	-	X	X	-
زيت الغاز	-	-	X	X	X	X	X	X
زيت الوقود	-	-	X	X	-	-	X	X
زيت التزييت والدهون	-	-	X	-	-	X	-	X

1.5 خصائص متعلقة باحتراق وقود البنزين

نوعية احتراق الوقود في المحرك هي الشغل الشاغل لمستعملي السيارات وتعتبر أحد الخصائص الأساسية التي تحدد جودة الوقود المستعمل للمحركات ذات الاشتعال الموجه دون حدوث تذبذب أو دقات تحصل أثناء عملية احتراق البنزين. وتقدير هذه الخاصية أو هذه الجودة يجري بواسطة ما يسمى بالعدد الأوكتاني أو معامل الأوكتان، وهو خاصية جد متصلة بمفهوم المردود أو الكفاية.

وقبل أن نتعرف على هذه العلاقة يجدر بنا أن نعرف مفهوم كفاية المحرك أو بمعنى آخر كيف تتم عملية الاحتراق داخل اسطوانات المحرك.

1.1.5 دورة المحرك

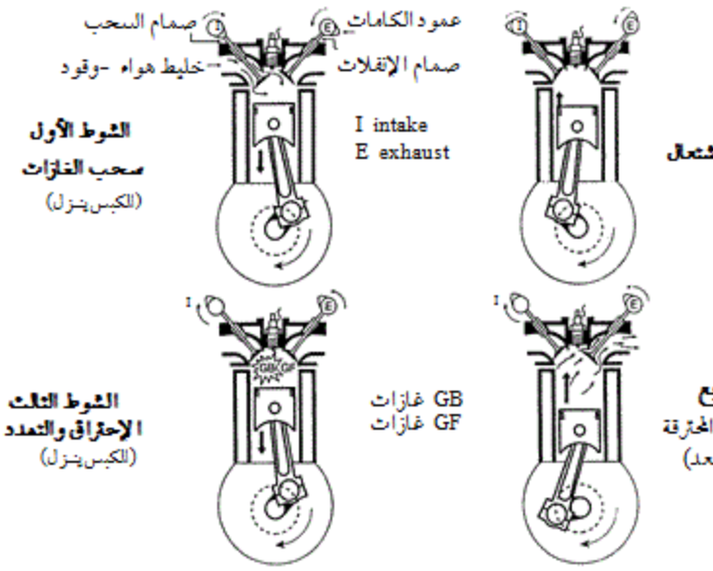
تتم عملية الاحتراق في المحرك في أربعة أزمنة أو ما يسمى بدورة رباعية الأشواط (Four - stroke cycle)، (الشكل 1.5) الذي وصفه لأول مرة الفرنسي ألفونس بو دي روشا 16 يونايز 1862(39) وهي كالتالي:

1- الزمن الأول أو شوط السحب: Intake stroke سحب خليط من البنزين والهواء، وفي هذه المرحلة يتحرك المكبس Piston إلى الأسفل، وعند بلوغه النقطة الميتة السفلي(Bottom-Dead-Centre (BDC ينفتح صمام السحب intake valve وينساب الخليط بنزين- هواء على شكل بخار بنسبة 4/1 وزنا.

2- الزمن الثاني أو شوط الانضغاط– الإشتعال : Compression - ignition stroke، هنا يصعد المكبس إلى النقطة الميتة العليا Top-Dead -Centre (TDC) ، وأثناء ذلك ينضغط المزيج إلى حوالي 10 بار ويقل حجمه بنسبة 1/8 إلى 1/10 من الحجم الأصلي وتسمى هذه النسبة بنسبة الانضغاط Compression ratio، وعند الحصول على نسبة الانضغاط التصميمية يحترق الخليط بلهب انفجاري داخل الاسطوانة بواسطة شرارة كهربائية تحدث تلقائياً من شمعة الاشتعال.

3- الزمن الثالث أو شوط الاحتراق–التمدد: Combustion - expansion stroke، في هذه المرحلة ترتفع درجة حرارة المزيج ارتفاعاً كبيراً بحيث تصل إلى 450 °C ويرتفع الضغط إلى حوالي 50- 60 بار.حينئذ يدفع المكبس نحو النقطة الميتة السفلي Bottom-Dead-Centre (BDC) بينما كل الصمامات تبقى مغلقة.

4- الزمن الرابع أو شوط الانفلات أو التنفيس: Exhaust stroke، في هذه المرحلة يتحول المزيج عند الاحتراق إلى غازات وعندما يبلغ المكبس النقطة الميتة السفلي ينفتح صمام الإنفلات أي العادم؛ وتنفلت غازات الإحتراق إلى الخارج عن طريق أنبوب الانفلات أو مأسورة العادم Exhaust pipe بواسطة المكبس الذي يرجع إلى النقطة الميتة العليا Top-Dead-Centre (TDC). عند ذلك يزداد الضغط داخل الاسطوانة، وترتفع درجة الحرارة، وبالتالي تحريك المحرك ومن ثم تحريك العجلات. في هذه اللحظة يغلق صمام الإنفلات وتبدأ الدورة من جديد.



الشكل 1.5 محرك بنزيني رباعي الأشواط.

2.1.5 الكفاية الحرارية أو مردود المحرك Thermal efficiency

إذا أدخلنا 100 وحدة طاقوية على شكل بنزين في محرك فإن حوالي 20 وحدة فقط من هذه الوحدات تتحول إلى قدرة فاعلة والتي يعبر عنها بما يسمى بالمردود الإجمالي للمحرك أو الكفاية الحرارية الواقعية للمحرك η_0 والتي تتوقف على مردودات جزئية ثلاثة طبقا للعلاقة التالية وفقا لنظرية كارنو Encyclopedia Universalis (41).

$$\eta_0 = \eta_t \cdot \eta_c \cdot \eta_m \qquad [1.5]$$

حيث: η_0 - المردود أو الكفاية الإجمالية للمحرك أو الكفاية الحرارية الواقعية ؛

η_t - المردود أو الكفاية الثرموديناميكية النظرية للمحرك (دورة مثالية) ؛

η_c - المردود أو الكفاية للدورة الحقيقية للمحرك مقارنة بالدورة المثالية للمحرك؛

η_m - المردود الميكانيكي والذي يتوقف أيضا على صانع المحرك.

مستعمل المحرك لا يهمه إلا العمل المفيد المحصل عليه من المحرك أي المردود الإجمالي للمحرك η_0 . إلا أنه من أجل رفع هذا المردود ونظرا للتطور الهائل في الوقت الراهن في صنع المحركات فإنه يبدو أن صانعي المحركات لا يأملون في تحسين المردودين η_c و η_m و يبقى المردود الثرموديناميكي النظري هو المتغير الوحيد والذي يمكن عن طريقه تحسين المردود الإجمالي للمحرك. وإذا فرضنا نظريا أن الخليط عبارة عن غاز مثالي ولا يوجد به فقدان في الحرارة حيث تقدر الكفاية الحرارية الواقعية للمحرك η_0 على العموم بنحو 80 % من الكفاية الثرموديناميكية النظرية فتصبح الكفاية الحرارية الواقعية تساوي تقريبا الكفاية الثرموديناميكية النظرية للمحرك η_t وذلك حسب العلاقة التالية :

$$\eta_0 = \eta_t \qquad [2.5]$$

كذلك تزداد الكفاية الثرموديناميكية النظرية بازدياد نسبة الانضغاط وفق الصيغة التالية

$$\eta_0 = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma - 1}} \qquad [3.5]$$

حيث: ε - نسبة الانضغاط للمحرك أو النسبة الحجمية وتحدد عن طريق حجمي الغرفة عند موقع كل من النقطتين السفلى والعليا وهي تساوي:

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} \qquad [4.5]$$

أو

$$\text{compression ratio} = \frac{\text{volume } (V_2) \text{ of chamber BDC}}{\text{volume } (V_1) \text{ of chamber TDC}}$$

حيث: V_2- حجم الاسطوانة عندما يكون المكبس في النقطة الميتة السفلى(Bottom Dead Centre (BDC؛

V_1- حجم الاسطوانة عندما يكون المكبس في النقطة الميتة العليا (Top Dead Centre (TDC؛

γ– النسبة بين الحرارة النوعية تحت ضغط ثابت وحجم ثابت لخليط الاحتراق هي كالتالي:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \qquad [5.5]$$

نظريا يزداد المردود النظري أو الكفاية الثرموديناميكية النظرية للمحرك η_t بازدياد نسبة الانضغاط (ε) وبالتالي ينخفض استهلاك الوقود للمحرك. كذلك من نتائج زيادة هذه الأخيرة تزداد القوة الناتجة عن الاحتراق الداخلي. وتشير التجارب العملية إلى أن الكفاية الحرارية الواقعية Thermal efficiency والقوة الحصانية المكبحية Brake horse power (BHP) يبلغان الحد الأقصى عند نسبة الانضغاط 1/17.

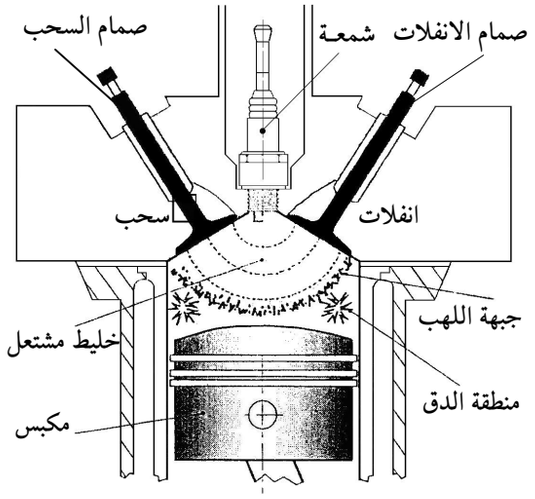
3.1.5 ظاهرة الفرقعة ونتائجها

إذن فالعلاقة السابقة تبين أن الكفاءة الثرموديناميكية النظرية ومن خلالها الكفاءة الإجمالية تزداد بازدياد نسبة الانضغاط، ويكون الاحتراق أكثر جدوى داخل الاسطوانة. غير أن اجتياز هذا الانضغاط حدا معينا يجعل الاحتراق بعد مرور الشرارة غير متساو عند جميع أجزاء الوقود بحيث يبقي جزء من الغازات غير محترق مما يتسبب في ارتفاع درجة الحرارة و الضغط داخل الاسطوانة. وفي هذه الظروف من درجات حرارة وضغوط معينين تتشكل مركبات غير ثابتة تسمي بالبروكسيدات

الهيدروكربونية أو فوق أكسيد Peroxides.

وعندما يصل تركيز هذه المركبات في الخليط المتبقي حدا معينا تتفكك هذه المركبات وتشتعل بانفجار يتميز بسرعة انتشار عالية مسببة صوتا تصادميامزعجا شبيها بضرباتالمطرقة على قلنسوة المحرك، يعرف بالدق أو الفرقعة (42) Cliquetis، Knock كما هو مبين في الشكل 2.5.

إذن الفرقعة أو الدق هي نتاج اشتعال تلقائي لحضي مبكر لخليط هواء/ وقود، يحدث أثناء مرحلة الانضغاطوقبل مرور الشرارة الكهربائية في نقطة ما من غرفة احتراق الوقود نتيجة وجود غازات متبقية لم يتم احتراقها، حيث كان من المتوقع أن يخضع خليط الوقود بعد حدوثالشرارة إلى الاحتراق بشكل سريع و تدريجي مع انتشار عادي لجبهة الشعلة. وترجع هذه الظاهرة إلى العلاقة المباشرة بالتركيب الكيماوي للبنزين بالإضافة إلى عوامل أخرى. ووجد أن البرافينات مستقيمة السلاسل الأكثر إثارة للفرقعة بحيث لا تستطيع أن تعمل إلا في قيم منخفضة لنسبة الانضغاط.أما الإيزوبرافينات أي المتفرعة السلاسل وكذلك الهيدروكربونات الأروماتية فهي تعمل بقيم عالية جدا لنسبة الانضغاط(ε) وبذلك تعتبر من المركبات ذات المقاومة العالية للفرقعة.

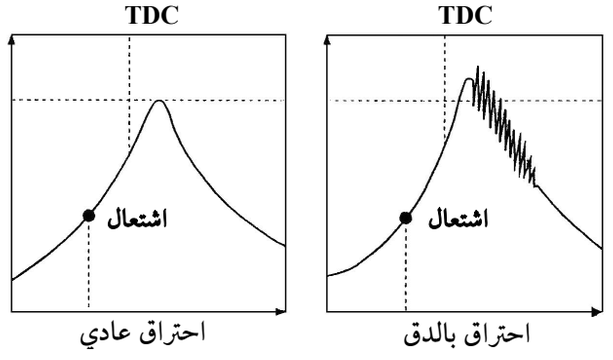


الشكل **2.5** آلية احتراق وقود البنزين
المصدر: ENSPM – Formation Industrie

الشكل 3.5 يبين اهتزازات الحالة الغازية نتيجة الارتفاع المحلي في الضغط. هذه الاهتزازات تضرب رأس المكبس وتحدث صوتا يسمى بالدق أو الخبط كما سبق ذكره.

ونشير في هذا الصدد، أنه في حالة وجود الدق العنيف والمتواصل (42) ينتج عنه نتائج خطرة منها:

- هبوط قدرة المحرك
- حمل زائد على منظومة التبريد وزيادة في درجة الحرارة، وقد ينجر عن ذلك إتلاف مفصل القلنسوة وتحطيم المكابس ومن ثم إتلاف المحرك؛
- عطل وضرر ميكانيكي حيث ينجر عنه بلي wear القلنسوة وحلقات المكبس؛
- إتلاف شمعات الاشتعال والصمامات.



الشكل 3.5 مخطط احتراق وقود البنزين.
المصدر: ENSPM – Formation Industrie

وتلخيصا لذلك يمكن القول أنه لوقود معين، ظهور الدق أو الفرقعة يعتمد أساسا على جملة من العوامل المهمة وهي:

- الظروف الجوية: الضغط ودرجة الحرارة؛
- تصميم المحرك: أي معامل ملء الاسطوانة، شكل القلنسوة، خراطة الأسطوانة، نوعية الشمعات؛

• ضبط الكربنة أي مزيج غني (وقود – هواء (Rich mixture))؛
• سرعة دوران المحرك؛
• النسبة الحجمية أو نسبة انضغاط المحرك.

وكما سبق ذكره فإن نسبة الانضغاط العالي تحسن من مردودية المحرك وبالتالي تخفض من استهلاكه للوقود. وبالموازاة مع هذا، فإن نسبة الانضغاط تحدد على نطاق واسع القيم الأقصى للضغوط الناتجة عن الاحتراق. غير أن هذه النسبة إذا جاوزت حدا معينا تؤدي إلى ضغوط عالية تساعد على ظهور الخبط، لذا فإن المحركات العادية لها نسبة الانضغاط من 8-11 (39) .

ومن ناحية أخرى كذلك يمكن القول أنه لمحرك معين وفي نفس الظروف التشغيلية المذكورة أنفا فإن بروز الفرقعة يتعلق فقط بالتركيب الكيماوي للوقود. وقد تبين من خلال تجارب العملية أنه لنسبة انضغاط معين، يوجد نوع من وقود البنزين يتسبب في إثارة الخبط بينما البعض الآخر لا يحدث هذا الخبط ونتيجة لهذه الحقائق تم إحداث طريقة معيارية تسمح من خلالها تقدير وتصنيف أنواع الوقود المنتجة وفق مقاومتها للفرقعة.

4.1.5 العدد الأوكتاني أو معامل الأوكتان Octane number

إذن يعتبر العدد الأوكتاني أحد الخصائص المهمة للبنـزين أو الوقود المستعمل في المحركات ذات الاتقاد الموجه أو ما يسمى بالمحركات الانفجارية. فهو يصنف الوقود حسب نوعية الاحتراق و ظروف استعمالاته في المحركات.

وانطلاقا مما سبق ذكره فإن العدد الأوكتاني يحدد مقاومة الوقود للفرقعة. وهو عبارة عن رقم ليس له أبعاد يقيس به سلوك وقود البنـزين من حيث الجودة بين 0 و 100 مع إمكانية التعميم إلى 120. وقد تم وضع سلم مرجعي عن طريق هيدروكربونين اثنين؛ واحد يتلاءم والفرقعة والأخر بالعكس شديد المقاومة للفرقعة.

وعلى هذا الأساس فقد قام غراهام إدجار Graham Edgar من شركة Ethyl Gasoline Corporation سنة 1931 بدراسة جودة البنزين من حيث مقاومته للفرقعة ليس كقيمة مطلقة، ولكن عن طريق المقارنة لسلوك البنزين مع مزيج لمركبين نقيين قياسيين تم اختيارهما كمركبين مرجعيين مختلفين تماما، في محرك قياسي خاص يحمل اسم CFR Engine نسبة إلى لجنة الأبحاث النفطية التعاونية Cooperative Fuel Research Committee والتي وضعت في سنة 1929 محركا قياسيا تجريبيا أحادي الأسطوانة ذات نسبة انضغاط متغيرة.

وهذان المركبان القياسيان هما:

1- الايزوأوكتان وبالضبط 4,2,2 - ثالث ميثيل البنتان $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ وهو ذو المقاومة العالية للفرقعة أعطي له اصطلاحا العدد الأوكتاني القيمة 100.

2- عادي هبتان $CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_3$ والمتميز بقابليته العالية للفرقعة وأعطي له اصطلاحا العدد الأوكتاني القيمة صفر.

ويقع العدد الأوكتاني لأي منتج بنزيني بين الصفر والمائة مقارنة مع خليط مكون من المركبين المذكورين آنفا. وانطلاقا من هذا يمكن تعريف العدد الأوكتاني كالآتي ونقول:

أي وقود يكون له عدد أوكتاني X إذا تصرف، من حيث الدق، في محرك قياسي وفي ظروف تجريبية جد محددة، كخليط يتركب من X % حجما من الأيزوأوكتان و (100 – X) % من عادي الهبتان.

وبعبارة أخرى أن أي وقود تجاري له عدد أوكتاني مثلا يساوي 90 إذا كان في محرك قياسي CFR يحدث فرقعة شبيهة بالتي تتشكل عند خليط مكون من 90 % حجما من الإيزوأوكتان و 10 % حجما من عادي الهبتان.

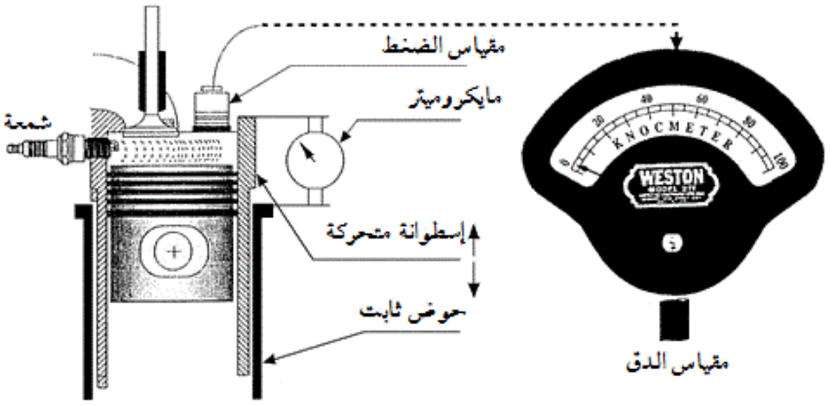
وبذلك يصبح عدد الأوكتان لوقود السيارات النسبة المئوية من الإيزوأوكتان في خليط مكون من الإيزوأوكتان و العادي هبتان الذي ينفجر في الشروط نفسها التي ينفجر فيها الوقود المجرب.

وبما أن هذين المركبين النقيين غالي الكلفة فقد يستبدلان أحيانا بأنواع من الوقود القياسي وتتمثل الطريقة في الزيادة في نسبة الانضغاط إلى قيمة يعبرعنها بـ (ε_0) التي تتناسب وحدوث الفرقعة حيث تكون ε محاطا بقيمتين هما:

ε_1 – وتمثل الهبتان العادي؛
ε_2 - تمثل الإيزوأوكتان.

5.1.5 محرك الأبحاث النفطية التعاونية (CFR Engine) Cooperative Fuel Research

هو عبارة عن محرك تم وضعه من طرف الشركة الأمريكية للأبحاث النفطية التعاونية Cooperative Fuel Research، أحادي الأسطوانة شديد الصلابة حتى يتمكن من مقاومة أي دق متواصل يدور وفق سرعة ثابتة وذات نسبة متغيرة للانضغاط بين 4 و 18. طهور الخبط أو الفرقعة يتم عن طريق تغيير نسبة الانضغاط ثم يتحدد قياس هذا الخبط بفضل مكشاف يقع طرفه في غرفة الاحتراق. تكبر الإشارة ثم تحول إلى جهاز قياس يسمى عداد الخبط أو مقياس الرقم الأوكتاني (Knock meter) أنظر الشكل 4.5.



الشكل 4.5 آلية قياس الدق.
المصدر ENSPM IF

الخصائص الهندسية لهذا المحرك هي كالتالي:

قطر الأسطوانة الداخلي: 82.55 mm، الشوط: 114.30 mm، سعة الأسطوانة: 611 cm^3

6.1.5 طرق تحديد العدد الأوكتاني لوقود السيارات (39)

عمليا توجد طريقتان لقياس العدد الأوكتاني كل واحدة منهما تتميز عن الأخرى بالظروف التشغيلية. أما التقنيات الخاصة بطريقة التحديد فهي تقريبا نفس التقنيات التي تنطبق في كل الحالتين.وهذان الطريقتان هما:

1.6.1.5. طريقة البحث (ASTM D 2699) Research Octane Number (F_1)

وفي هذه الطريقة يقاس العدد الأوكتاني عند تشغيل المحرك القياسي في ظروف عادية وبسرعة عادية تساوي 600 دورة في الدقيقة.

2.6.1.5 طريقة المحرك (ASTM D 2700) Motor Octane Number (F_2)

يقاس العدد الأوكتاني في هذه الطريقة في ظروف أقرب إلى الظروف التشغيلية للمحرك، أي في ظروف تشغيل ثقيل وبسرعة عالية تساوي 900 دورة في الدقيقة، وتعتبر أقدم طريقة إذ كانت تستعمل عندما كان يحصل على قطفات بنزين ذات العدد الأوكتاني قليلا نسبيا إلا أن التطور السريع لصناعة السيارات والمخططات الحديثة للمحركات والذي صاحبهما الطلب على بنزين ذي مواصفات عالية، ومن بينها العدد الأوكتاني العالي، وبالموازاة مع تطور إجراءات جديدة للتكرير، أدت إلى تغيير الظروف التشغيلية لطريقة المحرك والتفكير في وضع طريقة أكثر ملائمة مع الوضع الجديد تعرف باسم طريقة البحث Research Method، والتي أصبحت أكثر شيوعا وأنها تعتبر الطريقة الوحيدة والرسمية حاليا.

3.6.1.5 طريقة الطريق أو أوكتاني الطريق (Road test)

وهناك طريقة أخرى تسمى أوكتاني الطريق أو طريقة الطريق (Road test) وتستخدم فيها نفس الظروف التي يكون فيها محرك السيارة أثناء سير العربة على طريق مستوية وقيمته الموجودة بين قيمتي الطريقتين البحث والمحرك نسبية إلا أن عدده الأوكتاني مفيد لدراسة تركيبة البنزين الممتاز.

الجدول 2.5 (39) يبين الشروط التشغيلية لكل من الطريقتين. ويظهر من خلال الجدول أن الفارق الأساسي هو في نظام الدوران أي في سرعة المحرك وتقدم الشرارة.

الجدول 2.5 الشروط التشغيلية للطريقتين البحث والمحرك (المصدر ASTM)

الشروط التشغيلية		طريقة البحث (RON) Research method or F_1	طريقة المحرك (MON) Motor method or F_2
سرعة الدوران (دورة في الدقيقة)		600 ± 6	900 ± 9
تقدم الشرارة	(°V)	13	من 14 إلى 26
درجة حرارة الزيت	(°C)	58 ± 8	58 ± 8
درجة حرارة سائل التبريد	(°C)	100 ± 2	100 ± 2
درجة حرارة الخليط بنزين/ هواء	(°C)	149 ± 2	غير محدد
ضغط الزيت	(mPa)	0.17 - 0.20	0.17 - 0.20
درجة لزوجة الزيت		SAE 30	SAE 30
تباعد الكترودات الشمعات	(mm)	0.51 ± 0.13	0.51 ± 0.13
تباعد لوالب الإشعال	(mm)	0.51	0.51
تخلخل صمام	(mm)	0.20 ± 0.03	0.20 ± 0.03
خليط مشبع		مضبوط لأعلى فرقعة	مضبوط لأعلى فرقعة

4.6.1.5 طريقة توزيع الرقم الأوكتاني Octane distribution

وهي طريقة أخرى لقياس العدد الأوكتاني تعتمد على مقاطع الوقود وفق نطاق غليانها. وخلاصتها أنه عند القيام

بعملية تسارع عنيف في السرعة والتي تقع عمليا أثناء السير، يظهر الخبط في أكثر الأحيان نتيجة القصور الذاتي لبعض قطرات البنزين بالنسبة للهواء، فإن المحرك في هذه الحالة يمتص اختياريا المقاطع الخفيفة من الوقود والتي تمثل مقاومة شديدة للخبط و التي ليست لها حتما نفس العدد الأوكتاني الذي يملكه الوقود بمجمله. وقد تحصل هذه الحالة أحيانا في بعض المحركات وخاصة عند الاختناق الكلي في مأسورة التغذية بين الجزء الثقيل من الوقود و الجزء الخفيف منه. وبطبيعة الحال يحرق المقطع الخفيف ذو العدد الأكتاني المنخفض داخل غرفة الاحتراق مما يحدث ما يسمى بالفرقعة العابرة أو المؤقتة Transient knock. للأخذ بهذه الخاصية ولمعرفة سلوكيات الوقود عبر مدى غليانه، شركة إيسو ستندارت Esso Standard وضعت طريقة جديدة تسمى بـ طريقة ΔR « delta R » دالت آر وهي عبارة عن الفرق بين العدد الأوكتاني للقطفات الخفيفة والعدد الأوكتاني للوقود كله.

ΔR = عدد أوكتاني البحث للوقود كله – عدد أوكتاني البحث للقطفات الخفيفة؛

أو ΔR = RON للوقود كله – RON للقطفات الخفيفة.

$$\Delta R = RON\ fuel - RON\ light\ fractions$$

يستعمل حاليا ما يسمى بـ ΔR100 ويقصد به القطفات الخفيفة من الوقود المقطر حتى 100 °C.

أي $$\Delta R100 = RON\ fuel - RON\ light\ fractions\ (100\ °C)$$

عموما تكون قيمة ΔR موجبة ونبحث عن إنتاج وقود ذي ΔR يكون ضعيفا بقدر الإمكان من أجل الوصول إلى توزيع جيد للرقم الأوكتاني. والواقع لا توجد مواصفة رسمية لهذه الطريقة؛ ومع ذلك فإن القيمة المتوسطة ΔR100 تقترب من 7 نقاط من العدد الأوكتاني.

5.6.1.5 حساسية الوقود البنزيني

وبالمقارنة مع الطريقتين فإن طريقة البحث تعطي عادة قيم أعلى من طريقة المحرك ويطلق على الفرق بين القيمتين مدى حساسية البنزين Sensitivity وهو يشير إلى سلوك الوقود عند تعرضه للظروف التشغيلية القاسية للمحرك.

مدى الحساسية = عدد أوكتاني البحث – عدد أوكتاني المحرك

$$Sensitivity = RON - MON$$

هذه الحساسية تتوقف على الطبيعة الكيميائية للوقود من جهة، وتعبر عن تغيرات قيم مناعة الوقود للخبط والمتعلقة أيضا بدرجة حرارة استعمال الوقود من جهة أخرى. وبالرغم من أن طريقة البحث تعتبر الوحيدة المستعملة تقريبا حاليا لتحديد مواصفات الرقم الأوكتاني، إلا أنه لا زال الاستمرار في تحديد الرقم الأوكتاني بطريقة المحرك وذلك لتعيين الوقود بحساسيته.

غير أنه في سنة 1996 أصبحت المواصفتان الخاصتان بالطريقتين المذكورتين (ASTM D 2700 و ASTM D 2699)

محل مشروع مراجعة لضبط قيم الطريقتين RON و MON وذلك عن طريق ثلاث مخالط قياسية مكونة كل منها بتركيبة ثلاثية جديدة وهي التولوول، الإيزوأوكتان و عادي الهبتان. تطور كهذا يبدو للوهلة الأولى ضعيف بل ولا معنى له. إلا

أنه في الحقيقة نرى أن رجل التكرير حاليا يسعى إلى ضبط الرقم الأوكتاني للبنزين المستخرج لديه بكل دقة للوصول إلى المواصفات المطلوبة. وحسب الجدول 3.5 فإن المواصفة الجديدة تعطي الإمكانية لرفع العدد الأوكتاني بطريقة MON بـ 0.3 نقطة في المعدل دون المساس في تركيبة البنزين.

الجدول 3.5 مراجعة المواصفات ASTM D 2699 ; D 2700

تركيب المخاليط تلوول/ إيزوأوكتان / عادي هبتان (%حجما)	قيم RON D 2699- 86 D 2699-96	D 2699-89		قيم MON D 2700-86 D 2700-96	D 2700-89	
26 / 0 / 74	93.4	93.4	93.4	81.5	81.6	81.1
21 / 5 / 74	96.9	96.9	96.7	85.2	85.3	84.9
16 / 10 / 74	99.8	99.9	99.6	88.7	88.8	88.5

هناك طريقة أخرى شبيهة بالسابقة مقترحة من طرف شركة موبيل Mobil تسمى طريقة توزيع العدد الأوكتاني Distribution Octane Number (DON) و هي مدونة في القياس ASTM D2886.

الجدول 4.5 يبين قيم العدد الأوكتاني للهيدروكربونات الممكن وجودها في تركيب وقود المحركات في الصورة النقية (39) .

من خلال الجدول 4.5 يمكن الوصول إلى الاستنتاجات التالية عن العلاقة بين التركيب الكيميائي للهيدروكربونات وعددها الأوكتاني أي ثباتها التفجيري:

1- **بالنسبة للبرافينات العادية** فإن العدد الأوكتاني RON يكون عاليا جدا عند المركبات الخفيفة وينقص بانتظام كلما كبرت السلسلة حيث ينتهي أخيرا بالصفر وتحديدا عند الهبتان العادي. ومن ناحية أخرى، كلما زاد عدد ذرات الكربون في البرافينات المستقيمة كلما قل عددها الأوكتاني.

2- **كذلك يزداد** RON كلما زاد تفرع الهيدروكربونات البرافينية، فالعدد الأوكتاني للهيدروكربونات ذي التفرع الواحد أكبر من العدد الأوكتاني للهيدروكربون ذي السلسلة المستقيمة ولثنائي التفرع أكبر منه للأحادي وهكذا. وبشكل عام فإن البرافينات ذات التركيب الإزوميري لها عدد أوكتاني عال (90 أو أكثر).

3- **تعطي الهيدروكربونات الأوليفينية** عددا أوكتانيا أعلى من نظائرها من البرافينات، ويزداد العدد الأوكتاني عندما تأخذ الرابطة المزدوجة موضعا وسطا في الجزيء.

4- **تمتاز الهيدروكربونات النافثينية** بعدد أوكتاني أقل من نظائرها من المركبات الأروماتية، غير أنه بالمقابل فهي تقدم أرقاما أوكتانية أعلى من نظائرها من المركبات الغير حلقية لذلك، مثلا فإن RON للهكسان العادي يساوي 24.8، بينما للهكسان الحلقي فإن الرقم قد يصل إلى 83.

5- **يقل العدد الأوكتاني** بزيادة عدد ذرات الكربون في السلسلة الجانبية الواحدة للهيدروكربونات النافثينية بينما يزداد العدد الأوكتاني عند تفرع السلسة الجانبية أو وجود عدة مجموعات ميثيل متصلة بالحلقة الواحدة.

6- **أما الهيدروكربونات الأروماتية (العطرية)** فهي تتميز كلها على الإطلاق بأعداد أوكتانية RON أعلى من 100 (وقد تصل إلى 115 - 120) .

7- **إظافة عدد من** 3-1 **ذرات الكربون** في السلسلة الجانبية للحلقات الأروماتية يؤدي إلى تحسين العدد الأوكتاني، أكثر من ذلك تؤدي الزيادة إلى خفض العدد الأوكتاني. الجدول 5.5 يلخص كذلك بشكل عام خصوصيات كل مجموعة من الهيدروكربونات في مجال العدد الأوكتاني RON.

الجدول 4.5 العدد الأوكتاني للهيدروكربونات في الصورة النقية (39)

الهيدروكربونات	درجة الغليان °C	العدد الأوكتاني	
		طريقة البحث RON	طريقة المحرك MON
الهيدروكربونات البرافينية			
ميثان	161.5 -	100 <	0.110
إيثان	88. 6 -	100 <	104.0
بروبان	44.5 -	100 <	100.0
ع- بيوتان	0.5 -	95.0	92.0
2- ميثيل بروبان	11.7 -	> 100	99.0
ع- بنتان	36.1	61.7	61.9
2- مثيل بيوتان	27.9	92.3	90.3
2،2- ثنائي مثيل بروبان (نيوبنتان)	9.5	85.5	80.2
ع- هكسان	68.8	24.8	26.0
2- مثيل بنتان	60.3	73.4	73.5
3- ميثيل بنتان	63.0	74.5	74.3
2،2- ثنائي مثيل بيوتان	50.0	91.8	93.4
2،3- ثنائي مثيل بيوتان	58.0	103.5	94.3
الهبتان العادي	98.5	0.0	0.0
2- مثيل هكسان	90.1	42.4	46.4
3- مثيل هكسان		52.0	55.0
3- إيثيل بنتان		65.0	69.3
2،2- ثنائي مثيل بنتان	79.3	92.8	95.6
2،3- ثنائي مثيل بنتان	89.8	91.1	88.5
2،4 - ثنائي مثيل بنتان	80.6	83.1	83.8
3،3- ثنائي مثيل بنتان	86.0	80.8	86.6
2،2،3- ثلاثي مثيل بيوتان	80.9	112.1	101.3
الأوكتان العادي	125.6	- 20	> 0
2- مثيل هبتان	117.6	21.7	23.8
3- مثيل هبتان		26.8	35.0
4- مثيل هبتان		26.7	39.0
3- إيثيل هكسان	118.6	33.5	52.4
2،2- ثنائي مثيل هكسان	106.5	72.5	77.4
2،3- ثنائي مثيل هكسان		71.3	78.9

الجدول 4.5 العدد الأوكتاني للهيدروكربونات في الصورة النقية (يتبع)

الهيدروكربونات	درجة الغليان °C	العدد الأوكتاني	
		طريقة البحث RON	طريقة المحرك MON
الهيـــــــدروكربونات			
البرافينية			
2،4- ثنائي مثيل هكسان		65.2	69.9
2،5- ثنائي مثيل هكسان	109.1	55.2	55.7
3،3- ثنائي مثيل هكسان		75.5	83.4
3،4- ثنائي مثيل هكسان		76.3	81.7
2،2،3- ثلاثي مثيل بنتان	109.8	108.7	- 99.9
2،2،4- ثلاثي مثيل بنتان	99.2	100. 0	100.0
2،2،3- ثلاثي مثيل بنتان	114.6	106.1	99.4
2،3،4- ثلاثي مثيل بنتان	113.4	102.7	95.9
2- ميثيل-3-إيثيل بنتان		87.3	88.1
3- ميثيل-3-إيثيل بنتان		80.8	88.7
نونان-ع و الألكانات العالية ع		تحت 0	تحت 0
الهيدروكربونات الأولفينية			
إثيلين	103.7 -	100.0	81.0
بروبيلين	47.7 -	102.0	85.0
بيوتين-1	6.3 -	-	80.0
بيوتين-2	6.9 -	100.0	83.0
بنتين-1	30.0	90.9	77.1
بنتين- 2		98.0	80.0
هكسين-1	63.7	76.4	63.4
هكسين-2	68.0	92.7	80.8
هكسين-3		94.0	80.1
2-مثيل بنتين-1		95.1	78.9
3- مثيل بنتين-1		96.0	81.2
4- مثيل بنتين-1		95.7	80.9
2- مثيل بنتين-2	38.5	97.8	83.0
3- مثيل بنتين-2	69.5	97.2	81.0
4- مثيل بنتين-2	58.8	99.3	84.3
2- إتيل بنتين-1		98.3	79.4
3-3- ثنائي ميثيل بيوتين -1		111.7	93.5

الجدول 4.5 العدد الأوكتاني للهيدروكربونات في الصورة النقية (يتبع)

الهيدروكربونات	درجة الغليان °C	العدد الأوكتاني	
		طريقة البحث RON	طريقة المحرك MON
الهيدروكربونات الأولفينية			
2-3- ثنائي ميثيل بيوتين-2		97.4	80.5
2-3- ثنائي ميثيل بيوتين-1		101.3	82.8
هبتين-1		54.5	50.7
هبتين-2		73.4	68.8
هبتين- 3		89.8	79.3
مثيل هكسين-1		90.7	78.8
3- مثيل هكسين-1		82.2	71.5
4- مثيل هكسين-1		86.4	74.0
5- مثيل هكسين -1		75.5	64.0
2- مثيل هكسين- 2		90.4	78.9
3- مثيل هكسين-2		91.5	79.6
4- مثيل هكسين-2		96.8	83.0
5- مثيل هكسين-2		94,5	81.0
2- مثيل هكسين -3		96.4	81.4
3- إثيل بنتين-1		95.6	81.6
3- إثيل بنتين-2		93.7	80.6
4،2- ثنائي بنتين-1		99.2	84.6
4،4- ثنائي بنتين-1		104.4	85.4
2،3- ثنائي بنتين-1		99.3	84.2
2،3- ،ثنائي بنتين-2		97.5	80.0
2،4- ثنائي بنتين-2		100.0	86.0
أكتين-1	121.6	28.7	34.7
أكتين-2	125.2	56.3	56.5
أكتين-3	123.2	72.5	68.1
أكتين-4		73.3	74.3
ثنائي إيزوبيوتيلان		105.3	88.6
2- ميثيل هبتين-1		70.2	66.3
2- ميثيل هبتين-3		94.4	80.4
2،3- ثنائي ميثيل هكسين - 1		96.3	83.6

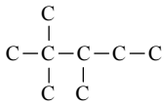
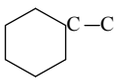
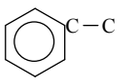
الجدول 4.5 العدد الأوكتاني للهيدروكربونات في الصورة النقية (يتبع)

الهيدروكربونات	درجة الغليان °C	العدد الأوكتاني	
		طريقة البحث RON	طريقة المحرك MON
الهيدروكربونات الأولفينية			
2،2- ثنائي ميثيل هكسين-3		103.5	89.0
2،4،4- ثلاثي بنتين-1		106.0	86.9
الهيدروكربونات النافثينية			
إثيل بروبان حلقي		102.5	83.9
إثيل بيوتان حلقي		41.1	63.9
بنتان حلقي	49.2	87.0	85.0
مثيل بنتان حلقي	71.8	91.3	100.0
إثيل بنتان حلقي	103.0	67.2	61.2
بروبيل بنتان حلقي	130.8	23.1	28.1
إيزو بروبيل بنتان حلقي	126.4	81.0	76.0
هكسان حلقي	80.8	83.0	77.2
ميثيل هكسان حلقي	100.8	74.8	71.1
إثيل هكسان حلقي	130.4	41	-
بروبيل هكسان حلقي	155.0	20	-
الهيدروكربونات الاروماتية			
البنـزول	80.1	-	114.8
التولوول	110.6	0.120	103.5
إثيل بنـزول	136.1	4.107	97.9
2،1-ثنائي مثيل بنزول (أرثو زيلين)	144.5	-	100.0
3،1- ثنائي مثيل بنزول (ميتا زيلين)	139.2	5.117	0.115
4،1- ثنائي مثيل بنزول (بارا زيلين)	138.4	4.116	6.109
ع- بروبيل بنزول	159.2	0.111	7.98
إيزوبروبيل بنزول (كومين)	152.4	1.113	3.99
3،2،1-ثلاثي مثيل بنـزول	176.1	3.105	8.100
4،3،1- ثلاثي مثيل بنـزول		5.110	0.106
5،3،1- ثلاثي مثيل بنـزول (mesitylene)	164.7	> 120	0.120

الجدول 4.5 العدد الأوكتاني للهيدروكربونات في الصورة النقية (نهاية)

الهيدروكربونات	درجة الغليان °C	العدد الأوكتاني	
		طريقة البحث RON	طريقة المحرك MON
الهيدروكربونات الارومانية			
1- مثيل-2- إثيل بنـزول	165.1	102.5	92.1
1-مثيل-3- إثيل بنـزول	161.5	112.1	100.0
1-مثيل-4- إثيل بنـزول	162.5	-	97.0
ع- بيوتيل بنـزول	183.2	104.4	95.3
إيزو بيوتيل بنـزول		111.4	98.0

الجدول 5.5 قيم العدد الأوكتاني لمختلف المجموعات الهيدروكربونية

الخواص	هيدروكربونات موجودة في الزيوت الخام				هيدروكربونات موجودة في منتجات التكسير
	البرافينات		النافثينات	الاروماتية	الاوليفينات
	البرافينات العادية	الإيزوبرافينات			
الصيغة المنشورة	C-C-C-C-C-C				C-C-C=C-C
الكثافة في الطور السائل	ضعيفة	ضعيفة	متوسطة	عالية	ضعيفة
العدد الأوكتاني طريقة البحث RON	ضعيف جدا	عالي	متوسط	عالي جدا	عالي بشكل كاف
الحساسية	ضعيفة جدا	ضعيفة جدا	ضعيفة	عالية	عالية جدا

المصدر ENSPM IF.

كذلك تعتبر الكحول والأثيرات من المركبات الهيدروكربونية ذات أرقام أوكتانية عالية RON تفوق عادة 100 وقد تصل إلى 120-130 بالنسبة للميثانول والإيثانول. وكما سبق ذكره فإن الأعداد الأوكتانية لمنتجات تنتمي لنفس العائلة تتغير وفق طول وتفرع الجذور الهيدروكربونية لهذه المواد. فمثلا بالنسبة للكحول فإن RON وMON ينخفضان بانتظام من الميثانول إلى الهكسانول. كذلك الأرقام الأوكتانية لإيزوبروبانول أحسن مما لدى البروبانول العادي. وقد تم استعمال هذه المواد في تركيبة وقود البنزين. وأخيرا كل المواد المؤكسجة لها MON أقل من RON ولكن مدى الحساسية بين (RON – MON) يصل إلى 15 ÷ 20 نقطة.

إذن استعمال الأثيرات مثل MTBE ، ETBE و TAME والكحول مثل الميثانول والإيثانول في تركيبة وقود البنزين ينتج عنه كسب معتبر في العدد الأوكتاني (43).

7.1.5 تأثرية البنـزين للرصاص Susceptibility of gazoline to tetraethyllead

تجدر الإشارة هنا أنه عند إضافة مادة السائل الاثيلي هناك حساسية أخرى تعرف بمدى حساسية الرصاص، والتي يطلـق عليها اسم تأثرية البنزين للرصاص، فهي تقيس مدى ارتفاع العدد الأوكتاني للبنزين عند إضافة رابـع إيثيـل الرصـاص، إلا أن هذه الزيادة في العدد الأوكتاني شديدة الحساسية خاصة إذا ما أضيفت نسب معينة. ويعني هذا أن الإضافات الأوليـة مـن هذه المادة هي أكثر فعالية أما إذا زادت عن المقياس المحدد فلا تأثير يذكر، أي أن تأثير السـائل الإيثيلـي غـير متسـاو في رفـع العدد الأوكتاني للهيدروكربونات. ومن جهـة أخـرى تتوقـف هـذه التأثريـة حسـب التركيـب الكيميـائي للبنـزين ومحتـوى الكبريت الموجود به.

8.1.5 رقم الإنجاز

بالرغم من أن المحرك النفاث التوربيني قد حل محل المحرك ذي المكبس في مجال الطيران، إلا أن البنزين المسـتعمل في بعـض أنواع الطائرات ذي المكبس وخاصـة الطـائرات السـياحية الخفيفـة وبعـض الطـائرات العسـكرية لا زال يخضـع لمواصـفات ومعـايير شـديدة ومنهـا العـدد الأوكتـاني الـذي يزيـد عـن المائـة ويطلـق علـى هـذا الأخـير اسـم معامـل الأداء أو رقـم (Performance number) (44). ويتم تحديد هذا الرقم في المحرك القياسي بمقارنته مع مزيج من نماذج مختلفة مـن رابـع إيثيـل الرصاص والإيزوأوكتان.

ويتميز رقم الأداء بخاصتين متشابهتين للعدد الاكتاني: واحدة تتعلق بعمل محرك الطائرة عندما يعمل بمزيج فقير بشكل قليل أي عندما تكون الطائرة تعمل بمردود أكثر واستهلاك ضعيف أي على علو ثابت وسرعة قصوى Cruising speed، والثانية عندما يعمل المحرك بمزيج غني وهو ما تحتاجه الطائرة عند الإقلاع. كل من الخاصيتين يعبر عنهما برقم، مثلا يوجد وقود 130/100 ووقود 145/115. لنأخذ مثلا بنزين 130/100 فالرقم 100 يدل على أن الطائرة بلغت العلو والسرعة المحددتين لها، وفي هذه الحالة فإن البنزين يستطيع عند حدود الفرقعة إعطاء % 10 من الطاقة أكثر من الإيزوأوكتان، والرقم 130 يبين أنه في حالة إقلاع الطائرة يمكن الحصول عن طريق تعزيز التغذية على % 30 من الطاقة أكثر من الإيزوأزكتان. إذن الرقم المنخفض يتعلق بالطيران عند الارتفاعات العالية أما الرقم الأعلى فهو متعلق بالإقلاع.

ولحساب رقم الأداء يمكن تطبيق الصيغة التالية:

$$\text{Performance number} = \frac{2800}{120 - \text{number octane measured}}$$

2.5 خصائص احتراق الغاز أويل في محركات الديزل

أطلق اسم الديزل على محركات الاحتراق الداخلي ذات نسبة الانضـغاط العاليـة، نسـبة لمخترعـه الألمـاني"رودلف ديـزل" Rudolph Diesel الذي سجل اختراعه هذا في برلين بألمانيا عام 1892 (45)، حيث يـتم بـدء اشـتعال الوقـود ذاتيـا داخـل المحرك في غرفة الاحتراق دون اللجوء إلى شمعات الاتقاد نتيجة توفر ظروف ملائمة من درجات الحرارة و الضـغوط. نسـبة الانضغاط أو ما يسمى بالنسبة الحجمية عالية جدا أي حوالي 1:22-18 تسمح بالحصـول علـى درجـة حـرارة 600 °C. تستعمل أحيانا شمعات للتسخين المسبق لمساعدة بدء تشغيل المحرك على البارد لزيادة درجة الحرارة في غرفة الاحتراق. أول

سيارة ذات محرك الديزل ظهرت إلى الوجود في مراحلها الأولى كانت من صنع شركة مرسيدس وهي (Mercedes 260 D). وكانت في ذلك الوقت قليلة الانتشار. ولكن بدءا من 1970 انتشر استخدام هذا النوع من السيارات انتشارا واسعا إن كان للسيارات الخاصة أو للسيارات الصناعية.

ومثل ما هو الشأن بالنسبة لمحركات البنزين، فإن دورة محرك الديزل تشمل أيضا على أربعة أزمنة أو (أشواط) Stroke غير أن الإحتراق داخل محرك الديزل يتم ذاتيا Self ignition داخل المحرك في غرفة الاحتراق دون اللجوء إلى مساعدة شمعات الاتقاد لبدء الاشتعال نتيجة توفر ظروف ملائمة كما سبق ذكره أنفا. وإضافة إلى هذا فهو يختلف عن محرك البنزين في بعض الخصائص وهي:

- طريقة إدخال الوقود إلى غرفة الاشتعال؛
- انطلاق وسير الاشتعال؛
- طريقة ضبط القدرة.

هذه الخصائص تندرج ضمن الأشواط أو الأزمنة التي سنذكرها.

1- الزمن الأول أو شوط الامتصاص أو السحب Suction stroke: امتصاص أو سحب كمية من الهواء اللازمة لوحده، وليس الخليط، داخل غرفة الاحتراق.

2- الزمن الثاني أو شوط انضغاط الهواء Compression stroke: انضغاط يتم عندما يتحرك المكبس إلى الأعلى الغرض منه زيادة الضغط على الهواء لوحده حيث ترتفع درجة الحرارة مما يساعد على احتراق الوقود ذاتيا Self ignition، ومع نهاية هذا الزمن وبداية الزمن الثالث، يبدأ حقن الوقود على هيئة رذاذ.

3- الزمن الثالث أو شوط الاحتراق والتمدد Explosion & Expansion stroke : حيث يتم حقن الوقود في الهواء المضغوط الساخن وعند بلوغ درجة حرارة الاشتعال الذاتي يتقد الوقود تلقائيا.

4- الزمن الرابع أو شوط العادم أو الانفلات Exhaust stroke: أثناء الاحتراق، يرتفع الضغط داخل الأسطوانة ويندفع المكبس بقوة كبيرة إلى الأسفل، فينفتح صمام العادم وتطرح نواتج عملية الاحتراق أي غازات الاحتراق إلى الخارج.

وبما أن الاحتراق في محرك الديزل يأتي عن طريق الاشتعال الذاتي فمن الضروري أن تكون نسبة الانضغاط عالية أكثر مما هي موجودة في محرك البنزين بحيث تكون في حدود 15 إلى 21 بالنسبة للمحركات ذات الحقن المباشر ومن 20 إلى 23 بالنسبة للمحركات ذات الحقن غير مباشر. هذه النسب لها أهمية كبيرة ومفيدة عند بدء تشغيل المحرك على البارد حتى ولو كانت هذه المحركات مزودة بأجهزة حديثة مثل شمعات التسخين المسبق.

كذلك على عكس ما هو موجود في محركات البنزين فإن ضبط القدرة يكون عن طريق ضبط تدفق الوقود في حجم الهواء المحدد بينما في محركات البنزين يكون ضبط القدرة بخفض كمية الهواء أو خليط هواء – وقود المسحوب.

من ناحية أخرى يلاحظ في بعض الأحيان عند تشغيل محركات الديزل ظاهرة الخبط أو الدق التي تشبه ظاهريا ما هو موجود في محركات البنزين أو محركات ذات المكربن، ولكن طبيعة وظروف تكوين الخبط في هذه المحركات تختلف عنها في محركات البنزين.

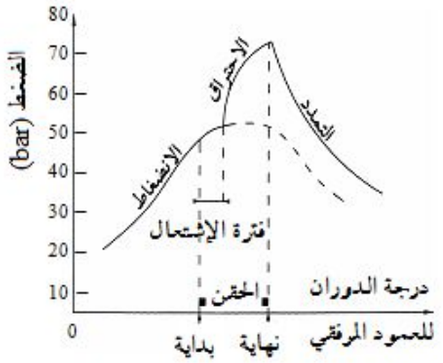
للتذكير يظهر الخبط في محركات البنزين نتيجة الاحتراق غير التام لبعض الغازات الموجودة في البنزين، فتتكون البيروكسيدات غير الثابتة فيه فتشتعل محدثة بذلك الفرقعة كما أسلفنا سابقا.

أما في محركات الديزل فإن الخبط Diesel knock يظهر نتيجة تأخر الاشتعال ثم الاحتراق المفرقع للوقود المتراكم. لذلك فإن حدوث الخبط يتعلق أساسا بالمكونات الهيدروكربونية لوقود الديزل كما هو الشأن بالنسبة للتركيب الكيماوي لوقود البنزين. ويسبب ظهور الخبط في محركات الديزل اختلالا كبيرا واستهلاكا زائدا للوقود. لكن ارتفاع درجة الحرارة والانضغاط تزيد من المقاومة للخبط في محركات الديزل.

ومن المفارقات الموجودة بين محركات البنزين ومحركات الديزل أن المركبات مثل البرافينات المستقيمة التي تتأكسد بسرعة والتي تميل إلى التكسير، تعمل على تسهيل الاتقاد والاشتعال المفاجئ، لذلك وجودها في وقود الديزل ملائم ومحبذ جدا ولا تتناسب ومحركات ذات المكربن. أما الهيدروكربونات الآروماتية والنافثينية والتي تتأكسد ببطيء تعتبر غير مقبولة للاستخدام في محركات الديزل ومقبولة في محركات المكربن. ولذلك فإن الشروط المطلوبة بالنسبة للتركيب الكيماوي لوقود محركات البنزين ومحركات الديزل تقع على طرفي نقيض.

1.2.5 العدد السيتاني وعلاقته بفترة التأخير

وفي هذا النوع من المحركات يحقن الوقود في الأسطوانة التي تحتوي على الهواء الساخن أثناء الزمن الثاني أو شوط انضغاط الهواء Compression stroke. ويلاحظ هنا أن الاحتراق لا ينطلق آنيا مباشرة بعد بدء حقن الوقود. هناك بون في الوقت بين بدء الحقن وبداية الاشتعال يظهر عن طريق الارتفاع العنيف للضغط في غرفة الاشتعال. هذا الفرق أو البون أطلق عليه اسم فترة التأخير Delay period، وهو الوقت الذي يمر بين لحظة حقن الوقود ومزجه مع الهواء، ولحظة اشتعاله تلقائيا حيث يتم خلالها رش الوقود البارد على شكل قطرات صغيرة ثم مزجه مع الهواء المضغوط وتسخينه إلى درجة حرارة الاتقاد الذاتي. الشكل 5.5 يبين كيف أن الاشتعال الذاتي لا يقع مباشرة عند بدء ظهور القطرة الأولى من الحاقن، ولكن بعد فترة زمنية، حيث يبدأ الاحتراق عند نقطة التقاطع بين منحني كل من الانضغاط والاحتراق. هذه الفترة الزمنية يعبر عنها بفترة التأخير أو فترة تعوق الاشتعال كما هو مبين في الشكل 5.5، وتقاس بما يسمى العدد السيتاني.



الشكل 5.5 رسم تخطيطي للضغط لدورة ديزل.

إذن يعتبر العدد السيتاني أحد المعايير المهمة التي تبين مدى ملاءمة وقود الديزل (زيت الغاز أو الغازأويل) إلى الاشتعال الذاتي عن طريق الانضغاط ثم الاحتراق في محركات الديزل السريعة.

وتعبر فترة التأخير عن نوعية الاحتراق للوقود وتستغرق زمنا مختلفا حسب نوعية الوقود، وبصفة عامة يحتاج الوقود ذي درجة الاتقاد المنخفضة إلى زمن أطول والعكس بالعكس. لذا تتم عملية الاحتراق في فترة زمنية قريبة جدا من الصفر تقدر بأجزاء الجزء من المائة من الثانية أي حوالي 0.0006 ثانية.

ويشترط في فترة التأخير أن لا تكون جد قصيرة أكثر من متطلبات المحرك، حيث تسمح للوقود عند لحظة الاشتعال بتكوين ترسبات هيدروكربونية فوق الحاقن Injector. أما إذا كانت هذه الفترة كبيرة فستتراكم كمية من الوقود وسيكون الاحتراق عنيفا تاركا ترسبات مما يجعل المحرك يسير بخشونة محدثا ظاهرة الفرقعة و مكونا أدخنة وبالتالي ينخفض المردود ويزداد الاستهلاك في الوقود.

وينجم عن هذه الملاحظات أن هذا الفاصل الزمني يجب أن يكون موافقا وملائما لدوران المحرك، وحتى يكون كذلك فإنه يشترط في وقود الديزل أن يفي ببعض الشروط الآتية:

- لزوجة تسمح بالحقن السريع ودرجة غليان يضمنان سهولة بدء تشغيل المحرك؛
- قابلية التطاير المناسبة لتجنب الدخان عند الانطلاق؛
- تمتع الوقود بخواص حرارية تسمح له برفع درجة حرارة اشتعاله الذاتي؛
- أن يكون التسخين المسبق أسرع بكثير مما يسمح بتكوين قطرات رفيعة تضمن عملية التذرية الكاملة.

أخيرا وليس أخرا بنية المحرك، ويتعلق الأمر خاصة بما يسمى بغرفة الاحتراق المبكر Antichamber أو Precombustion chamber وخلية الهواء Air cell، وهما غرفتان خاصتان بالتسخين المبكر لضبط الاحتراق.

2.2 5 قياس فترة التأخير أو قياس العدد السيتاني لزيت الغاز Cetane Index CI

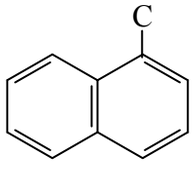
فترة التأخير هذه لا يمكن قياسها مباشرة وليس لها جهاز خاص لحسانها وإنما عن تحديد العدد السيتاني لزيت الغاز في محرك معياري " محرك CFR Diesel " مقارنة مع خليط مركبين قياسيين.

الطريقة المستعملة لقياس العدد السيتاني تم وصفها سنة 1941 لا زالت مستخدمة حاليا بالرغم من بعض النواقص. وهي تعبر عن جودة الإشتعال الذاتي لوقود الديزل. وتم كتابة الطريقة في قياسات ISO 5165 و ASTM D 613.

واعتمد في تحديد العدد السيتاني نفس الطريقة التي اعتمدت في تحديد العدد الأوكتاني، إذ تم اختيار مركبين قياسيين وهما :

أ- السيتان أو العادي هكساديكان ($C_{16}H_{34}$)، والمتميز بضعف فترة التأخير وأعطي له اصطلاحا العدد السيتاني 100.

ب- α - مثيل نفتالين أو 1- مثيل نفتالين $C_{11}H_{10}$



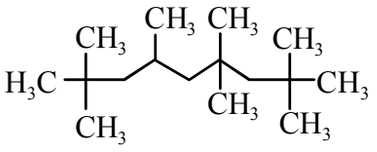
(هيدروكربون أروماتي) الذي يمثل فترة تأخير عالية وأعطي له اصطلاحا العدد السيتاني 0.

ويتم تحديد العدد السيتاني لأي وقود الديزل عند حرقه في المحرك القياسي مقارنة مع موصفات احتراق نماذج مختلفة من خليط ثنائي من السيتان الاعتيادي و α - ميثيل نفتالين. و يمكن تعريف العدد السيتاني كالآتي:

لوقود الديزل عدده السيتاني يساوي X، إذا كان في محرك قياسي نموذجي CFR يتصرف هذا الوقود من حيث فترة التأخير أو فترة تعوق الاشتعال تصرفا شبيها بخليط مكون من % X حجما من السيتان الاعتيادي و % (100 – X) حجما من α- ميثيل نفتالين.

وهكذا يمثل العدد السيتاني لغاز أويل النسبة المئوية الحجمية للسيتان في خليط مكون من السيتان و α- ميثيل نفتالين الذي له نفس فترة التأخير للغاز أويل المجرب في محرك ديزل نموذجي.

عمليا يستعمل حاليا ما يسمى بـ هبت مثيل نونان heptamethylnonane (HMN) بدل α – مثيل نفتالين كهيدروكربون مرجعي وهو إيزومير متفرع للسيتان الاعتيادي وله عدد سيتاني يساوي 15 الذي يعتبر كمرجع ذي قيمة منخفضة (39).



هبـــث مثيـــل نونـــان
Heptamethylnonane
2,2,4,4,6,8,8 - Heptamethylnonane

وفي هذه الحالة يصبح العدد السيتاني كالتالي:

$$CI = Y + 0.15\ (100 - Y)$$

حيث : Y - يمثل النسبة المئوية حجما للسيتان الاعتيادي أي (Y %) في الخليط سيتان – هبتمثيل نونان.

3.2.5 طريقة قياس العدد السيتاني (15)

قياس العدد السيتاني يتم عن طريق محرك CFR المشابه للمحرك المستعمل لتعيين العدد الأوكتاني، غير أنه يختلف في كون القلنسوة مجهزة بغرفة الاحتراق من نوع الديزل تسمى بغرفة الاحتراق المتقدم ذات الحجم المتغير وهيجان قوي. قطر الغرفة 41mm وطولها يختلف من 9.5 إلى 69.8 mm . يتم تحديد تغيير الحجم وبالتالي نسبة الانضغاط عن تحرك مكبس غاطس داخل غرفة الاحتراق. نسبة الانضغاط تعاين بواسطة ما يسمى اللولب الميكرومتري Micrometer screw.

تتلخص عملية تشغيل المحرك CFR لقياس العدد السيتاني لزيت الغاز الاختباري في البداية بحقن المحرك بالوقود الاختباري عن طريق مضخة الحقن بتدفق محدد بحدود $13 \div 0.2\ cm^3/min$. مع تنظيم ومراقبة الضخ بتشغيل اللولب الميكروميتري المتصل بالمضخة الآنفة الذكر. وبنفس اللولب الميكروميتري يتم ضبط تقدم الحقن Injection advance عند النقطة الميتة العليا TDC بزاوية دوران المحور القلاب Crank shaft قدرها $13 \div 0.2\ °$ ثم نسبة الانضغاط في المحرك الموافقة لهذه القيمة بحيث يقع الاشتعال الذاتي بالضبط عند هذه الزاوية. وعندما يقع الاشتعال عند هذه الزاوية تسجل قيمة موقع اللولب الميكروميتري.

وبعد هذا يتم تكرار هذه العملية مع مزيجين مرجعيين أخريين حيث يكون الفرق بينهما في العدد السيتاني لا يزيد عن 5 نقاط، ويكون موقع اللولب الميكروميتري للوقود الاختباري وسطا بين الموقعين التابعين للمزيجين.

ولتوضيح ذلك نأخذ مثالا حيث يحسب العدد السيتاني للوقود الاختياري الاستكمال الخطي (39).

إذن يكون العدد السيتاني للمنتج الخاضع للاختبار كالتالي:

المنتج الخاضع للاختبار	موقع اللولب الميكروميتري
العينة	1649
المرجع الأول: CI = 44.9	1575
المرجع الثاني: CI = 49.9	1701

$$CI = 44.9 + 5\left(\frac{1649 - 1575}{1701 - 1575}\right) = 47.83$$

وبذلك يكون العدد السيتاني: $CI = 47.83$

4.2.5 صيغ أخرى لحساب العدد السيتاني

تعتبر طريقة المحرك القياسي CFR لتعيين العدد السيتاني لزيت الغاز غير منتشرة وشائعة وذلك بالنظر إلى طبيعتها المعقدة والشائكة وتكلفة تشغيلها. وفي بعض الأحيان قد لا يوجد المحرك نفسه لسبب أو لآخر. ولهذا وجدت صيغ أخرى تسمح بتحديد العدد السيتاني لزيوت الغاز انطلاقا من خصائصها الفيزيائية أو تراكيبها الكيماوية.

للإشارة الطرق الآتي ذكرها تستخدم فقط لزيوت الغاز الخالية من المواد المضافة.

1.4.2.5 استخدام الكثافة والتطاير

من الطرق الشائعة (39)، طريقة تعتمد على استخدام خاصيتين الحصول عليهما سهل في المختبر وهما: الكثافة أو الكتلة الحجمية والتطاير.

فالكثافة تمثل الطبيعة الكيمائية للغاز أويل وبما أن هذا الأخير يجب أن يكون برافينيا أكثر، فالمعروف أن الهيدروكربونات البرافينية ذوو كثافة أقل بكثير من الهيدروكربونات النافثينية أو الأروماتية.

أما **التطاير** فيتمثل في درجة حرارة تقطير % 50 (T_{50}).

إحدى الصيغ المعروفة والمطورة من طرف شركة إيثيل Ethyl ASTM D 976 والتي تعتمد على الكثافة و نقطة واحدة من نقاط المنحنى القياسي ASTM وهي درجة حرارة تقطير % 50 (T_{50}) ويعبر عنها كالآتي:

$$CCI = 454.74 - 1641.416\,\rho + 774.74\,\rho^2 - 0.554\left(T_{50}\right) + 97.083\left(\log T_{50}\right)^2$$

حيث : CCI – العدد السيتاني المحسوب؛

ρ – الكتلة الحجمية عند درجة الحرارة 15 °C = kg / l حسب طريقة ASTM D 1298؛

T_5– درجة حرارة تقطير % 50 في (°C) حسب المنحنى القياسي ASTM D 86؛

هذه العلاقة يمكن تطبيقها على زيت الغاز المحصل عليه من التقطير المباشر ومن إجراءات التكسير بالحافز أو على خليط لهذين النوعين من المنتجات.

ومن جهة أخرى وبدل استخدام العلاقة السابقة الذكر يمكن استعمال المخطط التالي الشكل 6.5 وفق المواصفة التالية (ASTM 976-91).

مثال: زيت غاز له :

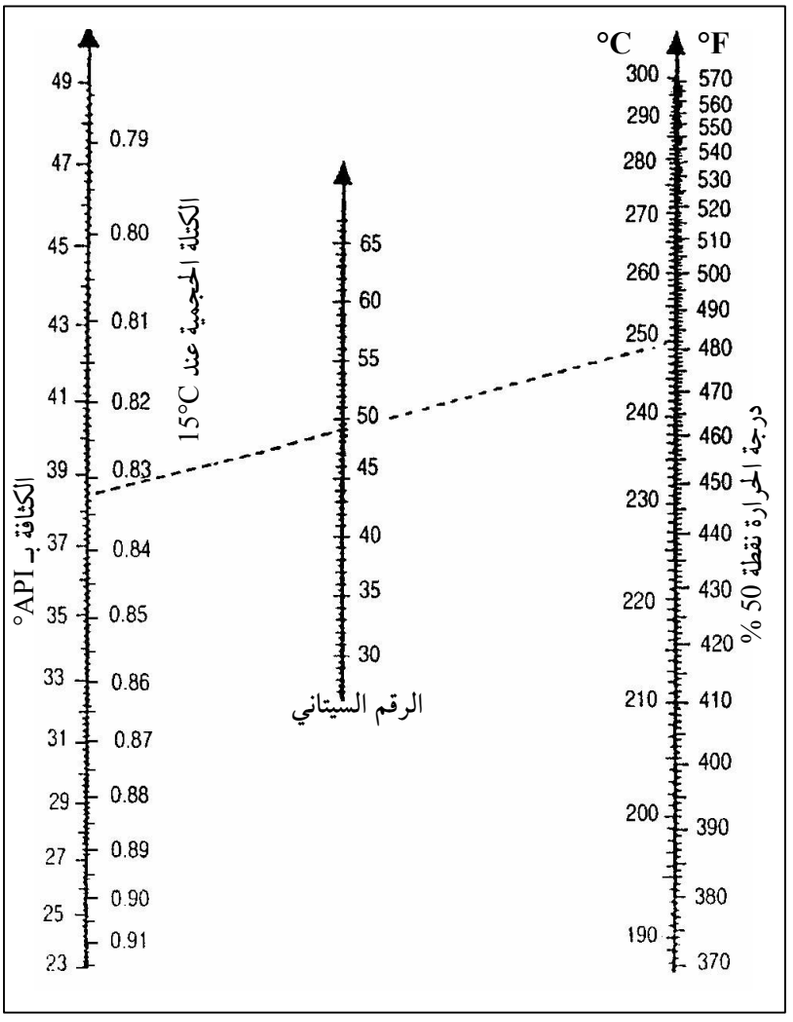
- **كثافة** $d_{15} = 0.832$،
- **التطاير** $t_{50} = 250$ °C

إذن العدد السيتاني IC = 49

وتجدر الملاحظة هنا أن الفارق بين العدد السيتاني المقاس والمحسوب حسب هذه المعادلة ضعيف نسبيا ويطبق في المجال التالي.

$$32.5 < IC < 56.5$$

$$0.805 < d_{15} < 0.8950$$



الشكل 6.5 مخطط لتعيين الرقم السيتاني المحسوب.

2.4.2.5 استخدام 3 نقاط من درجات حرارة التقطير

كما أن هناك صيغة أخرى (ASTM D 4737-90) أو (ISO 4264) قد تكون بديلا تـدريجيا للصـيغة السـابقة وتعطـي نتائج أكثر دقة من سابقتها تعتمد أيضا على نفس المبدأ إلا أنه يستعمل لذلك ثلاث نقاط من المنحنى القياسي ASTM وهي T_{10}، T_{50} و T_{90}. و يعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$CCI = 45.2 + 0.0892\,T_{10N} + (0.131 + 0.901\,B)\,T_{50N} + (0.0523 - 0.420\,B)\,T_{90N} + \\ + 0.00049\left(T_{10N}^2 - T_{90N}^2\right) + 107\,B + 60\,B^2$$

حيث : CCI - العدد السيتاني المحسوب؛

ρ - الكتلة الحجمية عند درجة الحرارة 15 °C في = kg / l حسب طريقة ASTM D 1298

$B = 1 - \{Exp\ -3.5\ (\rho - 0.85)\}$؛

T_{10}- درجة حرارة تقطير 10 % حسب المنحنى القياسي ASTM D 86؛

$T_{10N} = 215 - T_{10}$؛ أو 259 °C > 10 % > 171؛

T_{50}- درجة حرارة تقطير 50% في (°C) حسب المنحنى القياسي ASTM D 86؛

$T_{50N} = 260 - T_{50}$ ؛ أو 308 °C > 50 % > 212؛

T_{90} - درجة حرارة تقطير 90 % في (°C) حسب المنحنى القياسي ASTM D 86؛

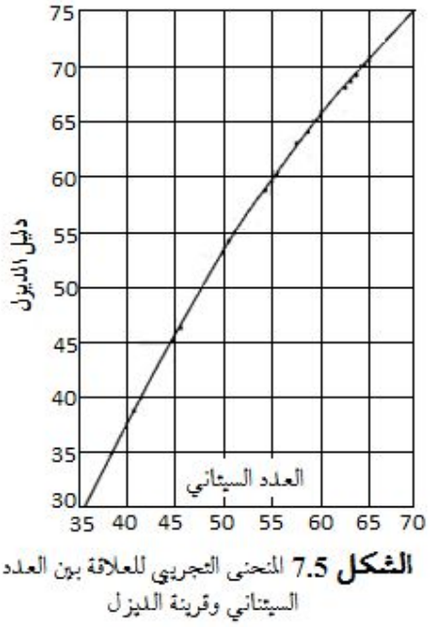
$T_{90N} = 310 - T_{90}$ ؛ أو 363 > 90 % > 251.

5.2.5 دليل (قرينة) الديزل Diesel index (D.I)

ومن ناحية أخرى هناك علاقة أخرى تربط بين طبيعة التركيب الكيميائي للوقود و العدد السيتاني وهي ما يسمى بدليل الديزل أو قرينة الديزل. وهي خاصية تستعمل منذ مدة لتقدير قابلية زيت الغاز للاشتعال الذاتي، ويتم تحديد هذا الدليل عن طريق خاصيتين للوقود يمكن الحصول عليهما أيضا بسهولة في المخبر، وهما:

• **الكثافة القياسية** المعبر عنها بدرجات API° أو الكثافة النوعية $sp\ gr\ {}^{60F}/_{60F}$،

• **نقطة الأنيلين** Aniline Point (AP)، وهي أدنى درجة حرارة التي يتم عندها ذوبان خليط مكون من أحجام متساوية من زيت الغاز والأنيلين بشكل كلي في أنبوب اختبار عند التحريك وتسمى أيضا درجة الحرارة الحرجة للذوبان. وهي تشير بصورة تقريبية إلى محتوى المركبات الأروماتية في الوقود وذلك لسهولة إذابتها في الأنيلين أكثر من المركبات البرافينية. والواقع أن ذوبان المنتجات البترولية في مركب أروماتي مثل الأنيلين يعتمد على المحتوى والتركيبة الكيماوية لهذه المنتجات. لذا فإن نقطة الأنيلين الواطئة يدل على أروماتية المنتج البترولي. وإذا كانت نقطة الأنيلين عالية فهذا يدل على برافينية المنتج. وبين هذه وتلك تصنف النافثينات كمتوسطة.



الشكل 7.5 المنحنى التجريبي للعلاقة بين العدد السيتاني وقرينة الديزل

إذن فإن وقود الديزل ذو النقطة العالية للأنيلين مثلا (75-80 °C) يدل على أن هذا الوقود محتواه برافيني، وبالتالي فهو يتمتع بعدد سيتاني مرتفع. أما إذا كانت نقطة الأنيلين منخفضة فهذا يدل الطبيعة الأروماتية للمنتج، وطبعا يكون العدد السيتاني منخفضا. لذلك تعتبر نقطة الأنيلين مقياس أو معيار لخصائص احتراق وقود الديزل.

وبذلك يمكن تحديد معامل الديزل أو قرينة الديزل كالآتي:

$$DI = \frac{\text{Aniline Point °F} \times \text{°API}}{100}$$

$$DI = \frac{\text{AnilinePoint°C} \times sp\,gr_{60}^{60}}{100}$$

المخطط التالي الشكل 7.5 (37) يعطي العلاقة بين قرينة الديزل والعدد السيتاني وهي مبينة على شكل منحنيات تجريبية تم وضعها نتيجة دراسة 26 نوع من زيوت الغاز.

وانطلاقا من هذا فإن معامل الديزل المحسوب عن طأريق هاتين الخاصيتين (نقطة الأنيلين والكثافة) له علاقة مباشرة بمحتوى البرافينات في الوقود ويبين قدرة الوقود على الاشتعال الذاتي.
مثال ذلك، وقود زيت غاز برافيني التركيب قليل الذوبان في الأنيلين يعطي معامل الديزل عال.
بعض الصيغ التجريبية وضعت للربط بين الدليل السيتاني وقرينة الديزل أو مع نقطة الأنيلين مباشرة

$$CI = 0.72DI + 10$$

وهم :

$$CI = DI + 3$$

$$CI = AP - 15.5$$

حيث: AP- نقطة الأنيلين في [°C]

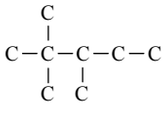
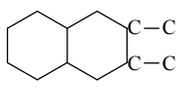
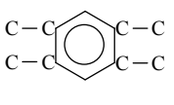
في الأخير، تجدر الملاحظة أن هناك تقنيات أخرى لتحديد العدد السيتاني تعتمد على التحليل الكيماوي. يستعمل لهذا الغرض الكروماتوغرافيا الغازية Gas chromatograph ((46) (47) ، الرنين المغناطيسي النووي Nuclea (NMR) magnetic resonance وسبكترومتر كتلي أي مقياس طيف الكتلة Mass spectrometer .

6.2.5 العدد السيتاني للهيدروكربونات النقية

لقد تم قياس العدد السيتاني لعدد كبير من الهيدروكربونات النقية. ومثل ما قيل في العلاقة بين العدد الأوكتاني و البنية الكيماوية للهيدروكربونات، يسري القول كذلك على العلاقة بين العدد السيتاني و البنية الكيماوية. لذلك نقول أن:

- العدد السيتاني للبرافينات يزداد كلما كبرت السلسلة الأصلية، ولكن ينخفض مع كثرة عدد التفرعات.
- الهيدروكربونات الأوليفينية تعطي أعدادا سيتانية أقل مما لنظائرها من البرافينات.
- الهيدروكربونات النافثينية تميل إلى تقليص العدد السيتاني.
- الهيدروكربونات الآروماتية تتميز بسلوك وسط وخاصة عندما تكبر السلاسل الجانبية. إذن زيوت الغاز المحصل عليها من التقطير مباشرة للنفط الخام هي برافينية المحتوى وبالتالي فلها أعداد سيتانية عالية. أما زيوت الغاز المحصل عليها من التكسير فهي غنية بهيدروكربونات من نوع الأوليفينات أو الأروماتية وبالتالي فلها أعداد سيتانية واطئة. الجدول 6.5 يوضح العدد السيتاني لمختلف المجموعات الهيدروكربونية.

الجدول 6.5 قيم العدد السيتاني لمختلف المجموعات الهيدروكربونية.

الخواص	هيدروكربونات موجودة في الزيوت الخام				هيدروكربونات موجودة في منتجات التكسير
	البرافينات		النافثينات	الاروماتية	الاوليفينات
	البرافينات العادية	الإيزوبرافينات			
الصيغة المنشورة	C-C-C-C-C-C				C-C-C=C-C-C
الكثافة في الطور السائل	ضعيفة	ضعيفة	متوسطة	عالية	ضعيفة
العدد السيتاني	عال جدا	ضعيف	متوسط	ضعيف	ضعيف

3.5 دليل أو قرينة اللزوجة

يعتبر تغيير اللزوجة مع تغير درجة الحرارة دليلا هاما لنوعية وجودة المنتجات البترولية وخاصة زيوت التزييت (أو التزليق)، إذ تقل بارتفاع درجة الحرارة وتزداد عند انخفاضها. وبذلك يكون تغيير لزوجة المنتجات البترولية المختلفة على درجات مختلفة. وفعلا فإن زيوت المحركات تستعمل خلال مجال واسع من درجات الحرارة ابتداء من تحت الصفر في الشتاء عند انطلاق عمل المحرك حتى 100 °C + عندما يكون المحرك في سرعته الاعتيادية وقد تصل إلى 200 °C.

وعلى هذا يجب على هذه الزيوت أن تعمل ضمن حدود هذه الدرجات الحرارية دون تغيير في خصائصها حتى تلعب دورها كاملا وتحقق الوظائف التالية:

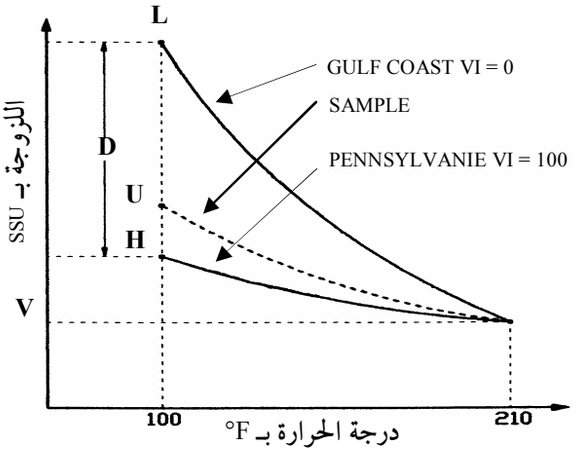
1- التزييت التام؛
2- تخفيض درجة حرارة المحرك؛
3- تنظيف المحرك بفضل حركية الزيت.

لهذه الأسباب ومن أجل معرفة وتحديد علاقة اللزوجة بدرجات الحرارة تم البحث عن إيجاد رقم يحدد علاقة اللزوجة بدرجات الحرارة أطلق عليه اصطلاحا دليل اللزوجة Viscosity Index (17) (48).

وقد قام دين ودافيس Davis & Dean في 1929 (49) بوضع طريقة مثل ما هو الحال بالنسبة للعدد الأوكتاني والعدد السيتاني، وتتلخص الطريقة في المقام الأول في اختيار نوعين مرجعيين من الزيوت:

1- النوع الأول: ويعبر عنه بالزيوت (H) من بنسيلفانيا Pensylvanie وهي مركبات برافينية لا تتغير لزوجتها كثيرا عند تغير درجة الحرارة وتتمتع بدليل لزوجة مرتفع وأعطي لها تحديدا القيمة 100.

2- النوع الثاني: ويعبر عنه بالزيوت (L) من قولف كوست Gulf Coast وهي مركبات نافثينية تتأثر لزوجتها كثيرا عند تغير درجة الحرارة. لذلك دليل لزوجتها منخفض جدا وأسندت لها القيمة 0.



الشكل 8.5 تعيين دليل اللزوجة لزيوت

وقد قام دين ودافيس بدراسة عينات مختلفة من هذين النوعين من الزيوت حيث حددت لزوجتها عند درجة الحرارة 100 °F و 210 °F ووضعا جداول مرجعية (انظر الجدول 7.5) لهذه الزيوت متميزة بلزوجتها SSU عند نفس درجات الحرارة، حيث تمثل العلاقة التالية $D = L - H$ الفرق في اللزوجة عند 100 °F لنوعين من الزيوت من كل عائلة لها نفس اللزوجة عند 210 °F.

حيث:

L- لزوجة سيبولت Saybolt Seconds Universal (SSU) لزيت قياسي عند درجة 100 °F ذو دليل لزوجة = 0 وبنفس لزوجة النموذج عند 210 °F.

H- لزوجة سيبولت (SSU) لزيت قياسي عند درجة 100 °F ذو دليل لزوجة = 100 وبنفس لزوجة النموذج عند 210 °F.

U- لزوجة سيبولت (SSU) لزيت نموذجي عند درجة 100 °F حيث يبحث عن دليل لزوجته .

V- لزوجة سيبولت (SSU) لزيت نموذجي عند درجة 210 °F .

وانطلاقا من هذا ولحساب معامل اللزوجة للزيت النموذجي، يقاس مبدئيا عن طريق المخبر اللزوجة لهذا النموذج عند 100 °F ويعرف بـ (U) ولزوجته عند 210 °F ويعرف بـ (V) الجدول 7.5.

الجدول 7.5 يبين بوضوح هذه الطريقة التي اعتمد عليها هذان الخبيران وذلك بفضل رسم منحنيات تغيير اللزوجة مع تغير درجة الحرارة للزيتين القياسيين والزيت النموذج.

ثم يبحث في جداول الزيوت القياسية (L) و (H) التي لها نفس لزوجة (V) كما في النموذج عند درجة الحرارة 210 °F، ثم تسجل لهذه الزيوت المرجعية اللزوجة (L) و (H) وكذلك الفرق D = L – H.

وحسب التعريف، أعطي دليل اللزوجة العلاقة التالية:

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

أو

$$VI = \frac{L - U}{D} \times 100$$

يعتبر دليل اللزوجة القريب من 100 من المعايير المهمة لمعرفة نوعية الزيت. غير أنه يجب الملاحظة أن هذه الطريقة التجريبية والمعتمدة بالأساس على المقارنة تحمل نفس الأخطاء التي حملها الرقم الأوكتاني والرقم السيتاني. وبالفعل فقد نجد زيوتا تتغير لزوجتها مع درجة الحرارة بشكل ضعيف مثل ما هو الحال في زيوت بنسيلفانيا. لذلك إيجاد اللزوجة بالاستقراء Interpolation في الواقع ليس له معنى. لذا في حالة وجود زيوت متكافئة في اللزوجة أي لا علاقة لها بدرجة الحرارة فإن قيمة دليل اللزوجة يتعلق بقيمة اللزوجة.

الجدول 7.5 حساب دليل اللزوجة

SSU_{210}	SSU_{100} HUILE L	D = L—H	SSU_{210}	SSU_{100} HUILE L	D = L—H	SSU_{210}	SSU_{100} HUILE L	D = L—H
40	138	31	80	1627	836	120	3838	2 218
1	161	41	1	1674	864	1	3902	2 259
2	185	52	2	1721	892	2	3966	2 301
3	210	63	3	1769	920	3	4031	2 343
4	237	76	4	1817	949	4	4097	2 387
5	265	89	5	1865	977	5	4163	2 430
6	293	102	6	1914	1007	6	4229	2 473
7	322	116	7	1964	1037	7	4296	2 517
8	353	131	8	2014	1067	8	4363	2 561
9	386	147	9	2064	1098	9	4430	2 605
50	422	165	90	2115	1129	130	4498	2 650
1	456	184	1	2166	1160	1	4567	2 696
2	491	203	2	2217	1191	2	4636	2 742
3	525	220	3	2270	1224	3	4705	2 787
4	561	239	4	2322	1256	4	4775	2 834
5	596	259	5	2375	1288	5	4845	2 880
6	632	276	6	2428	1321	6	4915	2 927
7	669	295	7	2481	1353	7	4986	2 974
8	706	315	8	2536	1388	8	5058	3 022
9	743	335	9	2591	1423	9	5130	3 070
60	781	355	100	2646	1457	140	5202	3 118
1	819	376	1	2701	1491	1	5275	3 167
2	857	396	2	2757	1526	2	5348	3 216
3	897	419	3	2814	1562	3	5422	3 266
4	936	440	4	2870	1597	4	5496	3 316
5	976	462	5	2928	1634	5	5570	3 365
6	1016	484	6	2985	1670	6	5645	3 416
7	1057	507	7	3043	1706	7	5721	3 467
8	1098	530	8	3102	1744	8	5796	3 518
9	1140	554	9	3161	1782	9	5873	3 570
70	1182	578	110	3220	1819	150	5949	3 621
1	1225	602	1	3280	1858	1	6026	3 673
2	1268	627	2	3340	1896	2	6104	3 726
3	1311	651	3	3400	1934	3	6182	3 779
4	1355	677	4	3462	1974	4	6260	3 832
5	1399	702	5	3524	2014	5	6339	3 886
6	1444	728	6	3585	2053	6	6418	3 940
7	1489	755	7	3648	2094	7	6498	3 995
8	1534	781	8	3711	2135	8	6578	4 049
9	1580	808	9	3774	2176	9	6659	4 105

الفصل السادس

طرق تقويم واختبار النفط ومنتجاته

طريقة استخدام مختلف المنتجات البترولية على أحسن وجه تستوجب على كل منتوج أن يتمتع ببعض الخصائص مثلا:

كاحتراق وقود البنزين بشكل سلس ومنتظم جيد في المحرك.

استمرارية الضخ عند درجات الحرارة المنخفضة للوقود النفاث أو لزيت الغاز أو لزيوت التزييت.

لزوجة مناسبة لضمان عملية التذرية، ...الخ.

لهذه الأسباب وغيرها كل مصافي العالم للتكرير تملك مختبرات للتحليل والسيطرة النوعية أو ما يسمى بمختبرات المراقبة Control Laboratory حيث تجرى فيها الاختبارات اللازمة والضرورية على المنتجات الوسطية أو التامة ليسمح فيما بعد بيعها أو استعمالها وفق ما يسمى بالمواصفات Specifications المطلوبة.

تهدف هذه الاختبارات إلى:

1- التأكد من أن أجهزة وحدات الإنتاج في المصفى تعمل بشكل مرض،

2- تحديد مدى مطابقة المواصفات مع متطلبات الاستعمال،

3- تحديد الظروف السليمة للخزن والنقل والتعامل مع الأجهزة والمعدات.

ولإجراء هذه الاختبارات وتحديد خصائص هذه المنتجات تستعمل عادة طرق خاصة تسمى الإختبارات القياسية أو القياسات ويطلق عليها بالإنجليزية Standards أو Metrology، ويقابلها بالفرنسية Normes. هذه الطرق عبارة عن قياسات يستخدم فيها إجراءات موحدة المقاييس من طرف هيئات وطنية أو دولية معترف بها، وسنذكرها لاحقا.

غير أن لهاتين العبارتين Specifications و Standards خلط ولبس يقع أحيانا في تحديد مفهوميهما، وسنحاول تبسيطهما.

أما القياس Standard، Norme هي عبارة عن مجموعة قواعد، خطوط رئيسة أو خصائص يتم تعيينها لمادة، عتاد، منتوج أو وسائل، تدون في وثيقة رسمية عليها رقم واسم الهيئة وتكون نتيجة توافق بين عدة أطراف تتشكل في هيئة معترف بها رسميا. وتعتبر هذه الوثيقة مرجعا مشتركا لانزاع فيها.

من ناحية أخرى تعطي المنظمة العالمية للتقييس International Organisation for Standardization (ISO) التعريف التالي للقياس:

وثيقة محررة باتفاق ومصادق عليها من طرف هيئة معترف بها، تقدم من خلال الإستخدامات المشتركة والمكررة قواعد وخطوط رئيسة أو خصائص لأنشطة نتائجها تضمن مستوى نظام أمثل في سياق معطى.

أما **المواصفات** Specifications عبارة عن مجموعة من الخصائص الخاصة بالجودة تتجاوب ودفتر الشروط المطلوبة يتم تعيينها عن طريق أجهزة أو منظمات رسمية تسمح باستخدام أو بيع هذا المنتوج أو العتاد.

بالنسبة للمنتوجات البترولية توجد عدة لوائح للمواصفات:

• المواصفات الإدارية والجمركية وما بين النقابات ومواصفات داخلية لمجموعة من النفطيين.

• المواصفات الإدارية تحدد خصائص يراع تطبيقها على المنتجات السائدة على مجموع التراب الوطني.

• المواصفات الجمركية وهي المختصة بالخصائص ذات انعكاسات ضريبية.

• المواصفات ما بين النقابات وهي المحددة بتعليمات صادرة عن الغرفة النقابية لتكرير النفط، وعادة تكون جد قاسية.

• مواصفات داخلية لمجموعة نفطيين وهي المواصفات المعينة من طرف شركة بترولية على منتوجاتها يراع فيها تطبيق مواصفاتها من أجل الحفاظ على علامتها التجارية.

المنظمات الوطنية والدولية للتوحيد القياسي

المنظمات الوطنية والدولية **للتوحيد القياسي** أو **التقييس** يقابلها بالإنجليزية Standardization وبالفرنسية Normalisation فهي كالتالي:

بالنسبة للمنتوجات النفطية توجد الهيئات المهنية المعترف بها هي:

• في الولايات المتحدة الأمريكة:

– الجمعية الأمريكية للفحوصات والمواد، American Society for Testing and Materials (ASTM)

– المعهد الأمريكي للبترول، American Petroleum Institute (API)

– جمعية مهندسي السيارات. Society of Automotive Engineers (SAE)

• في المملكة المتحدة:

– المعهد البريطاني British Standard Institution (BSI)

• في ألمانيا:

– المعهد الألماني للمقاييس Deutsche Institut Fûr Normung (DIN)

• في فرنسا

– الجمعية الفرنسية للمقاييس Association Française de Normalition (AFNOR)

• في روسيا الفيدرالية والدول التي كانت ضمن الاتحاد السوفييتي سابقا.

– المواصفات القياسية الروسية. (GOST)

• المنظمة العالمية للتقييس International Organisation for Standardization (ISO)

ويمكن إيجاد تفاصيل هذه الطرق القياسية في:

• منشورات المنظمة العالمية للتقييس International Organisation for Standardization (ISO)

• منشورات الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد ASTM Standards: Petroleum Product

• منشورات معهد البترول البريطاني IP Standards for Petroleum and its Products

ومنشورات الجمعية النقابية لمكرري البترول في فرنسا والتي تصدر مقاييسها باسم "أفنور" Association Française de Normalisation (AFNOR

أما في العالم العربي هناك هيئة عربية تعرف باسم

• المنظمة العربية للتقييس Arab Standardization and Metrology Organisation (ASMO)

بالإضافة إلى هذا توجد تقريبا هيئة لكل دولة عربية نذكر منها:

• في لجزائر: المعهد الجزائري للتقييس Institut Algérien de Normalisation (IANOR)

•في سوريا: هيئة المواصفات والمقاييس العربية السورية (ساسمو (SASMO)

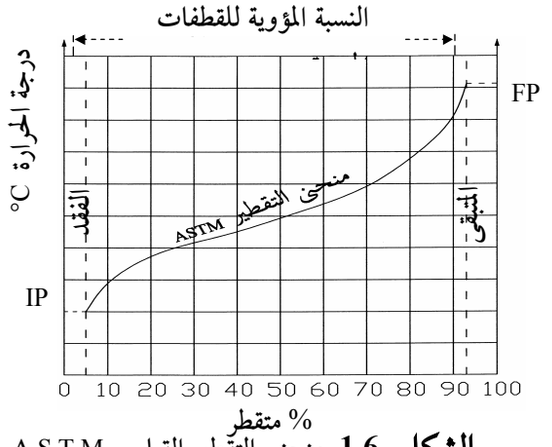
وفي أدناه أهم الطرق الرئيسية للاختبارات التي تحدد مواصفات البترول والمنتجات البترولية.

1.6 الإختبارات القياسية للبترول والمنتجات الفا

1.1.6 اختبار التقطير القياسي أوالتفاصلي للمنتجات النفطية Fractional distillation

أو تقطير ASTM (D 86, ISO 3405, NF M 07-002)

يؤخذ لغرض التجربة 100 cm^3 من المنتج البترولي ويسخن في دورق قياسي بسرعة منتظمة قدرها 4-5 ml/mn، تكثف القطارة في مكثف مائي وتدون درجات الحرارة بنقطة بداية الغليان وغليان كل 10 % مستقطر ونقطة نهاية الغليان، ويطلق على درجة حرارة أول قطرة من المكثف اسم نقطة أو درجة ابتداء الغليان Initial Boiling Point (IBP) . ثم تسجل درجات حرارة البخار على التتابع 5 %، 10 % ، 20 % ... 90 %، 95 %. عند نهاية التقطير نتابع بدقة التغير في درجات الحرارة. هذه الأخيرة تمر عبر حد أقصى ثم تنخفض بسبب التكسير الذي يمس الجزء المتبقي في الدورق. تسجل هذه الدرجة ويطلق عليها نقطة أو درجة نهاية الغليان Final Point Boiling (FBP).



الشكل 1.6 منحنى التقطير القياسي A.S.T.M.

تدون هذه النتائج عادة في منحنى الغليان أو منحنى التقطير Distillation curve or Ebullition curve الذي يربط العلاقة بين النسبة المئوية للمواد المقطرة مع درجة حرارة التقطير كما هو موضح في الشكل 1.6. تسجل نسبة الفقد في بداية المنحنى ونسبة المتبقى في نهايته والحقيقة أن هذا الاختبار أو هذا التقطير يمثل في حد ذاته بعض النقائص إذا ما قأورن ببقية العمليات الأخرى الدقيقة. إذ أن درجات الحرارة المسجلة لا تتطابق ومرور الأبخرة النقية عند قمة الدورق.إلا أنه وحسب تركيب المنتج المعين للتقطير فإنقاط بدء ونهاية التقطير تكون مختلفة وبالتالي بعيدة عن بعضها البعض. كذلك فإن النقاط المتوسطة قد تتوزع بشكل مختلف، ومع ذلك، يمكن القول أن منحنى التقطير القياسي يعكسبشكل أو بأخر تركيب المنتج ويسمح بتوزيع الهيدروكربونات والتحقق من نوعية هذه المركبات الهيدروكربونية الموجودة في هذا المنتج.

وأخيرا يعتبر منحنى التقطير القياسي طريقة جيدة لضبط وتشغيل أبراج التقطير بحيث يمكن من خلالها معرفة جودة التجزئة بين رافدين متتاليين.

2.1.6 الكثافة Density (ASTM D 1298, D 4052 NF T 60 172) (ASTM D 70, NF T 66-007)

طريقة القنينة Picnometer

يعتبر قياس الكثافة إحدى المواصفات الأساسية للبترول الخام ومشتقاته، إذ تعتمد على احتواء البترول أو منتجاته على القطفات المنخفضة الغليان والتي تتمتع بكثافة منخفضة أو على احتوائهم على الأصماغ ذات الكثافالعالية وكذلك على نوع الهيدروكربونات السائدة الداخلة في تركيبه من المعروف أن كثافة البرافينات أقل من كثافة النافثينات التي لها نفس عدد ذرات الكربون في الجزيء، وكثافة النافثينات بدورها أقل من كثافة الهيدروكربونات الأروماتية.

وإذا كان معرفة الكثافة مفيدا جدا لإجراء اتزان المواد وحساب بعض الأجهزة، فإنه لا يمكن لوحدها تعيين منتج بترولي، ومع ذلك فإنها تعتبر معيارا هاما لمستخدمي السيارة.

3.1.6 ضغط البخار بطريقة "ريد" Vapor pressure Reid (ASTM D 323, NF M 07-007)

يتم تعيين ضغط البخار بطريقة "ريد" في جهاز يتكون من غرفتين أو حيزين Chambers معدنيين مرتبطين فيما بينهما بصورة محكمة. حيز السائل حيث يوضع فيه المنتج حتى يمتلئ وحيز التمدد أو حيز الهواء والذي يكبر أربع مرات حجم حيز السائل مرتبط به مقياس الضغط (مانومتر).

يربط حيز السائل الممتلئ مع حيز الهواء بصورة محكمة ثم يغمران في حوض مائي مزود بمسخن ومنظم درجة الحرارة، وعند ثبوت درجة حرارة القياس ' 37.8 °C يخض الجهاز بقوة مرات متتالية حتى الحصول على قياس ضغط ثابت، عندئذ يؤخذ ضغط البخار من المانومتر. ونظرا لتأثير الضغط الجوي على مقياس ضغط البخار تصحح القراءة بالزيادة أو النقصان) بعد معرفة الضغط الجوي ودرجة حرارة المختبر ثم استخدام الجداول الخاصة بذلك. وتعتبر هذه الطريقة لضغط البخار عملية ناقصة إذ لا تعطي القيمة الحقيقية لضغط بخار الهيدروكربونات، حيث تجري بحضور الهواء، غير أنه توجد علاقة معينة بين قيمة ضغط البخار بطريقة **"ريد"** وضغط البخار الحقيقي كما هو مبين في باب الخواص الفيزيائية.

تعيين قياس ضغط البخار بطريقة **"ريد"** تعتبر عملية مهمة، فهو مبدئيا مؤشر لوجود المواد الخفيفة المتطايرة ودليل لمعرفة الظروف السليمة لخزن الوقود ومدى مطابقة هذا الأخير لمتطلبات الاحتراق في المحرك. (أنظر في باب المنتجات النفطية).

4.1.6 نقطة الوميض Flash point ونقطة الالتهاب Inflammation or fire Point
(أنظر القياسات حسب الجهاز المستعمل)

يطلق اسم نقطة (درجة) الوميض على أدنى درجة حرارة يسخن إليها المنتج البترولي في جهاز قياسي في ظروف محددة لتكوين خليط من أبخرة، ثم مع وجود الهواء وعند تقريب لهب من هذا الخليط يحدث وميضا. وتتميز نقطة الوميض بأن اللهب ينطفئ في الحال. وإذا استمرت عملية تسخين المنتج وعند الوصول إلى درجة حرارة معينة وتقريب اللهب تشتعل الأبخرة بوجود الهواء مرة أخرى على الأقل لمدة خمس ثواني ثم تنطفئ ، ويطلق على درجة الحرارة هذه اسم نقطة (أو درجة) الاشتعال أو نقطة الالتهاب Fire Point or Inflammation وتقع نقطة الاشتعال عادة أعلى بقليل من نقطة الوميض من 10 إلى 20 °C.

ولا يتم وميض الأبخرة البترولية إلا إذا كان نسبة تركيز هذه الأخيرة في الهواء في حدود معينة. والمقصود بذلك الحد الأدنى وهو أقل نسبة تركيز الأبخرة مقارنة مع الهواء لكي يحدث الوميض عند تقريب اللهب. وهناك علاقة بين نقطة الوميض والضغط البخاري. لذلك لا يتم حدوث وميض الأبخرة للمنتجات البترولية التالية إلا إذا كان ضغط أبخرته كالتالي:

وقود البنزين: 15 mm Hg

كيروسين قطفات عالية: 5 mm Hg

زيوت التزليق: 1 mm Hg

وانطلاقا من هذا فكلما كان المنتج البترولي من النوع الخفيف كلما كان الحصول عند التسخين على ضغط أبخرته عند درجة حرارة أقل. وعلى هذا نجد نقطة الوميض بالنسبة للبنزين أقل من°C 0 والكيروسين °C 50– 30 ووقود زيت الغاز المختلف الأنواع أكثر من °C 60 وزيوت التزليق تبعا للتركيب التفاصلي من °C 130 إلى °C 320 وإذا كان قياس ضغط البخار بطريقة "ريد" يستخدم أساسا للمنتجات الخفيفة (المتطايرة) كبنزين السيارات والطائرات فإن قياس نقطة الوميض يعتبر الخاصية الأساسية بالنسبة للمنتجات غير المتطايرة كالكيروسين وزيت الغاز.

وتدل نقطة الوميض في المشتقات الثقيلة كزيوت التزييت وزيت الوقود الثقيل على وجود المنتجات المتطايرة فيها والتي لم تفصل جيدا، كذلك يستفاد من نقطة الوميض تحديد الظروف السليمة لتخزين المنتجات البترولية وخاصة الكيروسين لإبعاد خطر الانفجار عن طريق الكهربائية الساكنة أو الإستاتية Static electricity. بالإضافة إلى محتوى المركبات المتطايرة في الوقود وتأثيره على عملية الإحتراق. وأخيرا وليس آخرا تفيد المشغل في وحدة التقطير في المصفى عن طريقة اشتغال أبراج النزع (التعرية) Stripping Column. فإذا كانت نقطة الوميض منخفظة جدا، فإنه يجب إضافة مقدار من بخار الماء في أسفل البرج لإعادة تبخير المواد الخفيفة أكثر.

وعلاوة على هاتين الظاهرتين، نقطة الوميض ودرجة الاشتعال، هناك ظاهرة أخرى تعرف باسم درجة حرارة الاشتعال الذاتي أو التلقائي (العفوي) Self Ignition Point. وهي عبارة عن درجة الحرارة التي يشتعل عندها المنتج البترولي ذاتيا عند تلامسه مع الهواء بدون تقريب اللهب منه، وتعتمد نقطة الاشتعال الذاتي على الطبيعة الكيميائية للمنتج وعلى مدى مقاومته لتأثير الأوكسجين، وأكثر المنتجات تعرضا للاشتعال الذاتي هي متبقيات تكرير البترول الثقيلة كالقار وأسود الكربون وغيرهما. فدرجة الاشتعال الذاتي للمنتجات المنخفضة الغليان أعلى من درجة الاشتعال الذاتي للمنتجات العالية الغليان وتبلغ درجة الاشتعال الذاتي للمتبقيات البترولية الثقيلة °C 350 – 300 وللكيروسين أعلى من °C 400 وللبنزين أعلى من °C 500.

ولتعيين نقطة الوميض للمنتجات البترولية توجد ثلاث طرق قياسية رئيسية وتستخدم حسب درجة تطاير هذه المنتجات.

1- مخبار آبل Abel (ASTM D 56, NF M 07-036) ويطلق عليه اصطلاحا بالكوب المغلق ويستعمل لتعيين نقطة الوميض لأنواع المنتجات البترولية الخفيفة نسبيا والتي تتراوح نقطة وميضها بين °C 18 إلى °C 71 مثل المذيبات، البنزين والكيروسين.

2- مخبار بنسكي- مارتنز Pensky- Martens (ASTM D 93, NF M 07-019) يطلق عليه بالكوب المغلق ويستعمل لتعيين نقطة الوميض للمنتجات الثقيلة نسبيا والتي تكون درجة وميضها أكثر من °C 71 مثل زيت الغاز، زيت الوقود وزيوت التزييت.

3- مخبار كليفلاند Cleveland (ASTM D 92 NF T 60-118) ويطلق عليه الكوب المفتوح لتعيين نقطتي الوميض والاشتعال للمنتجات المتبقية من تكرير البترول والبيتومين وغيرها.

5.1.6 حدا الانفجارية Limits of explosivity

من خلال التعريف السابق تعبر نقطة الوميض عن وجود مركبات خفيفة متطايرة لأي منتج بترولي قد تحدث مخاطر للانفجار ضمن حدود تركيزية معينة وتعرف هذه الحدود بحدي الانفجارية وهما الحد الأدنى under limit والحد الأقصى Upper limit.

يطلق على الحد الأدنى للانفجارية التركيز الأدنى لأبخرة المنتج في الهواء والذي يصبح الاشتعال فيه ممكنا عن طريق التماس مع لهب، أما الحد الأقصى للانفجارية فهو يعبر عن التركيز الأقصى للأبخرة والذي لا يمكن للاشتعال أن يحدث بسبب نقص الهواء. والجدول رقم 1.6 يبين حدي الانفجارية لعدد من الهيدروكربونات النقية وبعض المنتجات البترولية.

6.1.6 نقاط التغيم، التجمد و الانصباب أو الإنسكاب Cloud point, Setting point, Pour point

كما سبق ذكره فإن البترول والمنتجات البترولية عبارة عن مزيج هيدروكربوني معقد، وقد يتغير المنتج ككل في بعض الحالات بسبب تغير حالة بعض مركبات هذا المخلوط، مثلا بانخفاض درجة الحرارة يمكن أن يفقد البترول أو المنتج البترولي القدرة على الحركية أو كما يقال يعقد أي يتصلب بالرغم من وجود بعض المركبات التي تبقى سائلة عند نفس درجة الحرارة.

لحركية البترول والمنتجات البترولية عند انخفاض درجة الحرارة أهمية كبيرة وأساسية، وذلك عند نقل أو تحميل وإفراغ هذه المواد، وكذلك عند بدء دوران المحرك في جو بارد. و فقدان الحركية هذه يمكن أن تنشأ إما بسبب تكوين مجموعة من البلورات البرافينية وإما بسبب زيادة لزوجتها عند درجات الحرارة المنخفضة. لهذه الظواهر تم اعتماد لها المصطلحات التالية : نقطة التغيم، نقطة التجمد (العقد) ونقطة الانصباب.

ويطلق اسم نقطة التغيم أو الضباب Cloud point (ASTM D2500, ISO 3015, NF T 60-181) على درجة الحرارة التي يبدأ عندها ظهور ما يسمى بستار غائم ناتج عن تكوين مواد صلبة (برافينات دقيقة التبلور) عند تبريد المنتج في الظروف القياسية للتجربة محدثة تعكر المنتج البترولي.

وإذا استمر في تبريد المنتج البترولي، فإن هذا الأخير يعقد أو يتصلب أي يفقد حركيته وتظهر عندئذ نقطة العقد أو التجمد Setting (freezing) point.

إذن يطلق اسم نقطة التجمد على درجة الحرارة التي يفقد عندها المنتج البترولي قدرته تماما على الحركة في الظروف القياسية المحددة للتجربة.

ويطلق اسم نقطة الانصباب Pour point (ASTM D 2386, NF M 07-4048, NF T 60-105, IP16) على درجة الحرارة التي يصبح المنتج المتجمد عندها مائعا عند إعادة تسخينه ببطء وتكون درجة حرارته أعلى ببعض الدرجات حوالي (3 °C) من نقطة العقد.

يستعمل عادة مواصفات نقطتي التغيم والانصباب لزيوت الغاز، زيوت الوقود وزيوت التزييت. أما وقود النفاثات فيستعمل له اختبار نقطة التجمد (أو العقد).

الجدول 1.6 حدا الانفجارية لبعض الهيدروكربونات والمنتجات البترولية

المنتج	حدا الانفجارية % حجما من الهيدروكربونات في الهواء		درجة حرارة الاشتعال الذاتي (°C)
	الحد الأدنى	الحد الأقصى	
هيدروجين	4.1	74.2	580
كبريتيد الهيدروجين	4.3	45.5	260
ميثان	5.3	13.9	538
اسيتيلين	2.5	80.0	335
ايتيلين	3.02	34.0	543
ايثان	3.12	15.0	510
بروبيلين	2.0	11.1	497
بروبان	2.37	9.5	466
بيوتان العادي	1.6	8.5	430
بنتان	1.9	8.0	309
هكسان	1.25	6.9	247
هبتان	1.0	6.0	233
اوكتان	0.84	3.2	232
سيكلو هكسان	1.31	8.35	-
بنـزول	1.40	8.0	580
تولوول	1.27	7.0	552
غاز طبيعي	4.8	13.5	-
بنزين	1.3	6.0	260
كيروسين	1.16	6.0	255

7.1.6 نقطة الانصهار و نقطة القطرة Melting point and Drop point

تفيد نقطتا الانصهار والقطرة للمنتجات البترولية ذات الأوزان الجزيئية العالية كالبرافين (أي الشمع) والفـازلين وكـذلك الشحوم في تقدير وتثمين قيمهم الصناعية.

1- ويطلق على **نقطة الانصـهار** Melting point (NF T 60-114, NF T 60-121) درجـة الحـرارة الـتي يتحـول المنـتج البترولي عندها من حالة صلبة إلى حالة سائلة وعكس ذلك يسـمى بـنقطة التصـلب أو التجمـد. وهـو اختبـار تخـتص بـه البرافينات ذات الأوزان الجزيئية العالية وتتراوح درجة انصهارها ما بين 100 °C - 50.

يسخن أولا النموذج حتى الذوبان الكامل ثم يوضع في جهاز خاص لتبدأ عملية التبريد التي تجري علـى ثـلاث مراحـل متتالية : مرحلة التبريد السريع، مرحلة التبريد ببطء ثم مرحلة التبريد السريع للمرة الثانية.

وفي كل مرحلة يعين الوقت اللازم وتدون النتائج لرسم منحنى بياني يمثـل درجـة حـرارة التبريـد وفقـا للوقـت وتؤخـذ كنقطة الانصهار درجة الحرارة التي تبدأ من خلالها مرحلة التبريد السريع للمرة الثانية.

2- **نقطة القطرة** Drop point (ASTM D 566-64, NF T 60-102)

وهي تمثل مقياسا لزيوت وشحوم التزليق وهي تعبر عن درجة الحرارة التي تنفصل عندها قطرة من النموذج عن الكتلة الأصلية عندما تسخن تدريجيا في الظروف القياسية للتجربة، أي بمعنى آخر تعبر نقطة القطرة عن درجة الحرارة التي عندها زيوت وشحوم التزليق تتحول من حالة شبه صلب إلى حالة سائل بمعنى حصول المنتج البترولي نوعا من الميوعة أي بداية السيولة.

ونقطة القطرة تحدد درجة الحرارة العليا التي من خلالها يمكن استعمال الشحوم. وتتراوح درجة حرارتها في حدود 200 °C – 40.

وتكون حسب مادة التثخين المضافة للشحم. أما شحوم التزليق المتكونة أساسا من صابون الصوديوم لها نقاط القطرة تتراوح من 200 °C – 150.

ويجري اختبار نقطة القطرة حسب طريقة أوبلهود Ubbelhod، إذ توضع عينة من النموذج في بوتقة ثم تغمر هذه الأخيرة ومعها المحرار في كأس من ماء أو زيت الفازلين ويسخن الكل في حمام زيتي بسرعة درجة حرارة واحدة لكل دقيقة بحيث تعين درجة الحرارة التي عندها يبدأ المنتج البترولي على شكل قطرة ينفصل عن الكتلة الأصلية وبذلك تسجل نقطة القطرة لأول قطرة تنفصل عن البوتقة.

8.1.6 تحديد الشوائب

1.8.1.6 محتوى الكبريت الكلي Sulphur content

لتعيين كمية الكبريت الكلي في البترول والمنتجات البترولية ثلاث طرق قياسية.

وكل من هذه الطرق تعتمد على مبدأ حرق عينة موزونة من النموذج بالأوكسجين، بعدها يتم تحديد كمية حامض الكبريتيك المتكون ثم أخيرا ترسب شاردة (أيون) الكبريتات SO_4^- بشاردة الباريوم على شكل كبريتات الباريوم $BaSO_4$ ثم تحسب النسبة المئوية (وزنا) للكبريت في العينة من وزن الراسب.

وتستخدم هذه الطرق حسب درجة تطاير المنتج البترولي وهي كالتالي:

• اختبار مسعر التفجير أو المسعر القنبلي Bombe calorimeter (ASTM D 129, NF T 60-109) وهو يلائم البترول الخام وكافة المنتجات البترولية قليلة التطاير وذات محتوى كبريتي لا يقل عن % 0.1 وزنا.

• اختبار المصباح Lampe method (ASTM D 1266, NF M 07-005) وتستخدم هذه الطريقة للمنتجات البترولية الخفيفة والمتوسطة وذات محتوى كبريتي يصل إلى % 0.002 وزنا.

• اختبار أنبوب الكوارتز لجروت Grote (ASTM D 1551, NF T 60-108) وتعتمد هذه الطريقة على حرق عينة موضوعة في جفنه أعدت خصيصا داخل أنبوب كوارتزي وتستخدم هذه الطريقة للمنتجات البترولية الخفيفة والمتوسطة.

ومن جهة أخرى توجد طريقتان قياسيتان لتحديد المركبات الكبريتية ذات نسبة التآكل العالية وهما:

• اختبار الطبيب Doctor test (ASTM D 484, NF M 07-005) والذي يسمح عن طريق جرعة محلول بلمبيت الصودا Plombite de soude تعيين المركبات الكبريتية الآكلة مثل كبريتيد الهيدروجين والمركبتينات.

• اختبار صفيحة النحاس Copper strip (ASTM D 130, NF M 07-015) وهي الطريقة التي يمكن من خلالها تحديد مدى قابلية المنتجات البترولية وخاصة البنزين والكيروسين لنخر صفيحة نحاسية. وتتلخص في غمر صفيحة نحاسية داخل عينة من

البنـزين. هذا الأخير يوضع بدوره داخل حمام مائي أو زيتي يتم تسخينه إلى درجة حرارة معينـة 50 °C بالنسـبة للبنـزين و 100 °C بالنسبة للكيروسين وبعد ثلاث ساعات تكون الصفيحة قد تغير لونها إلى الأحمر، وقد غطت بمواد كبريتية. تحليل هـذه الصـفيحة يعطي قيم تعبر عن مدى قابلية هذه المواد للتآكل. نتائج الاختبار تقارن حسب مواصفات ASTM.

تقدير كمية الكبريت الكلي ضروري وجوهري فهي تعتبر مـن المعـايير الأساسـية عنـد اسـتخدام المنتجـات البترولية وبمـا أن استخدام هذه المنتجات يكون في غالب الأحيان باللجوء إلى احتراق هذه المواد فإن المركبـات الكبريتيـة الموجـودة فيهـا تشـكل مـع الأوكسجين غاز ثاني أوكسيد الكبريت SO_2 الذي يؤكسد بالماء الأوكسيجيني إلى SO_3 معطيا حـامض الكبريتيـك H_2SO_4 والـذي يعتبر أحد الأسباب الرئيسية في تآكل مدخنات وحدات التدفئة، أنابيب تفريغ غازات الاحتراق وكذلك المحرك عند توقيفه.

إضافة إلى هذا يعتبر الكبريت سما عنيفا للوسطاء Catalysts أثناء عملية التكرير ويزيد من فرقعة المحرك. ومـن جهـة أخـرى فإن الكبريت يشارك بشكل مثير في تلوث البيئة وخاصة في المدن الكبرى التي يفوق عدد السيارات بها المئات الآلاف.

2.8.1.6 محتوى الرماد Ash content (ASTM D 482, ISO 6245, M 07-045, IP4)

اختبار محتوى الرماد يجري على المنتجات الثقيلة بحيـث يـتم احـتراق عينـة موزونـة في بوتقـة عريضـة مـن الخـزف الصـيني أو السليكا أو البلاتين، وعند الاحتراق الكلي يواصل التسخين من أجل حرق الكربون وبعـد التبريـد والتجفيـف يعـاد وزن الجفنـة، ويمثل الفرق كمية الرماد التي تعطي النسبة المئوية الوزنية للمتخلفات اللاعضوية غير المتطايرة.

3.8.1.6 الكربون المتبقي Carbon residue

يمثل تحديد الكربون المتبقي على الراسب الكربوني الذي يكونه الزيت بعد حرقه في كميـة محـدودة مـن الهـواء، بحيـث يسـخن المنتج البترولي عند درجات حرارة عالية بمعزل عن الهواء تقريبا لإجـراء مـا يسـمى بـالتقطير التفككـي Destructive Distillation حيث يحصل تبخر المواد المتبخرة، وتتفكك المركبات الهيدروكربونية ثـم يـتم احـتراق المتبقـي في البوتقـة إلى الاحمـرار، وبعـد تبريد الجفنة نحصل على كربون متبقي والفرق بين وزن العينة والجفنة يعطي النسبة المئوية للكربون المتبقي.

هذه الكمية من الراسب الكربوني المعبر عنها بالمتبقي الكربـوني نجـدها في حـالات متعـددة منهـا حالـة زيـوت التزييـت عندما تصعد إلى غرفة الاحتراق لتتكلس بالإحماء على الجدران.

توجد طريقتان قياسيتان لاختبار الكربون المتبقي وهما :

1- الكربون المتبقي بطريقة كونرادسون Conradson Carbon Residue (ASTM D 189, NF T 60-116, IP 13)

2- الكربون المتبقي بطريقة رامسبوتم Ramsbottom Carbon Residue

وكل من الطريقتين لا تختلف كثيرا عن الأخرى والنتائج بين الطريقتين تبين التقارب بينهما.

4.8.1.6 محتوى الصمغ Gums content

من البديهي أن أي وقود بعد إنتاجه يخزن في صهاريج خاصة ولفـترات طويلـة كمـا هـو الحـال بالنسـبة لوقـود الطـيران العسكري. وقد يتعرض إلى التلامس مع الهواء، الحرارة والضوء. ونتيجة لـذلك تخضـع المركبـات غـير الثابتـة إلى تفـاعلات

الأكسدة والبلمرة وتتكون مواد مترسبة تسمى بالصمغ أو بالمواد الصمغية، وإذا كان محتواها أكثر مما تسمح به المواصفات فقد تشكل مشاكل و إزعاجا في المحرك، إذ تترك ترسبات في المكبس وفي خطوط أنابيب التغذية مما تتسبب في الانسداد ومن ثم الحد من عمل المحرك.

ولمعرفة ثبوتية الوقود يتم قياس قابلية تشكل الأصماغ بنوعيها:

- **الأصماغ الحالية** Existing gums (ASTM D 381, NF M 07-004, IP 131)
- **الأصماغ الكامنة** Potentiel gums (ASTM D 873, NF M 07-013) والتي تتكون عادة أثناء النقل والتخزين طويل الأمد.

ولتعيين **الأصماغ الحالية** في بنزين السيارات أو وقود الطيران التوربيني توضع عينة من النموذج في حمام مائي منظم عند درجة حرارة 160 °C ثم تخضع هذه العينة إلى تيار هوائي مباشر وساخن فتتبخر المواد غير الثابتة ثم يوزن المتبقي غير المتبخر وهو الذي يمثل الأصماغ الموجودة في البنزين والمعبر عنها بـ ملغ/ سم^3 وقود (mg/cm^3).

أما اختبار **الأصماغ الكامنة** فهو يتمثل في خلق ظروف اصطناعية لنمو الصمغ في البنزين أثناء الخزن الطويل ومدى ثبوتية هذا الوقود أثناء ذلك، وذلك بإخضاع هذا الأخير إلى فعل الأوكسجين الصرف تحت ضغط مرتفع خلال مدة لازمة لاستهلاك الأوكسجين، وفي هذه الحالة فإن تفاعلات البلمرة والأكسدة تجري بسرعة كبيرة وكمية الأصماغ المشكلة تعطي مدى ميلان الوقود لثبوتيته أثناء الخزن.

5.8.1.6 محتوى الماء Water content

طريقة كارل فيشر Karl Fischer (ASTM D 1744, ISO 6296, NF T 60-154)

طريقة دين–ستارك Dean-Stark (ASTM D 4006, ISO 9029, M 07-041)

يسبب وجود الماء في النفط الخام المستخرج من الآبار أضرارا وأخطارا عديدة سواء كان ذلك على مستوى عمليات التكرير أو عند استخدام المنتجات البترولية. فهو يؤثر على عمل الوحدات الصناعية التي تساهم في عملية التكرير، فإذا سخن بترول خام يحتوي على ماء، فإن هذا الماء يتبخر بشدة فيزداد حجمه، ويؤدي إلى رفع الضغط في الأجهزة والإخلال بالمعدات التشغيلية للوحدة الصناعية.

ومن ناحية أخرى يحتوي الماء الموجود في البترول على كمية كبيرة من الأملاح الذائبة على شكل كلوريدات الصوديوم NaCl، الكالسيوم $CaCl_2$ والمغنسيوم $MgCl_2$، وعند تحلل هذه الكلوريدات بالماء أثناء تعرض البترول إلى درجات الحرارة العالية يتكون حامض الكلوريدريك HCl مما يسبب تآكل الأجهزة بشدة.

كذلك يعتبر الماء سما خطرا على الوسطاء Catalysts ووجوده في المنتجات البترولية وخاصة في وقود الطائرات قد يسبب كوارث، لذا فإن تقدير كمية الماء ضرورية إذ اعتبرت المقاييس الدولية أن النفط الخام الجاهز لعملية التكرير لا يتجاوز محتواه من الماء % 0.3، ويتم تحديد كمية الماء في البترول الخام والمنتجات البترولية بواسطة جهاز دين ستارك Dean-Stark أو جهاز كارل فيشر Karl Fischer.

ولغرض إجراء عملية الاختبار تسخن عينة من النموذج في أحد الجهازين المذكورين بوجود سائل ذي درجة غليان تتراوح بين 120 °C - 100 وغير قابل للامتزاج مع الماء، عند ذلك يتقطر السائل والمشتقات الخفيفة بالإضافة إلى الماء، ثم يتجمع الكل في أنبوب مدرج مفصلا طبقة الماء وهي السفلي وطبقة السوائل وهي العليا، ثم تحسب نسبة الماء الموجودة في النموذج.

6.8.1.6 محتوى الماء والترسبات Water & sediments content

(ASTM D 96 & D 1796, ISO 9030, NF M 07-020-2)

طريقة أخرى لفصل الماء والترسبات معا تعتمد عل جهاز العزل بالدفع المركزي Centrifugal وهي تستعمل لتعيين كمية الماء و الترسبات الموجودة معا في البترول والمنتجات البترولية بوجود مذيب عادة التلوول (Toluene) وعامل تفكك الإستحلاب.

7.8.1.6 محتوى الترسبات Sediments content

(ASTM D 473, ISO 3735, NF M 07-010, IP 53)

طريقة يتم تعيين كمية الترسبات في البترول والمنتجات البترولية وزنا عن طريق الإستخلاص وبوجود مذيب التلوول (Toluene). يستخدم لذلك جهاز بسيط يتكون من دورق مخروطي سعة لتر واحد بداخله يوضع مكثف حلزوني وبوتقة مسامية أسطوانية الشكل. يوضع في البوتقة 10 غم من العينة البترولية ثم يسكب في الدورق (Erlenmeyer) 100 مللتر من التلوول أو البنزول ثم يسخن الكل حتى تقطير السائل المذيب كله وتكثيفه في الجفنة. وعند انتهاء استخلاص المنتج البترولي ينتهي التسخين.بعد ذلك تجفف البوتقة وتزن، ثم تحسب الترسبات على شكل نسبة مؤوية من النموذج في mg/100 ml.

2.6 القياسات الرئيسية لاختبارات البيتومين

1.2.6 اختبار نقطة التلين Softening Point (ASTM D 36, NF T 66-008)

نقطة التلين أو درجة الليونة هي درجة الحرارة التي عندها تصل المادة الصلبة إلى حد معين من الليونة تحت ظروف معينة للاختبار أي عندما يتحول الشكل الفيزيائي من حالة الصلابة إلى حالة الليونة.

ولتعيين درجة التلين يستعمل طريقة الحلقة والكرة Ring and Ball method، وهي عبارة عن كرة قياسية من الفولاذ ذات كتلة معينة توضع على سطح عينة من النموذج البترولي الصلب موجودة في حلقة معدنية ذات أبعاد قياسية، الكل يسخن في إناء مائي حتى بلوغ درجة الحرارة التي عندها تصبح المادة لينة بحيث تتمكن الكرة من دفع النموذج حتى تسقط على علو معين ثم تسجل درجة الحرارة التي يصطلح عليها بنقطة التلين أو الليونة.

2.2.6 اختبار الإختراقية أو النفاذية (ASTM D 583, NF T 66-004)

يعرف اختبار الاختراقية أو النفاذية بمدى قياس تماسك صلابة مادة البيتومين ويعبر عنها بأعشار المليمتر التي تخترقها إبرة قياسية في نموذج للمادة بتأثير وزن قدره 100 غرام وفي درجة حرارة 25 °C وفي زمن قياسي قدره 5 ثوان، وتتوقف الاختراقية على الطبيعة الكيميائية للمادة المختبرة بحيث كلما ارتفع محتوى الزيت في مادة البيوتمين تزداد الاختراقية، والعكس كلما ازدادت مادة الأسفلتين Asphaltenes والكربينات Carbenes انخفضت الاختراقية وارتفعت الصلابة.

3.2.6 اختبار المطيلية أو السحوبية (ASTM D4, NF T 66-012, IP 47) Ductility test

هو اختبار يعبر عن مدى قابلية المادة للسحب والمطيل (التطريق) بحيث تقاس مسافة السحب بالسنتيمترات التي يصل إليها طول النموذج الموضوع في مخبار ذي شكل معين عند سحبه تحت ظروف معينة قبل أن ينقطع بحيث تكون سرعة السحب 5 ± 0.5 cm/mn وفي درجة حرارة 25 °C وتعتمد المطيلية أساساً على التركيب الكيماوي للمادة، فبوجود كمية الصمغ في البيتومين بكثرة تزداد المطيلية أما المركبات الأسفلتية وخاصة البرافينية فهي تقلل من مقدار المطيلية.

وتختلف المطيلية حسب استعمالات البيتومين فبالنسبة لبيتومين الطريق تتراوح المطيلية عند درجة حرارة 25 °C بين 40 سم و 100 سم . أما بالنسبة للبيتومين البناء فتكون بين 1 سم و 4 سم. ويجد القارئ الكريم بقية الإختبارات الخاصة بالبيتومين في الجزء الخاص بالبيتومين وبقية الخواص للبتومينات في الباب الثامن (المنتجات النفطية غير الطاقوية وخصائصها) .

الفصل السابع

منتجات مصافي التكرير

المنتجات النفطية والغازية الطاقوية وخصائصها

لا تعتبر منتجات التكرير نهائية وقابلة للاستهلاك إلا بعد القيام بمختلف الفحوصات المطلوبة قبل نقلها إلى صهاريج التخزين النهائية أو إلى أسواق الاستهلاك. وهي في الحقيقة مكونات أوقطفات ابتدائية قد تحتاج إلى عمليات معالجة كالمزج مثلاً بين مختلف قطفات التقطير الابتدائي مع مكونات ناتجة عن عمليات التحويل الثانوية أو إضافة بعض المواد الكيميائية تسمى إضافات لتحسين بعض الخواص التجارية قبل الاستهلاك.

يمكن اصطلاحا تقسيم المنتجات البترولية التي يحصل عليها في مصانع التكرير إلى ثلاث مجموعات رئيسة:

- منتجات تامة الصنع أو جاهزة Finished products تسلم مباشرة إلى الاستهلاك كالبنزين والكيروسين إلخ....
- منتجات نصف مشغولة (نصف جاهزة) Semi - finished products وتسمى أيضاً بالمنتجات الأساس وقد تحتاج إلى بعض عمليات التنقية أو إضافة بعض الإضافات لتحسين الجودة التشغيلية كزيوت الأساس لإنتاج زيوت التزييت.
- منتجات وسطية أو منتجات ثانوية By-products كمواد أولية للصناعات البتروكيماوية.

وطبقا لغرض الاستخدام ومجالات استعمالها تنقسم هذه المجموعات كذلك بدورها إلى مجموعتين رئيسيتين وهما:

أ- منتجات بترولية وغازية تستخدم لأغراض طاقوية وهي:

- الغازات،
- الوقود بكل أنواعه،

بـ - منتجات بترولية تستخدم لأغراض غير طاقوية سنتطرق إلى دراستها في الباب الثامن وهي::

- المذيبات،
- زيوت التزييت،
- البيوتيمينات،
- الفحم البترولي،
- البرافينات، أسود الكربون وغيرها.

ت- **منتجات بترولية وغازية تستخدم لأغراض طاقوية.**

بادئ ذي بدء يجب القول أنه هناك تدقيق ذو طابع اصطلاحي يفرض نفسه في المصطلح « أغراض طاقوية » وما المقصود بمنتجات تستخدم لأغراض طاقوية. هناك منتجات بترولية سائلة أو غازية تسمى وقودا تستعمل في محركات محركات البنزين و الديزل ومفاعل الطائرة، إذ تحترق بوجود هواء في غرف الاحتراق حيث تسمح بتشغيل المحركات الحرارية. هذه المنتجات هي:وقود البنزين والكيروسين وزيت الغاز وغازات البترول المسيلة ويقابلها باللغة الفرنسية كلمة Carburant و بلإنجليزية كلمة Fuel.

وهناك منتجات أخرى نسميها أيضا وقودا قابل للإحتراق غير أنها تستعمل لإنتاج الطاقة الحرارية في المراجل، الأفران والمحطات الحرارية لتوليد القدرة ويقابلها بالفرنسية أوالإنجليزية كلمة Combustible. وحسب هذا التعريف فإن زيت الغاز

وقود يستخدم فقط في محركات السيارات أي Carburant. بينما زيت الوقود الثقيل يمكن أن يكون وقودا Carburant يستعمل في محركات الديزل البحري لتشغيلها و كذلك يستعمل كوقود Combustible لإنتاج الطاقة الحرارية في الأفران أو للتدفئة مثلا.

إذن كلمة وقود لها مدلولان: وقود لانتاج الطاقة الحرارية ومن ثم تحويلها إلى طاقة ميكانيكية أو وقود للحرق لإنتاج الطاقة الحرارية في الأفران.

1.7 الغازات

كما هو معروف تنقسم الغازات أو كما تسمى بالغازات الهيدروكربونية على غازات طبيعية وغازات صناعية.

وتنقسم الغازات الطبيعية تبعا لطبيعة الحقل المنتج وطريقة الاستخراج إلى:

• غازات طبيعية أساسا وهي غازات مستخرجة من حقول الغاز التي لا تحتوي على البترول وتشمل بشكل رئيس على الميثان كالغاز الطبيعي وتتكون طبيعيا في الترسبات الموجودة في باطن الأرض؛

• غازات قابلة للتكاثف وهي غازات مستخرجة من حقول الغاز، مشبعة بالهيدروكربونات البترولية السائلة في ظروف الطبقة الموجودة فيها. وعند خروج هذا الغاز إلى سطح الأرض تنفصل الكتلة الأساسية للغاز عن الطور السائل على شكل مكثف.

• غازات مصاحبة للبترول وهي غازات طبيعية مصاحبة للتراكمات النفطية مستخرجة مع البترول، وقد تكون ذائبة في النفط تحت ضغط ودرجة حرارة المكمن.

أما الغازات الصناعية وهي الغازات الناتجة أثناء عمليات تكرير ومعالجة البترول والمنتجات البترولية. وقد تتألف بالإضافة إلى الهيدروكربونات الأساسية (ميثان، إيثان، بروبان، بيوتان) من كميات متفاوتة من الهيدروجين الطليق وربما كبريتيد الهيدروجين H_2S بكميات قليلة، وتسمى أيضا بغازات المصافي أو الناتجة أثناء معالجة البترول في الحقول ذاتها. وتشمل على :

• غازات البترول المسيلة Liquefied petroleum gases (LPG) أو غازات المصافي المسيلة Liquefied refinery gases (LRG) كما يسمونها في الولايات المتحدة الأمريكية. وتتشكل أساسا من مزيج من الهيدروكربونات المشتملة على ثلاث ذرات كربون C_3 وأربع ذرات كربون C_4.

• غازات التكسير وهي غازات ناتجة من مواد هيدروكربونية سائلة أو غازية عن طريق التحول الحراري أو التحول الحراري الحفزي.

أما ما يهمنا هنا فهي الغازات المستعملة كمنتجات طاقوية كما جاء في العنوان.

هذه الفئة المكونة أساسا من الهيدروكربونات الغازية المشتملة على ذرات كربون من واحدة C_1 إلى أربع ذرات كربون C_4 وهي الميثان والايثان والبروبان والبيوتان.

غاز الميثان والإيثان، يستخدمان كوقود لأغراض طاقوية لتسخين الأفران في وحدات التصفية المختلفة أو في وحدات البيوتان البتروكيمياء لذا يطلق عليهما بوقود الغاز Fuel gas.

غاز البروبان وغاز البيوتان يعرفان بغاز البروبان التجـاري وغاز البيوتان التجاري. وتكون هذه المواد في حالة غازية تحت ظروف من الحرارة والضغط الطبيعيين وفي حالة سائلة عندما يكونان تحت ضغط مرتفع أوحرارة منخفضة.

غاز البروبان التجاري C_3 فهو خليط يتكون أساسا من % 90 من البروبان والبروبيلين، وأقل من % 5 من الإيثان والباقي من البوتانات والبوتينات. بالإضافة إلى استعمالاته كوقود للتلحيم، يستعمل أيضا كسائل للتبريد (نظام التبريد الثرمودناميكي) (Thermodynamic Refrigeration Cycle) إذ درجة غليانه عند الضغط الجوي الاعتيادي 41.7°C - .

ويجرى تسيـل غاز البروبان التجـاري عند درجـات الحرارة الاعتيـادية باستعمـال الضغط حـوالي 8.5 – 9.0 atm.

ويكون ضغط بخار البروبان بطريقة "ريد" عند 50 °C أي $RVP_{C_4}^{50}$ يتراوح بين 11.5 – 19.3 bar وعند درجة حرارة 37.8 °C يكون ضغط بخاره في المجال 8.3 – 14.4 bar.

أما البيوتان التجاري فهو مزيج يشمل أساسا على البيوتانات والبيوتينات وبنسبة ضعيفة أقل من % 19 حجما من البروبان والبروبين وكذلك البنتان لا يزيد كمياته على % 2 حجما وربما بعض مشتقاته غير المشبعة. يستعمل غاز البيوتان التجاري عادة في البيوت للتدفئة وبشكل واسع للطبخ.

ويمكن تسبيل البيوتان عند درجات الحرارة الاعتيادية باستعمال الضغط حوالي 2.1 atm. ضغط البخار بطريقة "ريد" للبيوتان عند 50 °C أي $RVP_{C_4}^{50}$ يساوي 6.9 bar.

كل هذه الغازات يتم تجهيزها تحت ضغط الاختبار 15 bar في قناني ذات سعة تصل إلى 13 kg بالنسبة للبيوتان التجاري و 35 kg بالنسبة للبروبان التجاري، وعند درجة الحرارة المحيطة.

أما غاز البترول المسال LPG (Liquefied Petroleum Gas) فهو مزيج من البروبان التجاري والبيوتان التجاري. تحدد نسبهما حسب موسم السنة ومجالات الاستعمال. ويباع تحت اسم بوبرو Bupro. ويستعمل حاليا و بكثرة كوقود للسيارات نظرا لسعره المنخفض وعدم تلوثه للبيئة.

وتعتبر مواصفات الغازات المسالة جد قاسية بحيث يحدد محتوى القطفات الأكثر تطايراً وكذلك الأكثر وزناً وذلك لما تحمله هذه الغازات من أخطار إذا لم يحسن استعمالها.

الجدول 1.7 يلخص المواصفات الخاصة بالضغط البخاري الأعلى لكل من البروبان التجاري والبوتان التجاري وغاز البترول المسال–وقود سيارات.

وقد حددت درجة الحرارة عند قياس ضغط البخار بـ 50 °C إذ تعتبر أعلى درجة حرارة التي يمكن عندها عرض قارورة غاز للشمس.

كذلك يعتبر تحديد العناصر الثقيلة في الغازات المسالة من المواصفات المهمة. ويتم هذا التحديد عن طريق تجربة تسمى اختبار التبخر. وهو عبارة عن تبخر الغاز المُسال في أنبوبة اختبار مفتوحة مع تسجيل انخفاض درجة الحرارة. وحدد الحد الأعلى لمتبقي التبخر للبيوتان التجاري عند درجة الحرارة 1 °C بأقل من % 5 من المتبقي السائل. أما في البروبان التجاري فإن المتبقي لا يمكن أن يتجاوز % 2 ، لذا فإن اختبار التبخر يسمح باستخدام الغاز المسال كلية بدون أي متبقي.

الجدول 1.7 المواصفات الخاصة بالضغط البخاري لكل من البروبان التجاري والبوتان التجاري

نوع الغاز	الضغط البخاري عند 37.8 °C (bar)	الضغط البخاري عند 50 °C (bar)
البروبان التجاري	14.4	19.3
البيوتان التجاري	-	6.9
غاز البترول المُسال- وقود سيارات	-	11.5

أما الكتلة الحجمية فإن المواصفات تحدد لها الحد الأدنى كما هو مبين في الجدول 2.7.

الجدول 2.7 الكتلة الحجمية لكل من البروبان التجاري والبيوتان التجاري

نوع الغاز	الكتلة الحجمية عند 15 °C (kg/l)	الكتلة الحجمية عند 50 °C (kg/l)
البروبان التجاري	≥ 0.520	≤ 0.443
البيوتان التجاري	≤ 0.559	≤ 0.513

هذه المواصفات، الهدف منها هو ضمان وجود طبقة غازية أو ما يسمى بالفضاء الغازي في القناني المملوءة بحيث أن هذه الأخيرة لا يمكن تعبئتها بالكامل. وبالفعل فإن الحجم الأقصى للتخزين من غاز البترول المسال والذي تشغله كتلة معينة يحدد بالكتلة الحجمية الصغرى عند 50 °C. لذلك فإن المواصفات توصي بأن يكون حجم الغاز المسال للتخزين أقل بـ 3 % من الحجم العادي الذي يمكن للقارورة أن تخزنه، وذلك للسماح للطور السائل بالتمدد الحر بحيث يبقى الضغط الموجود في القارورة، وفي كل الأحوال هو الضغط البخاري للمادة المخزونة. ويسمى هذا الحجم 3 % غير المشغول سماء غازي والذي لا يمكن للقارورة أن تكون معبأة بالمادة السائلة.

أما تحديد كمية الماء في الغاز المسال فيعتبر من أهم المواصفات وخاصة للبروبان التجاري، بحيث عندما يتمدد هذا الأخير بفعل التبخر فإن درجة حرارته تنخفض بسرعة، وفي حالة وجود قطرات من الماء عالقة في الغاز فإن هذه الأخيرة تتحول إلى ثلج مما يؤدي إلى انسداد الأنابيب والصمامات لذا يجب أن يكون الغاز المسال خاليا تماما من الماء. ويلخص الجدول 2.7 بعض خصائص البروبان التجاري والبيوتان التجاري.

والغاز المسال بصفة عامة، مادة شفافة عديمة اللون والرائحة خالية من الماء ومن مركبات الكبريت. ونظراً لخلو الغاز من أي رائحة وبالتالي لا يمكن الكشف عن تسرب محتمل من الأجهزة والأنابيب المستعملة، فإنه يضاف إليه قليل من مركبات الكبريتيد العضوية (المركبتنات) لإعطاء رائحة قوية مميزة بحيث تسمح بالكشف عن التسرب.

ويستخدم البروبان التجاري بكثرة كوقود في الصناعة نظرا لوجوده تحت ضغط عال، بينما يعتبر البيوتان أكثر ملاءمة للأغراض المنزلية لانخفاض الضغط اللازم لإسالته مما يقلل من أخطار استخدامه.

الجدول 3.7 الخواص الفيزيائية لكل من البروبان التجاري والبيوتان التجاري

الخصائص		البروبان	البيوتان
الكتلة الحجمية في الحالة السائلة عند 15.5°C	(kg/l)	≤ 0.520	≥ 0.559
الكتلة الحجمية في الحالة السائلة عند 50°C	(kg/l)	≤ 0.443	≤ 0.513
الوزن النوعي بالنسبة للهواء (هواء = 1)		1.58	2.05
درجة الغليان عند الضغط الجوي الاعتيادي	(°C)	41.7 -	6-
ضغط البخار بطريقة "ريد" عند 37.8°C	(bar)	14.4	
ضغط البخار بطريقة "ريد" عند 50°C	(bar)	19.3	6.9
نقطة التجمد	(°C)	189.9 -	135 -
درجة الحرارة الحرجة	(°C)	96.7	151.9
الضغط الحرج	(atm)	42	37.5
حرارة التبخر (عند درجة الغليان)	(cal/kg	102.8	91.7
القيمة الحرارية العليا	(kcal/kg)	11945	11778
القيمة الحرارية الدنيا	(kcal/kg)	11000	10900
الحد الأقصى للاشتعال	(% غاز في خليط هواء – غاز)	10	8.7
الحد الأدنى للاشتعال	(% غاز في خليط هواء – غاز)	2.2	1.9
الهواء النظري لاحتراق $1m^3$ غاز	(m^3)	23.8	30.4
درجة الاشتعال في الهواء	(°C)	535	525
درجة حرارة اللهب (أقصى حد)	(°C)	1975	1965
متبقي التبخر في 100 ml		0.05	0.05

2.7 الوقود بكل أنواعه

ويدخل ضمن هذه الفئة الأنواع التالية من الوقود :

1.2.7 • وقود للمحركات ذات الاحتراق الداخلي (الغازولين أو بنزين السيارات).

2.2.7 • بنزين الطائرات

3.2.7 • البدائل لوقود البنزين العادي

4.2.7 • وقود للمحركات النفاثة (الوقود النفاث أو الكيروسين النفاث).

5.2.7 • وقود للمحركات ذات الاشتعال الانضغاطي (وقود الديزل أو غازأويل).

6.2.7 • وقود للمحركات ذات الاحتراق الداخلي والسرعة البطيئة كمحركات الديزل البحرية أو المستخدم في منشآت مختلفة للتسخين كأفران التسخين والمراجل والغلايات، ويقصد بها زيوت الوقود أو الفيول أويل Fuels Oils.

1.2.7 الغازولين أو (بنزين) محركات السيارات Motor Spirit or Motor Gasoline

تحضر أنواع وقود البنزين التجارية عادة عن طريق مزج اثنين أو أكثر من مركبات يطلق عليها بالمركبات الأساسية أو الأولية للبنزين والتي تتمتع بعدد أوكتاني متباين وبنية كيميائية مختلفة. وهي عبارة عن قطفات سائلة تتكون من مركبات C_4 إلى C_{10}، مجال غليانها من 30 °C إلى 200 °C وتمثل أنواع البنزين التالية :

بنزين خفيف المستقطر المباشر	Straigh run gasoline
بنزين الإصلاح الوساطي	Catalytic reforming gasoline
بنزين التكسير الوساطي	Catalytic cracking gasoline
بنزين ناتج عن عمليات التفحم	Coking gasoline
بنزين ناتج عن عمليات تخفيض اللزوجة	Viscosité breaking gasoline
بنزين الألكلة	Alkylation gasoline
بنزين الأزمرة	Isomerisation gasoline
بنزين البلمرة	Polymerisation gasoline

وعلاوة على هذه الأنواع الأساسية للبنزين، يضاف إليها بعض الإضافات كالسائل الأثيلي (الإضافة لمقاومة الخبط) الذي يرفع العدد الأوكتاني للبنزين وكذلك بعض المواد المانعة للأكسدة لمنع تشكيل الأصماغ والمواد المضادة للتآكل وغيرها، وسنتطرق إليها فيما بعد بالتفصيل.

يوجد في السوق حاليا ثلاثة أنواع من البنزين التجاري : البنزين العادي والبنزين الممتاز والبنزين بدون رصاص.

وكل واحد من هذه الأنواع يتمتع بعدد أوكتاني مختلف عن الآخر، بحيث للبنزين الممتاز عدد أوكتاني أكبر من البنزين العادي مما يجعل الأول أحسن جودة وأفضل نوعية.

1.1.2.7 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لوقود بنزين السيارات

مما لا شك فيه أن سياقة السيارة والتمتع بها والحصول على أداء أمثل وكذلك الوثوقية بها أي إمكانية تشغيلها في كل الظروف المناخية ثم طول عمرها تعتمد كلها أساساً على تكنولوجية المحرك وبنيته، ولكن كذلك على ما يتمتع به البنزين من خصائص ومعايير الجودة للسير بهذه السيارة في أحسن الظروف، وهو ما يهمنا في دراستنا هذه. وعلاوة على العدد الأوكتاني الذي يمتاز به البنزين التجاري فإن لهذا الأخير خواص رئيسة فيزيائية وكيماوية يجب أن يتحلى بها وفقا للمواصفات المحلية أو الدولية، حتى يصبح مردود البنزين جيدا أثناء عملية تشغيل المحرك. ثم هناك خصائص لا تقل أهمية عن سابقاتها تتعلق بمشاكل التخزين والتوزيع، إلخ...سنتطرق إليها بالتفصيل في حينها.

فالخصائص الفيزيائية لها تأثير مباشر على تغذية المحرك بالوقود والإحتراق وخاصة عند استخدام المحرك في الظروف الصعبة؛ كبدء تشغيل المحرك و عمله في جو مناخي بارد أو جو مناخي حار. ومن الخصائص المهمة والتي لها علاقة مباشرة مع ما ذكر هي الكتلة الحجمية أو الكثافة، التطاير ممثلا في منحنى التقطير والضغط البخاري. هناك أيضا خصائص أخرى كاللزوجة وحرارة التبخر يمكن أن تتدخل في هذا المجال ولكن بصفة أقل.

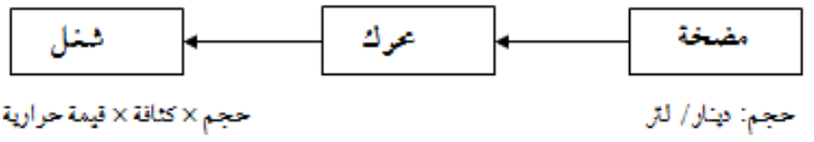
أما الخصائص الكيميائية فهي مرتبطة أساسا بالأرقام الأكتانية التي تسمح بالحصول على مردود أحسن للمحرك دون حدوث اشتعال غير طبيعي، وبالتالي تحديد مختلف أصناف وقود البنزين من عادي إلى ممتاز، وهذا لايتم إلا بمعرفة البنية الكيميائية للبنزين. ويمكن أن نقول وباختصار أن كل الأنشطة والتطورات حول الإجراءات والطرائق وتشكيل وقود البنزين التي تقوم بها مصافي التكرير منذ عشرات السينين كله تدور في فلك معيار العدد الأوكتاني.

أ- الخصائص الفيزيائية لوقود البنزين

1- الكثافة [1]

لا يمكن اعتبار الكثافة وحدها كمعيار لجودة البنزين. فهي تعتمد أساسا على منشأ البنزين وإجراءات إنتاجه، غير أنها تؤثر تأثيرا مباشرا في العمل الجيد للمحرك إذ تتحكم في الاستهلاك النوعي للبنزين. وفي الواقع فإن أي مكربن (مفحم) Carburator لأي سيارة يتكون من حوض للبنزين حيث يكون وصول البنزين إلى هذا الحوض منتظما بإبرة موضوعة على عوامة، كذلك توجد علاقة طردية بين قطر المنفث أو الفواهة Nozzle وكثافة البنزين المستهلك. وانطلاقا من هذا فإن مستوى البنزين مرتبط ارتباطا كليا بالكثافة، فإذا كانت كثافة البنزين ضعيفة فإن مستوى البنزين يعلو في الحوض وينتج عن ذلك تدفق البنزين بكثرة أي استهلاك أكثر وبالتالي احتراق سيئ وقدرة ضعيفة للمحرك. كذلك إذا كانت قيمة الكثافة مرتفعة جدا فإن الاستهلاك يكون ضعيفا وهذا ينجر عنه بطبيعة الحال ضعف في المزيج الشعول وبالتالي ضعف في قدرة المحرك، ولذلك تعاير العائمة Float عادة في المكربن لمجال واسع نسبياً تكون الكثافة في حدود ($0.725 < d < 0.770$) مما يتناسب والحد الأقصى للمواصفات المفروضة على البنزين في مجال الكثافة.

ومن ناحية أخرى فإنه وكما هو معروف يشترى البنزين من المحطة بالحجم (أي باللتر) كما هو موضح في الشكل 1.7 (35). وما يهم مستعمل السيارة في هذا الصدد هو القيمة الحرارية لوحدة الحجم، إذ يحول هذا الحجم إلى عمل.



الشكل 1.7 مسار عمل المحرك بالنسبة لمستعمل السيارة

وبحجم مساو، العمل المحول يكون أكبر بكثير كلما كانت الكثافة عالية أما القيمة الحرارية فإنها تبقى بشكل ملموس ثابتة لكل أنواع البنزين. إذن مستعمل السيارة يفضل استخدام البزين الأكثر كثافة الذي يتوافق مع المواصفات لأنه يعطيه أحسن القيمة الحرارية الدنيا حجما من جهة وأقل استهلاكا باللتر في 100 كيلومتر من جهة أخرى. وفي هذه الحالة إذا كان زيادة في الكثافة بنسبة 1 %، فإنه ينجر عنه نقص في الإستهلاك بـ 1 %. لذا فإن استعمال البنزين ذي الكثافة العالية (0.750 بدل 0.710) ينتج عنه نقص في الاستهلاك يصل إلى 6.3 % حسب نوعية السيارة وفصول السنة وأيضا زيادة في مجال العمل، وما قيل بالنسبة للسيارة يمكن أن ينطبق على الطائرة.

ومن جهة أخرى هناك تأثير مباشر من طرف الكثافة على نوعية الخليط بنزين- هواء. فإذا كان البنزين ذا كثافة عالية فإنه ينجر عنه خليط فقير مع توقعات حدوث عدم استقرار للمحرك أثناء التثغيل، أما إذا كان البنزين خفيفا فإنه ينجر عنه خليط أكثر غناءا. وبالتالي خلق تلوث هام عن طريق مواد غير محروقة. غير أن هذه المشاكل بدأت تزول أو على الأقل تنخفض بفعل وضع في علبة العادم ما يسمى بمحولات الأكسدة (39).

2- التطاير

[1] يقصد بالكثافة الوزن النوعي أو مايعرف حالياً الكتلة الحجمية.

يلعب **التطاير** في البنزين دورا جوهريا في أداء وعمل المحرك وسلامته. ولا يتحقق هذا إلا عن طريق توزيع منتظم لتبخر قطفات الوقود بين مختلف الأسطوانات بحيث يجب أن يتم احتراق البنزين في المحرك في فترة زمنية جد قليلة تقدر بحوالي 0.002 sec - 0.004. ولا يتم الاحتراق الكامل إلا إذا كان الوقود متبخرا تماما وممزوجا بالهواء بنسب معينة.

فوجود القطفات الخفيفة ضروري لسهولة بدء تشغيل المحرك وخاصة عند انخفاض درجات حرارة الجو. وفي نفس الوقت تساعد على بلوغ سرعة المحرك إلى مرحلة درجة الحرارة الضرورية لوصول المحرك إلى السرعة المطلوبة حتى يعمل بشكل جيد. غير أن هذه القطفات الخفيفة الزائدة فوق المحدد لها قد تساعد على انسداد بخاري للأنابيب المغذية للمكربن. كما أن وجود القطفات الثقيلة في البنزين الزائدة عن المواصفات المطلوبة قد يؤدي جراء عدم احتراق بقايا بعض المركبات القليلة التطاير الموجودة على جدران الأسطوانة بصورة تامة إلى حدوث ظاهرة تخفيف زيت التزييت مما ينجر عنه ترك الترسبات في المحرك وأخيراً تلف قميص أو بطانة الأسطوانات الشكل 1.7.

يعبر عن التطاير لوقود البنزين بمنحنى التقطير القياسي والضغط البخاري وأحيانا بالعلاقة V/L أي نسبة بخار/ سائل.

1.2- منحنى التقطير القياسي ASTM Distillation Curve

ويعتبر منحنى التقطير القياسي المؤشر الأساسي في معرفة مركبات البنزين والمرآة الحقيقية لتوزيع كميات المركبات المنخفضة والمتوسطة والمرتفعة الموجودة في البنزين. ويتم معرفة التركيب التفاصلي من خلال رسم منحنى تقطير البنزين كما سبق ذكره في الباب السادس الشكل 1.6. وباختصارمنحنى التقطير القياسي يكون نتيجة اختبار التقطير الفجائي (القياسي) لعينة تتكون من $100\ cm^3$ يجرى تقطيرها في المختبر حسب الطرق القياسية المعروفة ASTM D 86 و ISO 3405 حيث تسجل درجات حرارة بداية الغليان ونهايته وكذلك درجات حرارة النقاط النسب المقطرة (% 5، % 10، % 20 ، ...،% 90 ، % 95...) بحيث يتم تحديد:

• بداية درجة حرارة الغليان (IP) وهي درجة الحرارة المسجلة عند ظهور أول قطرة من المستقطر.

• درجة حرارة تبخر % 10 من البنزين تكون في مجال غليان من °C 50 إلى °C 70 وهو الحد الأعلى. وهو المجال الذي يعين مدى توفر القطفات الخفيفة في الوقود بحيث يعتبر وجودها بكمية يؤدي إلى تحسين عملية بدء تشغيل المحرك وخاصة في ظروف طقس بارد.

• درجة تبخر % 50 وقد حددت في مجال لا يزيد عن °C 140 ، وهذا لضمان قابلية التطاير للمقتطع الوسطى المكون للوقود وذلك من أجل الحصول على سرعة تسخين المحرك وبلوغ السرعة المطلوبة من جهة، ومن جهة أخرى جني أكبر قدر ممكن من قوة المحرك عند تحوله من نظام إلى آخر.

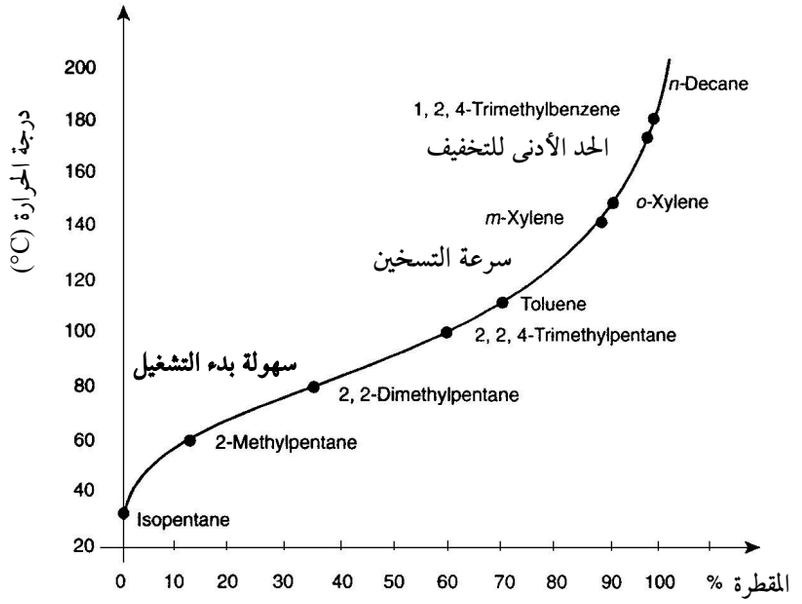
• تحديد درجة تبخر % 95 عند °C 195.

• وأخيراً تعيين درجة نهاية الغليان أو حوالي % 98 بـ °C 205 كحد أقصى.

بالإضافة إلى تحديد مواد متبقية لا تزيد عن % 3 أي التبخر الكامل تقريبا للوقود بما في ذلك الجزء الثقيل منه وهذا لضمان عدم حدوث ظاهرة تخفيف زيت التزييت .

الشكل 2.7 (39) يبين مثالا واضحا لمنحنى التقطير لقطفة بنزين مع الإشارة إلى درجات الحرارة لبعض المركبات

النموذجية، حيث نرى أن نقطة بداية الغليان تقترب من 35 °C، ونقطة نهاية الغليان حوالي 180 °C، ونقطة 50 % المقطرة أقل من 100 °C.



الشكل 2.7 منحنى التقطير لبنزين مع درجات الغليان لبعض المركبات النموذجية.

إذا كان وجود القطفات الثقيلة في البنزين ذا أهمية كبيرة بالنظر إلى القيمة الحرارية له فإن ضعف تبخرها وصعوبة احتراقها يؤديان بالعكس إلى تخلخل بارز في توزيع القطفات كما ونوعا بين الأسطوانات وإلى استهلاك مفرط في البنزين علاوة على تخفيف زيت التزييت كما ذكر سالفا حيث تمتزج بقايا هذه المركبات الثقيلة التي لم يكتمل احتراقها كليا مع زيت التزييت مما يخفض لزوجة هذا الأخير ويقلل من فعاليته وبذلك يصبح الاحتراق غير كامل ويتسبب في ترك ترسبات كربونية على الأسطوانة وعلى مولد الشرارة والقلنسوة، وقد يصل الأمر إلى تلف بطانة الأسطوانة ووقف عمل المحرك بالكامل.

هذا ويمكن أن نقول أن منحنى التقطير القياسيي مؤشر هام جدا بالنسبة لرجل المصفى، إذ من خلاله يمكن معرفة حسن سير وحدة التكرير بالإضافة إلى تقويم درجة التجزئة.

2.2- الضغط البخاري بطريقة "ريد" Reid vapor pressure

كما سبق ذكره فإن الضغط البخاري لمخلوط متعدد المركبات عند درجة حرارة معينة هو ذلك الضغط الذي يستقر عنده توازن سائل- بخار. وكلما كان السائل أكثر تطايراً كلما كان ضغطه البخاري قوياً. يلعب مقياس ضغط البخار بطريقة "ريد" نفس الدور تقريبا الذي يلعبه التقطير القياسيي ASTM. فإذا كانت مواصفات هذا الأخير تفرض وجود كمية من القطفات الخفيفة القابلة للتطاير كحد أدنى بالنسبة لـ % 10 المقطر من البنزين، فإن مقياس ضغط البخار لريد يقيس الحد الأقصى الذي لا يمكن تجاوزه بحيث يكون هذا الضغط في فصل الشتاء أكثر مما هو في فصل الصيف، وذلك لتسهيل بدء تشغيل المحرك وانطلاقه عند انخفاض درجة حرارة الجو. إلا أن ارتفاع نسبة القطفات الخفيفة في البنزين وبالتالي ارتفاع في ضغط البخار يؤدي حتما إلى خلق نوعين من العقبات :

الأولى ما يسمى بـ "الموقيات البخارية" أي تراكم غازات (Vapor lock) قد تتسبب في انغلاق الأنابيب المغذية. ويحدث ذلك صيفا وخاصة عند صعود السيارات في المرتفعات، ويرجع ذلك إلى نقص في تغذية المحرك بالبنزين السائل نتيجة تكون

هذه "الموقيات البخارية" للوقود المتبخر في الأنبوب الساخن وبذلك يصبح تدفق الوقود صعبا مما يخل في توازن سير المحرك ويدخل الغاز بدل السائل.

أما العقبة الثانية فهي تحدث عادة في جو رطب ومبلل أي في فصل الشتاء، وتتمثل في تشكيل الجليد حول الأجزاء المكونة للمكربن Carburator كالمنفث Nozzle وصمام فراشي Butterfly valve مما يؤدي بذلك إلى صعوبة تكوين المزيج الشعول (وقود – هواء) وبالتالي إلى صعوبة انطلاق المحرك مما ينتج عنه توقفات مفاجئة ومتكررة، وبالتالي إلى اضطراب عمل المحرك وصعوبة انطلاقه نتيجة تشكل فقاعات بخارية.

أما انخفاض ضغط البخار عن هذا المعين فهو يؤدي إلى صعوبة انطلاق عمل المحرك وذلك للنقص في القطفات الخفيفة كما أسلفنا سابقا.

لذلك حدد ضغط البخار بطريقة "ريد" بـ $800\ g/cm^2$ شتاء مقابل $650\ g/cm^2$ صيفا. هذا ويتم تحديد ضغط البخار للبنزين في المصافي عادة أثناء عملية تثبيت البنزين Gasoline stabilization process، وذلك بطرد المركبات الغازية منه C_1، C_2، C_3 بطريقة التقطير تحت الضغط، أما C_4 الذي يتميز في نفس الوقت بعدد أوكتاني مرتفع فإنه يجب مراقبته بعناية كبيرة إما بعملية ما يسمى إجراء تثبيت البنزين أي نزع البوتان الزائد من البنزين أو العكس بضخ كمية من مركب C_4 عند الحاجة. (أنظر إضافة البوتان في الباب الثالث) . أضف إلى هذا أن ارتفاع ضغط البخار قد يؤدي من جهة أخرى إلى زيادة في ضياع البنزين نتيجة التبخر أثناء عملية التوزيع وعند التخزين الذي هو أحد المصادر الأساسية لتلوث البيئة (15).

وكما ورد سالفا فإن الضغط البخاري بطريقة "ريد" (RVP) لا يمثل القيمة الحقيقية للضغط البخاري الحقيقي للبنزين حيث تشارك في هذه القيمة غازات ذائبة. الشكل 4.3 يسمح بالحصول على الضغط البخاري الحقيقي (TVP) لأي وقود ولمختلف درجات الحرارة شرط معرفة (RVP) والجزء الأولي من منحنى التقطير القياسي ASTM.

للعلم توجد طريقة جديدة تم إنشاؤها مؤخرا تسمى طريقة "غرابنير" Grabner methode إلا أنها لم تلق بعد رواجا واسعا. وتحمل الرقم ASTM D 5191 و NF M 07-079 و تعمل بطريقة آلية أي أوتوماتكيا. ولا تحتاج إلى حمام مائي تتطلب عينة بحجم $1\ cm^3$ بدل $150\ cm^3$ لـRVP. ويجري اختبارها لدرجات حرارة مختلفة.

ومهما كانت الطرق المستعملة لتحديد الضغط البخاري سواء بطريقة "ريد" أو "غرابنير" ، فإن أخذ العينة يجب أن يؤخذ وفق المقياس (ISO 3170) حتى نتحاشى فقد المركبات الخفيفة عن طريق التبخر.

3.2- نسبة البخار إلى السائل V/L

نسبة البخار إلى السائل V/L تعتبر كذلك من المعايير الخاصة بقابلية التطاير غير أنها لم تعرف رواجا في العالم عدا الولايات المتحدة الأمريكية واليابان حيث أصبحت موضوع اختبار قياسي (ASTM D 2533). تمثل نسبة البخار إلى السائل V/L عند درجة حرارة معينة وضغط معين لحجم البخار المكون من وحدة حجم السائل مأخوذ مبدئياً عند درجة الحرارة 0 °C. وفي هذه الحالة يعبر تطاير الوقود بمستويات درجات الحرارة التي من خلالها تكون نسبة البخار إلى السائل V/L تساوي بعض القيم الخاصة مثلا : V/L = 12، V/L = 20، V/L = 36 .

توجد صيغ ترابطية Correlations تجمع بين درجات الحرارة المتناسبة مع نسبة التبخر وخصائص التطاير السالف الذكر

(ضغط البخار "ريد"، منحنى التقطير ASTM) والتي من خلالها نجد تقريبا القيم المذكورة سابقا (39).

وتكتب العلاقات الترابطية لهذه القيم كالتالي:

$$T_{(V/L)\,12} = 88.5 - 0.19\,E70 - 42.5\,RVP$$

$$T_{(V/L)20} = 90.6 - 0.25\,E70 - 39.2\,RVP$$

$$T_{(V/L)36} = 94.7 - 0.36\,E70 - 32.6\,RVP$$

حيث: $T_{(V/L)x}$ - تشير درجة الحرارة (°C) والتي من خلالها V/L = x؛

E70 – النسبة المؤوية للتقطير عند 70 °C ؛

RVP– الضغط البخاري بطريقة "ريد" بالـ bar.

4.2- دليل تطاير الوقود Fuel Volatility Index (FVI)

مقدار يعبر به عن الدور الذي يلعبه الوقود في المحرك في حالته الساخنة. ويمثل العلاقة بين الضغط البخاري "ريد" RVP بالـ mbar و النسبة المؤوية حجما E70 عند 70 °C حسب الصيغة التالية:

$$FVI = RVP + 7\,E70$$

وحسب اختبارات أجريت على بعض السيارات ووفق التعريف المذكور تبين أن هذا الدليل يعبر بصفة مرضية عن الدور الذي يلعبه وقود البنزين في سلوك المحرك عندما يكون هذا الأخير ساخنا (51).

وتشترط المواصفات أن تكون قيمته في حدود 900 ، 1000 و 1150 حسب فصول السنة صيفاً، ربيعاً، خريفاً وشتاءً على التوالي. صانعوا السيارات يتشددون أكثر بحيث يشترطون أن FVI لا يتعدى 850 في فصل الصيف.

ب- الخصائص الكيميائية لوقود البنزين (17)

أ/ – العدد الأوكتاني أو درجة منع الخبط Antiknock value or rating

إذا كانت قابلية التطاير للبنزين من الخواص المهمة التي يهتم بها كثيرا مستعملو السيارات بحيث تضمن اشتعالا منتظما وبالتالي جودة عمل المحرك وسلامته، فإن العدد الأوكتاني للبنزين لا يقل أهمية بل يعتبر الأهم بالنسبة لصانعي السيارات. فهو الذي يحدد مردود المحرك وبالتالي أدائه الجيد كما سبق ذكره. وإذا كنا نشاهد حاليا تطورات مثيرة في صناعة محرك السيارات فهذه مرتبطة ارتباطا وثيقا بهذا العدد والمعروف أيضا بالدليل الأوكتاني. وكما سبق ذكره فإن مردود المحرك R يزداد بازدياد نسبة الإنضغاط ε. إلى أنه في حالة تجاوز هذه النسبة قيمة معينة يلاحظ نقص في المردود. وتختلف هذه القيمة حسب منشأ البنزين وتطايره. ومن الواضح أن الاتجاه الطبيعي لصانعي محركات السيارات ومنذ سنوات عديدة هو في رفع هذه النسبة مع ضبط وتعديل بارامترات المحرك، مثل تقدم الشرارة، مما يؤدي إلى تجنب الخبط في كل مناطق الاحتراق والزيادة في مردود المحرك وقوته.

وإذا كانت قوة المحرك تكمن في الاحتفاظ بها عن طريق التطور التكنولوجي (سعة الأسطوانة أو السعة الشوطية أو الحجم المكتسح، نسبة نقل الحركة) ، فإن المردود يبقى دائما تابعا للعدد الأوكتاني.

فعلى سبيل المثال إذا كان الفارق في العدد الأوكتاني (RON أو MON) بين بنزين عادي وبنزين ممتاز بستة نقاط معنى

هذا أنه يسمح بزيادة نقطة واحدة في نسبة الانضغاط مثلا المرور من 9 إلى 10، وهذا ما يجعل مردود المحرك يزيد بحوالي % 6 بحساب بسيط نحصل على كل نقطة تزداد في العدد الأوكتاني ربح في المردود بـ % 1. هذا التوضيح يؤدي بنا إلى مفهوم يقترب مما سبق ذكره وهو ما يسمى ببارامتر كفاية المركبة Car Efficiency Parameter (CEP) هو يدل على أن نسبة الانضغاط المتوافقة مع البنزين المستعمل في محرك ما، تمثل التغيير المحدث في الاستهلاك وزنا ويكون هذا بطبيعة الحال نتيجة تغيير نقطة واحدة في العدد الأوكتاني؛ وعلى هذا فـ CEP في المثال السابق يساوي واحد. والحقيقة أن هذه القيمة هي بالذات التي يعمل عليها صانعوا السيارات في تقديراتهم التقنية- الاقتصادية. والآن إذا افترضنا أن صانعي السيارات قاموا بالتغيير في المحرك ولكن هذه المرة ليس بالتصرف في نسبة الانضغاط وإنما في تقدم الشرارة فإن التحليلات السابقة تبقى مقبولة من حيث النوع، ولكن تؤدي إلى CEP ضعيف جدا ويكون بين (1 – 0.5). وانطلاقا من هذا فإن رفع العدد الأوكتاني للوقود يمثل دائما عامل تحسين للمردود، وبالتالي انخفاض جيد للاستهلاك في الوقود. هذه الحقيقة جعلت رجال التكرير يبحثون عن أحسن الإجراءات الممكن استعمالها في عمليات التكرير للحصول على وقود ذي عدد أوكتاني مرتفع (39).

إذن فالعدد الأوكتاني هو مقدار يميز نوعية الاحتراق للبنزين ومدى مقاومة هذا الأخير للخبط والظروف المثلى

لاستخدامه. أي بنزين يجب أن يحترق بشكل منسجم ودون خبط. هذا الخبط الذي يتوقف أساسا على الطبيعة الكيماوية للبنزين. فالهيدروكربونات البرافينية العادية تتميز بخبط قوي وتكون البيروكسيدات بسهولة، الهيدروكربونات البرافينية المتفرعة والهيدروكربونات الآروماتية شديدة المقاومة للخبط ولا تكون البيروكسيدات إلا عند درجات انضغاط عالية.

لذلك فالبنزين المثالي يجب أن يحتوي على الإيزوبرافينات والأوليفينات في قطفاته الخفيفة، الهيدروكربونات الآروماتية في الجزء الثقيل منه، أما النافثينات فتشغل الجزء الوسطي.

ب/ – دور الإضافات (ألكيلات الرصاص) في تحسين العدد الأوكتاني تاريخيا

موضوع الإضافات وخاصة ألكيلات الرصاص أثار اهتمام الباحثين في بداية الأمر حول دورها في رفع العدد الأوكتاني وبالتالي تحسين جودة وقود البنزين. أما في الوقت الحالي فقد أصبح مصدر قلق وخوف بسبب السموم التي ينفثها في الجو عن طريق علبة العادم. ومع ذلك أعتقد أنه يجب دراسته في هذا المقام أولا للتاريخ وثانيا للدور الهام الذي قام به في القرن الماضي.

يوجد عدد لا بأس من المركبات العضوية المعدنية تم تجريبها لرفع العدد الأوكتاني أي لزيادة المناعة ضد الفرقعة، ومن هذه المواد التي شاع استعمالها بسرعة كإضافات لوقود البنزين هي:

رابع إثيل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$ أو Tetraethyl lead (TEL) سائل درجة حرارة غليانه 200 °C.

رابع مثيل الرصاص $Pb(CH_3)_4$ أو Tetramethyl lead (TME) سائل درجة حرارة غليانه 110 °C.

أو خليط الاثنين معا. وللاختصار يدعى كل واحد منهما بالسائل الإيثيلي Ethyl fluid نسبة إلى اسم الشركة التي تمتاز باحتكار هذه المادة. وقد كان أول من استعمل المركب الجديد $Pb(C_2H_5)_4$ هو سلاح الجو الأميركي.

لقد تم إدماج هذه المركبات في وقود السيارات في القرن الماضي وبالتحديد سنة 1920 حيث كان يمثل آنذاك الطريقة السهلة والاقتصادية للوصول إلى أعداد أوكتانية عالية. إلا أنه ومنذ ظهور اللوائح الخاصة بالمحافظة على البيئة بدأ استعمالها

ينقص في كثير من الدول بشكل مثير وذلك بدءا من سنة 1970. هذا التحرك من سنة لأخرى في إصدار اللوائح تلو اللوائح بقي مستمرا إلى أن وصل الأمر في بداية سنة 2000 إلى إلغاء استخدام مركبات الرصاص كلية في وقود البنزين.

ما يجدر التذكير به في هذا الصدد هو أن عملية البحث عن مواد إضافية تعمل على تخفيض الخبط في البنزين بدأت مع ثلاثة مهندسين من شركة جينرال موتورس General Motors وهم توماس بويد، توماس ميدغلي وتشارل كيتارينغ Thomas Boyd ,Thomas Midgley, Charles Kettering. وبعد أن قاموا بعدة تجارب حول استخدام اليود و الأنيلين ثم مركبات فلزية عضوية، لاحظوا في الأخير أن رابع إثيل الرصاص ذات الصيغة $Pb\ (C_2H_5)_4$ Tetraethyl lead (TEL) يتمتع بخواص جد معتبرة في خفض الخبط في المحرك. وبدءا من 1922 قامت القوات الجوية الأمريكية في استخدام هذا المركب المضاف. إلا أنه لوحظ في ذات الوقت وجود ترسبات على الصمامات والشمعات. ثم ظهرت من نفس العائلة مركبات كرابع مثيل الرصاص ذات الصيغة التالية $Pb\ (CH_3)_4$ Tetramethyl lead (TML) أو مزيج من هذين المركبين (TEL) و (TML) أو مركبات تضم مجموعات مثيل CH_3 و إثيل C_2H_5 : $Pb\ (C_2H_5)_2(CH_3)_2$، $Pb\ (C_2H_5)_3\ CH_3$، $Pb\ (C_2H_5)$ $(CH_3)_3$. الجدول 4.7 يبين بعض خصائص المقارنة بين المركبين TEL و TML.

غير أنه لوحظ في ذات الوقت عند إدخال هذه المركبات في البنزين وجود ترسبات بكمية لا بأس بها في غرف الاحتراق، المكابس، الصمامات، الشمعات وغيرها، وفي علب وأنابيب انفلات الغازات نتيجة تشكيل أكسيد الرصاص. ولمنع حدوث مثل هذه المشاكل يضاف إلى هذه المواد موانع أو مواد للسحب تسمى مواد الكسح أو التنقية "Scavengers" (39). وهي عبارة عن إيثان ثنائي البروم $(C_2H_4Br_2)$ وإيثان ثنائي الكلور $(C_2H_4Cl_2)$ التي تحول مشتقات الرصاص إلى بروميد وكلوريد الرصاص.

وتأتي عملية التنظيف أو الكسح عندما تتفكك أثناء الاحتراق ألكيلات الرصاص، فيتحد الرصاص مع أكسجين الهواء مشكلا أكسيد الرصاص (PbO). وحتى لا يزداد أكسيد الرصاص بمرور الزمن في غرفةالاحتراق تخلط ألكيلات الرصاص مع مواد الكسح وهي إيثان ثنائي البروم $(C_2H_4Br_2)$ وإيثان ثنائي الكلور $(C_2H_4Cl_2)$. هذه المواد تتفكك هي الأخرى بسهولة في غرفة الاحتراق إلى هالوجين البروم (Br_2) و هالوجين الكلور (Cl_2) أو أحماض كحمض البروم هيدريك (HBr) وحمض الكلورهيدريك (HCl)، والتي هي بدورها تتفاعل مع PbO لتؤدي في الأخير إلى تكوين مركبات ملحية وحسب المعادلات التالية:

$$2\ PbO\ +\ 2\ X_2 \rightleftharpoons 2\ Pb\ X_2\ +\ O_2$$

$$PbO\ +2\ HX \rightleftharpoons PbX_2\ +\ H_2O$$

تجدر الإشارة هنا أن مواد الكسح لا تمثل فقط جوانب إيجابية ولكن لها أيضا جوانب سلبية، من ذلك أنها تشارك في نفس الوقت عن طريق التآكل في بلي منظومة غازات العادم. أما البروم والكلور وبمعزل عن الرصاص فهما يشاركان في تسمم الحفاز. ولذلك هناك بعض الدول في أوروبا مثل ألمانيا تتحفظ كثيرا على استمال مواد الكسح لما فيهم من خطر وهو خلق ما يسمى بالديؤوكسين Dioxine. ثم من ناحية أخرى إذا كانت نسبة ألكيلات الرصاص المضافة لا تتعدى 0.15 g/l ، فإن اللجوء إلى مواد الكسح يصبح غير ضروري. وكما أن الأمر الآن تعدى إلى إنتاج بنزين خال من الرصاص فهذا يعني أن البروم والكلور لا وجود لهما في بنزين الوقود.

الجدول 4.7 الخواص الكيميائية والفيزيائية لكل من TEL و TML(39)

الخواص		رابع إثيل الرصاص TEL	رابع مثيل الرصاص TML
الصيغة الكماوية		$Pb(C_2H_5)_4$	$Pb(CH_3)_4$
التركيب بالمائة وزنا %			
محتوى الرصاص		64.06	77.51
هالوجينات الإيثيلين		36.7	36.7
إضافات (مثبتات، أصباغ... إلخ)		1.8	12.5
الخواص			
درجة الغليان	(°C)	198.9	110.0
الكثافة	(kg/litre) d_4^{20}	1.650	1.995
ضغط البخار	عند 15 °C (mbar)	0.22	23.3
ضغط البخار	عند 50 °C (mbar)	2.80	133. 0
نقطة التجمد	(°C)	-130.2	-30.3
معامل الانكسار	n_D^{20}	1.520	1.512
الوزن الجزيئي	(g/mol)	323.5	267.4
المحتوى المعدني في كل ml	(g من Pb)	1.057	1.546

وكما ذكر آنفا فإن إضافة هذه المركبات في بنزين ينتج عنه زيادة في العدد الأوكتاني. فمثلا إذا كان لبنزين له RON قريب من 92 فإن الزيادة تكون في حدود 2 - 3 نقاط لكمية 0.15 g Pb / l ومن 5 – 6 نقاط لكمية 0.4 g Pb / l. وفي حالة رفع النسبة، فإن تأثير المواد المضافة يميل إلى الإشباع، أي أن أولى الإضافات هي الأكثر فعالية. لذلك يعبر عادة عن فعالية ألكيلات الرصاص بعبارة "التأثرية" أي تأثرية البنزين للرصاص Susceptibility of Gazoline to Tetraethyl lead. فهي تقيس مدى ارتفاع العدد الأوكتاني للبنزين عند إضافة رابع إيثيل الرصاص. إلا أن هذه الزيادة في العدد الأوكتاني شديدة الحساسية خاصة إذا ما أضيفت نسب معينة. ويعني هذا أن الإضافات الأولية من هذه المادة هي أكثر فعالية أما عدا ذلك فلا تأثير يذكر، أي أن تأثير السائل الإيثيلي غير متساو في رفع العدد الأوكتاني للهيدروكربونات. ومن جهة أخرى تتوقف هذه التأثرية حسب التركيب الكيميائي للبنزين ومحتوى الكبريت الموجود به. فبالنسبة للتركيب الكيميائي فإن إدماج المركب الرصاصي بنسبة 0.6 g/litre لقطفة آتية من التقطير المباشر لنفط خام ولها RON قريب من 70 أي أنها تتشكل أساسا من البرافينات تسمح برفع العدد الأوكتاني بأكثر من 10 نقاط.

أما وجود الكبريت في قطفات أساسية للبنزين فهو يعمل على إضعاف حساسية هذه القطفات تجاه الرصاص. إلا أن آلية هذه الظاهرة غير معروفة بالتدقيق، ولكن مستوى انخفاضها يعتمد في آن واحد على نسبة الرصاص المضاف وطبيعة المواد الكبريتية الموجودة في القطافة (ثنائي كبريتيدات ، تيوفين ...) . ولهذا وجود 1000 ppm من هذه المركبات تجعل العدد الأوكتاني ينقص بنقطة واحدة إذا ما أضفنا إلى البنزين 0.15 g Pb /litre، فهذا يساوي نقص في فعالية الرصاص بحوالي الثلث.

ج/ – ألكيلات الرصاص وعلاقتها مع البيئة

لقد نشطت عملية إضافة ألكيلات الرصاص بنوعيها رابع إثيل الرصاص TetraEthyl Lead (TEL) ورابع مثيل الرصاص Tetra Methyl Lead (TML) على مدى نصف قرن من الزمن كمادة رئيسية بلا منازع لرفع العدد الأوكتاني، وذلك لتأمين الوقود المناسب تماشيا مع تطور تكنولوجية محركات الاحتراق الداخلي ذات الاشتعال الموجه. إلا أن هذه الإضافات من الرصاص أصبحت مصدر قلق وخوف على تلوث البيئة وإلحاق الضرر بصحة الإنسان بشكل أو بأخر بعد أن كانت نعمة وراحة على صانعي السيارات. ولكن في الوقت الحالي يمكن أن نقول أن انبعاث ملوثات الرصاص (بكسر الواو) بات في تراجع محسوس تقريبا في كل أقطار العالم، حيث بدأ إنتاج البنزين الخالي من الرصاص ينمو ويزداد بشكل مثير.

إلى جانب مركبات الرصاص هناك مركبات الكبريت اللتي تعمل أيضا على تلوث الجو. وينتمي إلى هذه المركبات أنهيدريد كبريتي SO_2 وأنهيدريد الكبريتيك SO_3 وهي في الحقيقة عبارة عن شوائب يحصل عليها عندما يتحول مجموع الكبريت الموجود في الوقود كان بنزينا أو زيت غاز كليا أثناء عملية الاحتراق إلى أنهيدريد كبريتي أي ثاني أكسيد الكبريت

SO_2 الذي يتأكسد بماء الأكسيجين إلى أنهيدريد الكبريتيك SO_3 معطيا بذلك حامض الكبريتيك H_2SO_4 أثناء مروره على سطح وسيط التأكسد في علبة العادم. يعتمد مستوى التلوث الكبريتيك على محتوى الكبريت الموجود في الوقود. من ذلك أن الوقود التقليدي الذي يحتوي على % 0.05 وزنا أي (500 ppm) من الكبريت يكون محتوى ثاني أكسيد الكبريت SO_2 في غازات العادم حوالي 35 ppm.

د/ – المواد الملوثة المنبعثة عن طريق علبة العادم (بكسر الواو)

نقصد هنا بالمواد الملوثة حصرا على المواد المنبعثة عن طريق علبة العادم من السيارات والعربات المنفعية والتي تشكل الخطر الأكبر والأساس في تلوث البيئة أو المحيط. غير أن هذا التلوث لا يتكون فقط نتيجة انبعاث بعض الغازات السامة من علبة العادم الموجود عند كل سيارة، ولكن بالإضافة إلى هذا، هناك مواد أخرى تشارك بشكل أو بآخر في التلوث العام للبيئة. هذه المواد عبارة عن مفقودات هيدروكربونية تتعلق بشكل خاص **بوقود** البنزين عن سائر بقية الوقود وتسمى بمفقودات التبخر أي مواد هيدروكربونية تضيع عن طريق التبخر Evaporation losses.

للملاحظة لا يوجد تقريبا فقد بالنسبة لبقية الوقود، مثلا تعتبر نسبة تبخر وقود زيت الغاز قليلة جدا لا بل لا شيء أثناء التعامل معه وذلك نظرا لضعف ضغطه البخاري (حوالي 1 mbar عند درجة الحرارة المحيط). تتشكل هذه المفقودات لوقود البنزين عند مختلف مراحل التوزيع في مواقع مختلفة بدءا من المصفى إلى تشغيل المحرك من ذلك عند تشحينه أو تفريغه من وإلى الصهريج، نقله برا، بحرا أو نهرا أو عن طريق السكك الحديدية، تعبئته في خزان السيارة...إلخ. كما أن زيادت هذه المفقودات أو نقصانها يخضع للأحوال الجوية وتختلف باختلاف المناطق. فهي موجودة تقريبا بصفة دائمة في المناطق الاستوائية، بينما تظهر صيفا فقط في مناطق ذات المناخ المعتدل.

وقد صدرت عدة تعليمات منها تعليمة سنة 1994 تحمل اسم المرحلة الأولى "Stage one" وتخص الفقد قبل وصول البنزين إلى خزان السيارة والتي بموجبها يتم ضبط تدابير تسمح باسترجاع أبخرة هذه الهيدروكربونات الممكن انفلاتها أثناء عمليات النقل والشحن وغير ذلك (52). وقد تم وضع أجهزة خاصة لهذا الشأن في بعض دول العالم كالولايات المتحدة الأمريكية واليابان وأوروبا بحيث يسمح في هذه الأخيرة باسترجاع حوالي 000 700 طن/ سنويا من الهيدروكربونات.

ثم تلتها التعليمة الثانية وتخص هذه المرة الفقد عند محطات التوزيع وسميت بالمرحلة الثانية "Stage two". وقد تبنتها

معظم دول أوروبا وبدؤوا في تجهيز محطات توزيع البنزين لصيد هذه الهيدروكربونات وإرجاعها إلى خزان التخزين الموجود في المحطة. وقد تمكن من استرجاع حوالي 000 200 طن/ سنويا.

أما في الولايات المتحدة الأمريكية فقد صدرت سنة 1994 لائحة من طرف الوكالة الأمريكية لحماية البيئة Environmental Protection Agency (EPA) تفرض على كل عمليات التموين للسيارات استرجاع أبخرة الهيدروكربونات عن طريق حاجز يوضع مباشرة قرب خزان الوقود يعمل على صيد الأبخرة المحتمل انفلاتها عند تعبئة السيارة بالوقود (50).

هناك ثلاثة أنواع من المواد الملوثة:

1- النوع الأول ويقصد به أول أكسيد الكربون CO، الهيدروكربونات غير المحترقة HC، أكاسيد الأزوت NO_x والجسيمات الصلبة. وتسمى بالملوثات التقليدية وكل واحد منها إذا استثنينا أول أكسيد الكربون، يحتوي على مجموعة من العناصر شبه معقدة. وقد صدرت في شأنها لوائح وبدء في تطبيقها سنة 1970.

2- النوع الثاني من هذه المواد ينتمي إلى بعض المركبات الفردية كالبنزول والفورم ألديهيد أو مركبات مجتمعة في مجموعات كالهيدروكربونات الأروماتية متعددة النوى Polynucleair Hydrocarbons Aromatics (PHA). قد أطلق على هذه المواد اسم الملوثات النوعية و بدء الاهتمام بها سنة 1990.

3- أما النوع الثالث فهو يتعلق بمواد خاصة كالأندريد الكبريتي SO_2 ومركبات الرصاص والذين يشاركون في التلوث بشكل أو بآخر.

هـ/ - المعالجة الأولية لأزمة التلوث

لندرس فقط النوع الأول من هذه المواد الملوثة وأترك القارئ الكريم دراسة بقية المواد الملوثة في كتب متخصصة.

بدأت معالجة أزمة التلوث في بداية الأمر بالحد من المواد السامة مثل أول أكسيد الكربون CO، أكاسيد الآزوت NO_x والهيدروكربونات غير المحترقة HC عن طريق ضبط أداء المحرك ومراجعة أجهزته المختلفة. وكانت هذه الإجراءات أقل ما يقال عنها أنها كافية في زمانها إلى حد ما. ولطالما أن الرصاص بقي موجودا في الوقود كمادة مضافة للزيادة في العدد الأوكتاني ولا يمكن التخلي عنه، وبالرغم من إضافة بعض المواد المانعة أو ما يسمى بمواد للسحب أو مواد الكسح أو التنقية "Scavengers" (39) كما سبق الإشارة إليها، فقد أصبحت هذه الإجراءات غير كافية وغير حاسمة لتقي البيئة من شر التلوث. وفي هذا الصدد لجأت شركات صناعة السيارات بالتعاون مع مختبرات للبحث في كل من الولايات المتحدة الأمريكية ودول أوروبا الغربية إلى القيام بمعالجة إضافية تهدف إلى التحكم والسيطرة على الغازات الناتجة عن الاحتراق قبل إفلاتها من علبة العادم إلى الهواء الجوى عن طريق إدخالها في ما يسمى محولات الأكسدة الحفازة Converters Catalytic Oxidation التي أصبحت تعرف فيما بعد بمحولات الأكسدة الحفازة ثلاثية المفعول Three-Way Catalytic Converter حيث تعالج في آن واحد المركبات الثلاثة وهي CO، HC و NO_x إذ تعمل على أكسدة كل من CO وHC لتحولها إلى CO_2 و H_2O و اختزال أكاسيد الأزوت NO_x وتحويلها إلى N_2 و H_2O، (الصورة) . وقد تبين فيما بعد أن الرصاص المضاف إلى البنزين يتراكم على سطح المادة الحفازة مؤديا في الأخير ليس فقط إلى إبطال مفعولها بل أكثر من هذا إلى تسمم الوسيط الحفاز.

إن إدخال هذه التقنيات الجديدة سواء كان بالحصول على الاحتراق الأمثل في المحرك أو بوضع نظام محولات الأكسدة

الحفازة سمحت بالتخفيض الهائل للمواد السامة المنفوثة من غازات العادم حيث وصل التخفيض إلى حدود % 90 من هذه المواد مما جعل دول كثيرة كالولايات المتحدة الأمريكية ودول أوروبا الغربية تعمم هذا الإجراء على سياراتها. إلى أن هذه العملية لم يرتح لها مستعملو السيارات بسبب كلفتها العالية ومقلقة حيث يجب من حين لآخر تجديد أو استرجاع Regeneration هذه المحولات المسممة.

لذلك وللحفاظ على هذه المحولات والإستمرارية في الآداء الجيد للوسيط الحفاز، صدر القرار القاضي بالعمل على التقليل مبدئيا من كمية الرصاص شيئا فشيئا حتى أواخر التسعينات ومن ثم تحريمه كليا بدءا من عام 2000 من إضافته إلى وقود البنزين ليفسح المجال للبدء في إنتاج الوقود البنزيني الخالي من الرصاص.

Pot catalytique à support métallique.
(Photothèque IFP)

الصورة: علبة محولات الأكسدة الحفازة

وفي هذا الإطار بدأت الدول الغربية في إصدار اللوائح الضرورية والتشريعات الخاصة للتخلص تدريجيا منه والوصول إلى إنتاج وقود خال من الرصاص أو كما يسمونه حاليا **بنزين بدون رصاص**.

و- البنزين الخالي من الرصاص Unleaded gasoline

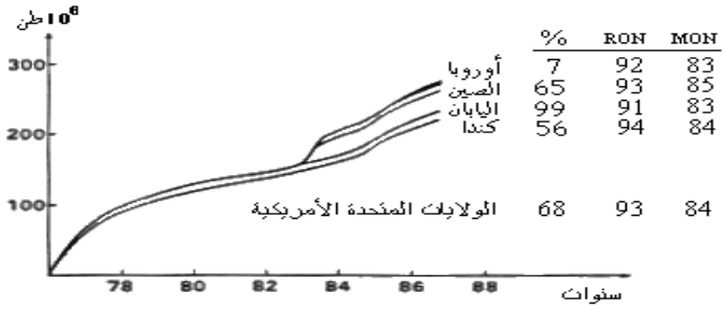
إن ظهور تلوث البيئة بكثرة في المدن ذات الكثافة السكانية العالية الناجم عن الارتفاع المذهل في عدد السيارات وما تطلقه هذه الأخيرة في الهواء من علبة العادم من غازات سامة، جعل المسؤولون في الولايات المتحدة الأمريكية ودول غرب أوروبا واليابان والبرازيل وغيرها، يتخذون إجراءات صارمة الهدف منها الحفاظ على الطبيعة من التلوث، ووضعت لهذا الغرض أموالا طائلة وطورت أحدث التكنولوجيات. لذا أصبح لزاما وضروريا البحث عن وسائل و طرق أخرى أكثر نجاعة في المحافظة على البيئة، وهذا لا يتم إلاّ عن طريق إنتاج وقود مناسب وخال تماما من مركبات الرصاص ويحافظ في آن واحد على عدد أوكتانه والذي أصبح يعرف بالوقود النظيف.تجدر الإشارة هنا أن هذا الموضوع شغل في بداية التسعينات العديد من البحوث والمقالات تمت بالتعاون مع شركات بترولية وصانعي السيارات وباحثين في مخابر متخصصة في هذا المجال.

وفعلا فقد شهد عقد الثمانينات من القرن الماضي اتخاذ إجراءات ضرورية ولازمة للتخلي تدريجيا عن البنزين التقليدي الحاوي على مركبات الرصاص، حيث قامت الدول الصناعية بوضع جدول زمني إلى غاية سنة 2000 يحدد فيه كمية الرصاص المحتواة، والشروع في إنتاج بنزين خال من الرصاص.

وانطلاقا من هذا بدأت شركات تكرير النفط العمل على إنتاج بنزين ذي العدد الأكتاني العالي من جهة، وخال من مركبات الرصاص من جهة ثانية، واعتمدوا في ذلك على طريقتين:

الأولى: إيجاد تركيبات مناسبة ومدروسة لإعادة صياغة البنزين وخلق ما يسمى حوض البنزين التجاري Pool gasoline، وهو ما تقوم به الولايات المتحدة الأمريكية حيث يحاول رجال المصافي تغيير تركيبة البنزين وليس البحث عن الزيادة في العدد الأوكتانى وذلك حرصا منهم على محافظة البيئة.

الثانية: وتعتبر مكملة للأولى وتعتمد على البحث على مركبات بديلة لمركبات الرصاص تضاف إلى هذا البنزين للمحافظة على العدد الأوكتاني الذي فقده خلال إزالة الرصاص، وهي مركبات كيميائية من فصيل الهيدروكربونات التي تحتوي على الأوكسجين مثل الكحول Alcohol والأثيرات Ethers لخلطها مع البنزين. ونظرا لتمتع هذه المواد بالعدد الأوكتاني المرتفع فإن مزجها يؤدي لزيادة العدد الأوكتاني للوقود. وهو ما نراه في أوروبا إذ أصبح شغلهم الشاغل يكمن في زيادة العدد الأوكتاني.



	%	RON	MON
أوروبا	7	92	83
الصين	65	93	85
اليابان	99	91	83
كندا	56	94	84
الولايات المتحدة الأمريكية	68	93	84

الشكل 3.7 بنزين خالي من الرصاص (تطور الإنتاج العالمي).

وقد شرع في الثمانينات في إنتاج بنزين ممزوج بمركبات الأوكسجين بدل الرصاص، ونال رواجا واسعا في كثير من الدول. إذ في سنة 1990 أنتجت الولايات المتحدة الأمريكية ما يقارب % 100 من بنزينها الخالي من الرصاص، وفي سنة 1993 أصبح يمثل البنزين بدون رصاص في دول أوروبا الغربية بنسبة % 59 من ضروب البنزين التجاري (40) .

هذا وبالرغم من أن نوعية البنزين أورو ممتاز (EuroSuper (RON 95 ; MON 85 تعتبر مرضية، فإن بعض دول أوروبا الغربية وخاصة فرنسا ينتجون ويوزعون بنزينا ممتازا جدا يعرف باسم (Super 98) ذات عدد أوكتاني عال جدا (RON 98 ; MON 88).

أما في الولايات المتحدة الأمريكية فقد بدء في إنتاج بنزين بدون رصاص % 100 سنة 1990 تماشيا مع قرار الوكالة الأمريكية للمحافظة على البيئة Environment Protection Agency (EPA).

وإذا كانت بداية استخدام البنزين الخالي من الرصاص قد جرت بشكل محتشم وبطئ بحيث كانت حصة دول أوروبا الغربية سنة 1987 من البنزين بدون رصاص ضعيفة جدا لا تتعدى % 7 مقارنة مع حصة الولايات المتحدة الأمريكية % 68، اليابان % 99، كندا % 56 والصين % 65، كما هو واضح في الشكل 3.7، فقد كان منتظرا نمو كبير في إنتاج

البنزين الخالي من الرصاص وخاصة في أوروبا (53). الجدول 5.7 يبين على سبيل المثال التركيب النموذجي لحوض البنزين التجاري حسب المصدر والمحتوى لمختلف القواعد المكونة لثلاث درجات من البنزين الأكثر انتشارا حاليا في العالم وخاصة في أوروبا وهذه الدرجات هي: البنزين الممتاز التقليدي ويحتوي على 0.15 g Pb/litre، أورو ممتاز Eurosuper وممتاز أول Super 98 (39).

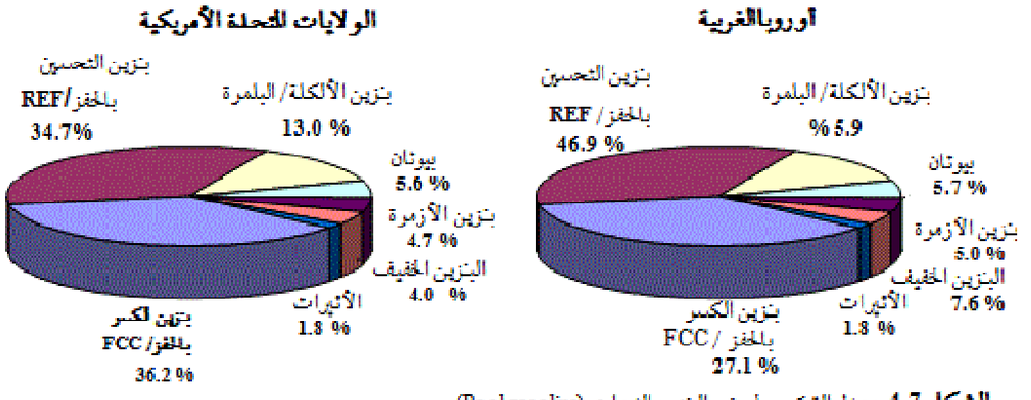
كما يلاحظ في الجدول 5.7 أنه لا يوجد تركيب محدد لبنزين أساس، ولكن هناك مجال وأحيانا واسع لمحتوى رافد من الروافد المذكورة. وهكذا يعتبر كل من البنزين الذي تقدمه وحدات التهذيب المحفز أو بالوسيط الكيميائي Catalytic Reforming ووحدات التكسير بالوسيط وخاصة التكسير بالمحفزات المسيّلة Fluid Catalytic Cracking (FCC) من الروافد الأساسية للبنزين الخالي من الرصاص. كذلك تعتبر البنزينات المحصل عليها من إجراءات الأزمرة والألكلة والبلمرة من المركبات المتميزة بالعدد الأوكتاني. لذلك تضاف إلى وقود البنزين ولو بكميات محدودة كما هو مبين في الجدول 5.7.

الجدول 5.7 التركيب النموذجي لأنواع البنزين التجاري المكون أصلا من قواعد الأساس

نوع القطفة الأساس	حوض البنزين التجاري: مجال نسبة التركيب (% حجما)		
	ممتاز مع 0.15 g Pb/litre	أوروممتاز	ممتاز أول 98
قطفة C_4	4 - 2	4 - 2	4 - 2
بنزين التقطير المباشر	10 - 5	8 - 0	5 - 0
بنزين التكسير بالحفز	40 -20	35 -15	25 -10
بنزين التهذيب	60 - 30	60 - 35	80 - 45
بنزين الأزمرة	5 - 0	5 - 0	8 - 0
بنزين الألكلة	10 - 0	15 - 0	20 - 0
MTBE	3 - 0	5 - 0	9 - 0
RON	*95	96,5	99.5
MON	*84	85.5	88

*قبل إضافة مادة الرصاص.

الشكل 4.7 يبين لنا بوضوح الاختلاف في حوض البنزين التجاري في منطقتين الأكثر استهلاكا في العالم هما: الولايات المتحدة الأمريكية ودول أوروبا الغربية حسب معطيات شركة Chem Systems (39).



الشكل 4.7 معدل التركيب لحوض البنزين التجاري (Pool gasoline) في كل من الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا.

ومن الطبيعي أن تختلف ضروب البنزين التجاري اختلافا بينا في التركيب من بلد لآخر وهذا راجع بالدرجة الأولى لنماذج المصافي في البلد والمادة الخام المغذية لها وكذلك نوعية وكمية العمليات المجهزة بها هذه المصافي.

ز- العدد الأوكتاني للمكونات الأساسية للبنزين

في الجدول 4.5 سبق أن قدمنا مجموعة كبيرة من العدد الأوكتاني RON و MON لعدد كبير من المركبات العضوية التي من المحتمل أن تدخل في تكوين وقود البنزين. ثم عن طريق الجدول رقم 5.5 حاولنا توضيح خصائص كل عائلة وسلوكها في مجال العدد الأوكتاني عن طريق البحث RON.

غير أن البنزين التجاري بأنواعه المختلفة قد يشارك في تركيبه إلى جانب البنزين المستحصل من التقطير المباشر مختلف ضروب البنزين الناتجة عن مختلف عمليات وحدات التكرير، كالبنزين المتكون أثناء عملية التكسير بالحفز وبنزين الإصلاح بالحفز وبنزين البلمرة وبنزين الألكلة، إضافة إلى بنزين الأزمرة بحيث تشارك هذه الروافد في رفع العدد الأوكتاني للبنزيي

التجاري. كما أن هناك مركبات أخرى غير المركبات الهيدروكربونية تشارك في تكوين البنزين بشكل أو بأخر كالمركبات العضوية الأكسجينية كالكحول مثل الميثانول والإيثانول وغيرها والأثيرات؛ مثل مثيل تيريت بوتيل إثير(MTBE) Methyl Tertio Butyl Ether–، إثيل تيريت بوتيل إثير Ethyl Tertio Butyl Ether (ETBE) وغيرها. دراسة سلوك هذه المركبات وغيرها سيكون من اللائق التطرق إليها في الخليط بدل حالتها النقية. فإدماجها في وقود البنزين ينجر عنه رفع العدد الأوكتاني بشكل مكثف. وسنتكلم عن هذه المركبات لاحقا.

الجدول 6.7 يعطي بعض أمثلة لبعض الأعداد الأوكتانية تستعمل كأسس لتركيب البنزين وهي في الحقيقة أرقام غير دقيقة وذات طابع مقداري حيث تختلف ضروب البنزين المنتجة في المصفى في تركيبها وخصائصها على نوع البترول الخام المعالج، وعلى نمط الإجراءات المستعملة وتكنولوجياتها وظروف التشغيل في هذه الإجراءات.

وعلى هذا الأساس يجب البحث عن الطرق أو الإجراءات التي يمكن من خلالها الحصول على قواعد ذات عدد أوكتاني عال لتعطي وقود بنزين ذات جودة عالية.

ويعد الضغط البخاري والعدد الأوكتاني العاملين الأساسيين بالنسبة لرجل التكرير. غير أن التجارب أثبتت أن هذين العاملين المذكورين يعتبران من الصعوبة بمكان في الحصول عليهما. لذلك عند صياغة البنزين، يفضل إدماج قطارات الأساس ذات التطايرية القليلة و العدد الأوكتاني المرتفع.

الجدول 6.7 العدد الأوكتاني لبعض ضروب البنزين المنتجة في المصافي

أساس البنزين	RON	MON
بوتان	95	92
إيزو بنتان	92	89
بنزين خفيف	68	67
بنزين الإصلاح (ضغط متوسط)	94	85
بنزين الإصلاح (ضغط واطئ)	99	88
بنزين الإصلاح ثقيل*	113	102
بنزين إجمالي FCC	91	80
بنزين حفيف FCC	93	82
بنزين ثقيل *FCC	95	85
بنزين ألكيلة	95	92
بنزين إيزومريزة	85	82
ديمرسول[1] (اتحاد الأوليفينات الخفيفة)	97	82
MTBE	115	99
ETBE	114	98

*نقطة بداية التقطير في حدود 110 °C.

[1] ديمرسول: نتاج إجراء يسمى الأوليغومارية أو الديمارية وهي عبارة عن عملية تجمع بين جزيئين من الأوليفينات C_3 و C_4 لتعطي خليطا من الأوليفينات المتفرعة من C_3 و C_4 .

ن/ – إعادة صياغة البنزين

يقصد بصياغة أو إعادة صياغة البنزين مجموع العمليات التي تعمل على مزج عدد من مختلف البنزينات الأساسية المنتجة من مختلف وحدات التكرير التي بحوزة المصفى للحصول على منتج بنزين نهائي يتماشى والمواصفات المطلوبة.

وطبعا أول هذه المواصفات هو العدد الأوكتاني بالإضافة إلى معايير التطاير (الضغط البخاري ومنحنى التقطير).

الجدول 7.7 خصائص قطارات التكرير الأساسية المستخدمة في صياغة البنزين التجاري (39)

الخواص	قطفات الأساس							
	بيوتان	إيزوبنتان	بنزين خفيف SR*	بنزين مهذب LP*	بنزين مهذب MP*	بنزين مهذب HP*	بنزين مهذب ثقيل	بنزين إجمالي FCC*
الكتلة الحجمية (kg/dm^3)	0.579	0.610	0.655	0.819	0.778	0.790	0.867	0.752
ضغط البخار RVP (bar)		0.15	0.70	0.40	0.414	0.419	0.60	0.427
التقطير القياسي ASTM								
نقطة بدء الغليان		20	30	50	34	41	117	39
10%		22	38	75	63	56	121	56
50%		27	52	138	112	108	132	105
90%		31	77	170	146	145	153	179
نقطة انتهاء الغليان		36	101	204	180	184	194	204
التحليل (% حجما)								
البرافينات	100	100	91	27	44	41	2	41
النافتينات	-	-	7	1	2	-	-	8
الأوليفينات	-	-	-	-	-	-	-	21
الآروماتية	-	-	2	72	54	59	98	30
العدد الأوكتاني RON	95	92	68	102	94	99	113	91
العدد الأوكتاني MON	92	89	67	91	85	88	102	83

*SR- Straight Run – التقطير المباشر.

*LP- Low pressure – الضغط الخفيف.

*MP- Medium pressure – الضغط المتوسط.

*HP- Hight pressure – الضغط الثقيل.

*FCC- Fluid catalytic cracking – التكسير المحفز السائلي.

وانطلاقا مما قيل حول العدد الأوكتاني قد يبدو للوهلة الأولى للقارئ أو الدارس لهذه المادة أن العدد الأوكتاني هو الخاصية الوحيدة والمهمة التي يمكن من خلالها تحديد نوعية غازولين السيارات. طبعا الجواب لا.

كل المواصفات والخصائص التي ذكرت سابقا مثل الكتلة الحجمية، ضغط البخار، نطاق الغليان، محتوى الكبريت والأصماغ وغيرها، لها تقريبا نفس الأهمية التي لا يمكن الإغفال عنها إذا أردنا جني أكثر ما يمكن من الفوائد من السيارة وخاصة إدامتها.

ونتيجة لذلك فإن الغازولين المثالي إن صح التعبير هو الذي يجمع بين هذه المواصفات المذكورة آنفا وكل المستلزمات الضرورية للسير الأحسن للسيارة. لذلك للحصول على ضغط بخاري مطابق للمواصفات، ولسهولة بدء تشغيل المحرك وخاصة في ظروف شتوية، يجب على البنزين أن يكون محتويا على قطفات خفيفة C_4 و C_5 وقطفات البنزين الآتية من التقطير المباشر وكذلك بنزين الأزمرة (المماكبة) أي البنزين المحتوي على البرافينات المتفرعة. غير أن إلحاق هذه القطفات المذكورة بما يسمى بحوض البنزين يجب أن تكون مضبوطة ومراقبة بعناية جيدة، وبشكل خاص على قطفة البيوتان التي محتواها لا يتعدى في خليط البنزين 8 –% 10.. الجدول 7.7 يعطي نتائج تحليل خصائص بعض قطارات التكرير الأساسية المستخدمة في صياغة البنزين التجاري (39).

كذلك يدخل في حوض البنزين الأوليفينات المستحصل عليها من عمليات التكسير الحراري أو بالحافز ولو بشكل متواضع والتي في الواقع يجب أن تكون مركزة في الجزء الأول من منحنى الغليان مثلها مثل البرافينات المتفرعة بالرغم من أن بعض خصائصها كالضغط البخاري والعدد الأوكتاني RON مهمة، إضافة للهيدروكاربونات الأروماتية الناتجة عن عمليات الإصلاح بالحافز والتي تكون موجودة في الجزء الأخير من منحنى الغليان وذلك لتجنب الخبط. وعلاوة على هذا تضاف مركبات كيميائية مختلفة لتحسين الجودة والنوعية وسنتحدث عنها في حينها.

يعتمد حاليا في تحديد العدد الأوكتاني عند صياغة تركيب البنزين إلى التحليل الكيماوي والعلاقة الترابطية بين التركيب الكيماوي والعدد الأوكتاني. شركة بريتيش بيتروليوم BP (54) اقترحت تقنية جديدة تعتمد على إيجاد الأعداد الأوكتانية للبنزينات المكونة للبنزين التجاري عن طريق التحليل الطيفي ما دون الأحمر Infra Red Spectrum.

الجدول 7.7 (تكملة) خصائص قطارات التكرير الأساسية المستخدمة في صياغة البنزين التجاري

	قطفات الأساس						
	بنزين خفيف FCC	بنزين ثقيل FCC	ألكيلات	أيزومريزات	ديمرسول	ETBE	MTBE
الكتلة الحجمية (kg/dm^3)	0.687	0.830	0.710	0.643	0.686	0.750	0.746
ضغط البخار RVP (bar)	0.679	0.50	0.40	0.49	0.49	*0.0	*0.55
التقطير القياسي ASTM							
نقطة بدء الغليان	37	115	32	35	56		
1 0%	47	134	72	42	58		
50%	63	158	106	47	60	72.8	55.3
90%	106	192	126	61	130		
نقطة انتهاء الغليان	134	208	198	75	188		
التحليل (% حجما)							
البرافينات	57	22	100	95	-	-	-
النفثينات	9	6	-	5	-	-	-
الأوليفينات	28	10	-	-	100	-	-
الآروماتية	6	62	-	-	-	-	-
العدد الأوكتاني RON	91	95	97	83	97	*117	*118
العدد الأوكتاني MON	82	84	94	82	82	*101	*101

* قيم مأخوذة عند الخليط.

ي/- سلوك البنزين عند المزج - دليل المزج

لقد سبق أن ذكرنا أنه يمكن حساب بعض الخواص الفيزيائية الكيماوية كالكثافة، الوزن الجزيئي، الضغط البخاري إلخ... لمخلوط المنتجات البترولية كمقدار وزني متوسط، نظرا لكون هذه الخصائص تتمتع بقاعدة الجمع. غير أنه هناك خواص أخرى للمخلوط كالتطاير والعدد الأوكتاني لا ينطبق عليهما هذه الخاصية. لذلك وللأخذ بعين الاعتبار هذه الفوارق، غالبا ما يدخل مفهوم ما يسمي بدليل أو عامل المزج الذي يمكن تحديده كالتالي(39).

لنفرض أننا نريد معرفة العدد الأوكتاني RON لخليط AB مؤلف من قاعدتين A و B . دليل المزج M_A الذي يمثل واحدا من هذين المركبين وهو A يحسب عن طريق العلاقة التالية:

$$RON_{AB} = x\, M_A + (1 - x)\, RON_B$$

حيث: RON_B و RON_{AB} – يمثلان على التوالي RON للمركب B والخليط النهائي AB؛

x - الجزء الحجمي للمركب A في الخليط.

عادة يطبق دليل المزج على المركب الأقل تركيزا

مثال: عند مزج % 80 من بنزين الإصلاح الوساطي ذي RON = 97 ، مع % 20 من بنزين التكسير الوساطي ذي RON=92، نحصل على RON نهائي يساوي 96.5. دليل المزج لبنزين التكسير يكون في هذه الحالة:

$$M = \left(\frac{96.5 - 97 \times 0.8}{0.2} \right) = 94.5$$

دليل المزج في هذه الحالة أكبر بـ 2.5 نقاط بالنسبة إلى RON . إذن الفارق بالنسبة للرقمين الأوكتيين هو 0.5 نقاط أي (RON المقاس: 96.5 ؛ و RON النظري: 96.0).

والحقيقة أن دليل الخلط لمركب ما يعتمد على تركيز وطبيعة المنتج المستلم. وكان رجال المصافي يستعملونه لوضع وتخطيط العمليات الإنتاجية في المصفى. وقد بدأ هذا العامل يتجه نحو الزوال إلا في بعض الحالات الخاصة عندما يتعلق الأمر بإدماج المواد الأكسجينية، ولهذا لا يعتبر الدليل في حد ذاته خاصية جوهرية.

الجدول 8.7 يعطي أرقاما تقريبية لدلائل المزج لبعض الكحول والأثيرات عندما تضاف نسب ضعيفة إلى بنزين خال من الرصاص.

الجدول 8.7 دلائل المزج لبعض الكحول والأثيرات

نوع المنتج	دليل المزج M	
	RON	MON
ميثانول	135 - 125	105 -100
إيثانول	130 - 120	103 - 98
مثيل تيريت بوتيل أثير MTBE	117 - 113	101 - 95
أثيل تيريت بوتيل الأثير ETBE	122 - 118	102 -100
تيريت بوتيل الكحول TBA	110 - 105	100 - 95
تيريت أميل ميثيل أثير TAME	114 -110	100 - 96

تقنيات أخرى أكثر عمومية ولها انتشار واسع تستخدم الكروماتوغرافيا الغازية (55). هذه الأخيرة تسمح بالتعرف في البنزين على أكثر من 200 مكون حيث العدد الأوكتاني معروف فرديا. وبذلك يمكن حساب العدد الأوكتاني الإجمالي للبنزين حسب العلاقة الخطية التالية:

$$IO = \sum_{i}^{n} \left(IO_{PPI} + K_i \right) C_i$$

حيث: IO – العدد الأوكتاني RON أو MON للبنزين؛

IO_{PPi} – العدد الأوكتاني للمنتج (i) النقي؛

C_I – التركيز (%وزنا) للمنتج (i)

K_I – عامل يمثل فارق المثالية بالزيادة أو النقصان وفق سلوكه الخاص في الخليط.

في الحسابات عامل K_I يكون مماثلا لجميع المركبات الذين ينتمون لنفس العائلة الهيدروكربونية وبنفس درجة التفرع ونفس عدد ذرات الكربون.

2.1.2.7 مساهمة المركبات المؤكسجة في صياغة تركيب البنزين أو البنزين المؤكسج

من المركبات البديلة لمركبات الرصاص التي تم اختيارها لإضافتها إلى وقود البنزين وتتمتع بخصائص ممتازة كالعدد الأوكتاني وغيره من جهة، ولا تعمل على تلوث البيئة من جهة أخرى هي مجموعة من المركبات الكيميائية من فصيلة ما يسمى بالهيدروكربونات الأكسجينية. فإدخالهم في البنزين أعطى لهذا الأخير زيادة محسوسة في العدد الأوكتاني. غير أنه من الأحسن معرفة سلوك هذه المركبات عند خلطهم مع البنزين بدلا من حالتهم النقية (43).

يمكن تقسيم المركبات الأوكسجينية إلى مجموعتين أساسيتين وهي:

1 – الكحول بأنواعها المختلفة الميثانول Methanol، الإيثانول Ethanol، ورباعي بوتيل الكحول (TB etra butyl Alcool .

2– الأثيرات وهي مثيل تيريت بوتيل إثير Methyl Tertio Butyl Ether (MTBE)، إثيل تيريت بوتيل إثير (ETBE) Ethyl Tertio Butyl Ether وتيريت أميل مثيل أثير Tertio Amyl Methyl Ether (TAME).

سر نجاح هذه المركبات والاستخدام الواسع لها في الأسواق العالمية يكمن أولا في ارتفاع عددها الأوكتاني الجدول 9.7، وثانيا وجودها في البنزين بنسبة 10- % 15 ينجر عنه انخفاض محتوى أوكسيد الكربون CO بنسبة 10 - % 15 ومحتوى الهيدروكربونات غير المحترقة HC بنسبة 5- % 10 . الجدول 9.7 يبين أهم الخواص الفيزيائية للمركبات المرشحة كخلائط مع البنزين مقارنة مع البنزين الممتاز الصافي.

يتبين لنا من خلال دراستنا لهذا الجدول أن كل المركبات تتمتع بعدد أوكتاني مرتفع مما يؤهلها جميعا للقيام بالمهمة. كل أنواع الكحول عدا تيتر بوتيل الكحول TBA تسجل حساسيات عالية 20- 30 وذلك بسبب ارتفاع عددها الأوكتاني (طريقة البحث RON). بالمقابل فإن الأثيرات Ethers يملكون حساسيات ضعيفة بالرغم من أن عددها الأوكتاني يقترب من 100، ومع ذلك فهم من هذه الناحية يلعبون دورا متناهيا.

من ناحية أخرى ومن جراء وجود الأوكسجين في الجزيء، فإن جميع المركبات الأوكسجينية لها قيم حرارية أقل من قيم البنزين الممتاز مما يحدث استهلاكا أكثر. هذه الظاهرة تتضح أكثر بقدر ما يكون محتوى الأكسجين موجودا بقوة، كما هو الحال بالنسبة للميثانول حيث قيمته الحرارية الدنيا تمثل حوالي 50 % مما يمثله البنزين الممتاز.

تشكيل المزيج الأزيوتروبي (أي نسبة بخار السوائل منه تعادل نسبة السوائل الممزوجة) عند خلط الكحول مع المكونات الخفيفة لوقود البنزين ينجر عنه ارتفاع هام في الضغط البخاري مما قد يضطر رجال المصافي إلى دمج أقل كمية من البوتان حتى يتوافق ومواصفات التطاير.

أما الأثيرات فلا تشكل أي صعوبة عند مزجها مع البنزين حيث يملكون ضغوطا بخارية ضعيفة مقارنة بوقود البنزين كما هو مبين في الجدول 9.7، لذلك يمكن إضافة البيوتان عند الضرورة.

الجدول 9.7 الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات الأكسجينية

الخواص	البنزين الممتاز ممثلا بالأوكتان	ميثيل تيريت بوتيل أثير MTBE	أثيل تيريت بوتيل أثير ETBE	تيريت أميل ميثيل أثير TAME	الميثانول	الإيثانول	رباعي بوتيل الكحول TBA
الصيغة الكيميائية C_xH_yO	$CH_{1,8}$	$C_4H_9OCH_3$	$C_4H_9OC_2H_5$	$C_5H_{11}OCH_3$	CH_3OH	C_2H_5OH	C_4H_9OH
الوزن الجزيئي	114	88.15	102	102	32	46	74
الكتلة الحجمية (kg/m^3)	735 -760	746	750	750	796	794	792
كمية الأوكسجين (% وزنا)	0	18	-	-	50	35	22
نقطة الغليان (°C)	30 - 190	55.3	72.8	86.3	64.7	78.3	82.2
ضغط أبخرة ريد عند 37.8°C (bar)	0.40 – 0.8	0.55	0,4	0.1	0.32**	0.16**	1.03
القيمة الحرارية الصافية أو الدنيا وزنا (kJ/kg)	42690	35200	35880	36500	19937	26805	32560
القيمة الحرارية الصافية أو الدنيا حجما (kJ/l)	32020	26260	26910	27375	15870	21285	25790
الحرارة الكامنة للتبخر (kJ/kg)	289	337	321	310	1100	854	510
الذوبان بالماء (H_2O) g/1000g	آثار	4,8	-	-	-	-	-
العددالأوكتاني:طريقة البحث RON عند الخلط *	95	118	118	115	126	120	105
العدد الأوكتاني: طريقة المحرك MON عند الخلط*	85	101	101	100	95	99	95
مدى الحساسية RON – MON	10	17	17	15	31	21	10

* يقصد به دليل المزج بالنسبة للمواد الأوكسجينية.

** عندما يضاف الميثانول والإيثانول بكمية ضعيفة إلى وقود البنزين ضغط أبخرتهم يكبر بكثير ويصبح على التوالي (3.7 bar و 2.0 bar).

ومن جهة أخرى فإن الكحول معروفة بظاهرة التآكل واستخدامها في الحالة البحتة أو المزج يتطلب وضع مواد أو أجهزة للوقاية.

وعلى صعيد آخر فإن إضافة هذه المركبات المؤكسجة إلى البنزين يعطي لهذا الأخيرخاصية أفضل للحفاظ على البيئة وبشكل خاص الأثيرات التي تملك خواصا فيزيائية وثرموديناميكية هامة بحيث عند زيادتها في البنزين نحصل على وقود ذي انبعاث منخفض مما ينجر عنه تأثير ضعيف على الطبقة الجوية ذات الأوزون المرتفع. أضف إلى ذلك مساهمتها في تسهيل تبخر البنزين عند تشغيل المحرك في ظروف انخفاض درجة الحرارة (56).

كذلك وجود الماء المحتمل في وقود البنزين المحتوي على الأثيرات لا يشكل بحد ذاته مشكلا حقيقيا ، فوجود الماء إلى غاية 50 ppm تقريبا وعند درجة حرارة المحيط يكون الذوبان كليا: أكثر من هذه القيمة فإن الماء يتروق دون المس بالطور الهيدروكربوني بحيث يمكن سحبه إذا كان ضروريا.

على عكس الأثيرات، حضور مقدار قليل (أثر) من الماء في الكحول كالإيثانول (ethanol) وبشكل خاص الميثانول (methanol) قد يحدث ما يسمى بالذوبان التبادلي التام Total Demixtion عند درجات الحرارة المنخفضة مع تكوين طورين أحدهما يتشكل من خليط ماء – كحول والثاني طور الهيدروكابونات مما يحتاج إلى إضافة ما يسمى مذيب – شريك (57).

يعبر عادة بالذوبان التبادلي التام بدرجة حرارة التضبب حيث يكون خليط وقود البنزين مع الكحول غير صافيا مما يدل علامة عدم قابلية الذوبان أي اللاذوبانية. إذن كل هذه المركبات المؤكسجة السالفة الذكر تمتاز بفوائد وخصائص جعلتها تحوز على أهمية خاصة في السنوات الأخيرة، كما أنها تشكل في بعض الأحيان عوائق واضطرابات. لذا على رجل المصفى أن يحدد في الأخير الاختيار المناسب إن لم نقل الأمثل على المدى البعيد في البحث عن ذاك أو ذاك المركب لاستخدامه اقتصاديا، صحيا وبيئيا. _وسنحاول أن نوضح بعض الشيء لهذه المركبات المؤكسجة وبشكل خاص عند مركب **مثيل تيريت بوتيل إثير** الـ MTBE الذي نال استعمالا كبيرا ورواجا واسعا عن بقية المواد الأخرى.

أ- الميثانول CH_3OH

كان استعمال الميثانول منذ زمن بعيد وبالتحديد في العشرينات عند إنشاء المحركات الحرارية كوقود لسيارات ذلك الزمان، حيث كان يستخرج آنذاك عن طريق الانحلال الحراري (بيروليز) للخشب. ثم أصبح كمادة إضافية لوقود الطائرات حتى سنة 1940 بفضل زيادة القدرة التي كان يتحصل عليها أثناء الإقلاع والصعود للطائرة. وبقي الميثانول يستعمل بصفة جدية كمادة مضافة لمزجه مع وقود السيارات إلى غاية سنة 1970 بهدف تنويع الطاقة، بل وأكثر من هذا فقد كان ولا يزال ينافس الوقود المتحصل عليه من النفط من حين لأخر عند ظهور أزمة نفطية تحول دون تمويل المصافي بالنفط. وفي أواخر الثمانينات صار استخدام الميثانول في وقود البنزين تحت الرقابة المشددة وبمحتوى أقل من 5 % (58).

ويظهر لنا من خلال الجدول 9.7 أن الميثانول يختلف كثيرا عن نظرائه من الكحول و الأثيرات وحتى عن الوقود التقليدي. وبما أنه يحتوي على جزيء من الأوكسجين للاحتراق، فهو بالتالي يملك قيمة حرارية صافية (دنيا) حجما كانت أو وزنا، ولكنها ضعيفة حيث تمثل قيمته الحرارية الدنيا حوالي 50 % مما يمثله البنزين الممتاز كما سبق الذكر آنفا. لذا فإن استخدامه كوقود يؤدي بالضرورة إلى ارتفاع في الاستهلاك والمعبر عنه باللتر في 100 كلم.

كذلك حرارته الكامنة للتبخر عالية جدا، فهي تفوق حرارة تبخر البنزين بأربع مرات وهذا يعني أنه سيؤثر على المحرك عند التغذية (أي عند بدأ التشغيل أو الانطلاق في ظروف درجة الحرارة المنخفضة).

ضغط بخار الميثانول لوحده بطريقة ريد ضعيف مقارنة مع ما يملكه البنزين، ولكن عند خلطه مع الوقود فان قيمة ضغط البخار تزداد بكثرة كما هو واضح في الجدول، مما يؤدي إلى وجود ما يسمى بالمزيج الأزيوتروبي أي نسبة بخار السوائل منه تعادل نسبة السوائل الممزوجة. وأخيرا تمتعه بعدد أوكتاني كبير على كل المواد المؤكسجة و البنزين الكلاسيكي. لذا ومن الطبيعي أن الميثانول يستخدم كوقود لمحركات ذات اشتعال موجه.

لذلك فإنه على صعيد هذه الخواص، فالميثانول يمكن استخدامه كوقود أو حتى كبديل لغاز طبيعي، غير أن الميثانول كما هو معروف فهو مادة سامة والحصول عليه يستوجب سعة كبيرة بحدود % 20 مقارنة مع المادة الخام التي هي الميثان. ولهذا حاليا فإن كل الميثانول تقريبا قد حُول إلى MTBE قبل أن يستخدم كوقود أو بالأحرى كإضافات، غير أنه في الولايات المتحدة الأمريكية هناك محاولات لا زالت محل تجارب لوقود غني بالميثانول حوالي % 85.

ب – تيريت بوتيل الكحول TBA

شاع استعمال **تيرت بوتيل الكحول** TBA كخليط مع الميثانول لكون هذا الأخير مادة غير ثابتة عند وجوده مع الماء كما سبق ذكره ويحدث ما يسمى بظاهرة الذوبان بالتبادل التام. ولتفادي هذه الظاهرة فهو يطلب وجود ما يسمى بمذيب شريك Co-solvant وعادة ما يكون هذا الشريك هو الكحول TBA لخلطه مع البنزين. الخليط الميثانول و TBA بتراكيز متساوية تقريبا كانت تنجه شركة أركو الأمريكية وتسوقه تحت اسم أوكسينول Oxinol. وكان يحصل آنذاك على نوعين من البنزين: الأول (M3 TBA2 (3 % methanol, 2 % TBA والثاني (M2 TBA2 (2 % methanol, 2 % TBA ولقي هذا الخليط استحسانا وانتشارا كبيرين في كل من الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا لسنوات عديدة. غير أن التقلبات والتغيرات الكثيرة التي طرأت على سعر الميثانول بدءا من 1985 والأضرار الناتجة عنه سواء كان عند المستهلكين أو صانعي السيارات أجبر رجال المصافي على التخلي عن استعمال هذا الخليط وخاصة شركة أركو التي تعتبر المنتج الأساسي لهذه المادة حيث حولت TBA إلى MTBE (59) كما سنرى ذلك عندما ندرس هذا الأخير.

ج – الإيثانول Ethanol

مع أن إنتاج الإيثانول أساسه مواد بتروكيميائية وبالتحديد غاز الإيثيلين، فلقد صاحبه اضطرابات وعوائق في استعماله كوقود للسيارات لعدم مردوديته اقتصاديا بسبب الكلفة العالية لإنتاجه. غير أن الإيثانول المصنوع من الكتلة الحيوية Biomasse سمح بإيجاد طرق لاستخدامه في الزراعة.

ومع ذلك ففي الخمسينات استعمل وقود البنزين المتكون من % 75 بنزين عادي، و % 15 إيثانول انهيدريد (بدون ماء) و % 10 من البنزول. إلا أنه في فترة 1960- 1975 غاب الإيثانول كليا عن الاستخدام كمادة مضافة إلى الوقود للسبب الذي ذكر سابقا. وفي أعقاب أزمة 1973 التي تلاها نقص فادح في مادة البترول الخام قررت الحكومة البرازيلية إصدار مشروع يعرف باسم ''**برنامج الكحول** '' «Proalcool» لإنتاج الإيثانول بشكل مكثف كوقود عن طريق قصب السكر. وكان يستخدم وفق طريقتين:

1-إضافة حوالي % 20 من الإيثانول الخالي من الماء إلى البنزين الكلاسيكي لاستعماله في السيارات الموجودة في السيران.

2- تغذية السيارات الجديدة والمصنوعة خصيصا لاستخدام الإيثانول المائي(حوالي % 8 من الماء) وكان استهلاك الإيثانول كوقود يتزايد بسرعة كبيرة بحيث وصل في سنة 1989 إلى أكثر من 12 مليون طن في السنة.

غير أن هذا البرنامج بدأت تتخلى عنه الحكومة البرازيلية عندما تبين وجود حقول نفطية كبيرة بالبلد، وانخفاض أسعار السوق العالمية للنفط ودخل البرازيل في إنتاج الوقود الكلاسيكي مثل بقية الدول، مفضلا تسويق قصب السكر خارج البلد.

أما في الولايات المتحدة الأمريكية فقد شرع في استعمال خليط يسمى ''**غازأوحول**'' « Gasohol » أي غازولين-الكحول الذي يحتوي على % 10 من الإيثانول الخالي من الماء منذ سنة 1973. ثم صار إنتاج الإيثانول يرتفع ليستقر سنة 1990 في حدود 2,2 مليون طن في السنة، وهو ما يمثل نسبة % 0.7 من مجموع البنزين الأمريكي. إلا أنه يبدو أن هذه الطريقة بدأ التخلي عنها، وأصبح استخدام الإيثانول في شكل ETBE يمثل الأوفر حظا من الناحية الاقتصادية كما سنبينه لاحقا.

د- إيثيل تيريت بوتيل أثير ETBE

مركب يتم إنتاجه عن طريق تفاعل الإيثانول مع الإيزوبوتين. وهو معروف كمركب إضافي لتمتعه بخواص عالية: رقم أوكتاني عالي، ضغط بخاري ضعيف...، بحيث يملك كل الصفات الجيدة التي يملكها منافسه MTBE . أ نظر الجدول 9.7. تشير الدراسات الاقتصادية أن الكلف المرتبطة بإدماج الإيثانول مباشرة لوحده في الوقود أو عبر مروره بمادة ETBE لا تختلف تقريبا. إلا أنه لوحظ وجود مجموعة من المضايقات عند الإضافة المباشرة في البنزين (عمليات التخزين، التحكم عند الزيادات في ضغط البخار، معالجة المياه الملوثة عن طريق الإيثانول) . وفي هذه الظروف تصبح الميزات التقنية لمادة ETBE جوهرية، وبالتالي تكون عملية الأثيرة تقريبا ضرورية. لذلك أصبح الاتجاه الحالي يميل إلى تحويل الإيثانول إلى إيثيل تيريت بوتيل أثير ETBE كما سبق ذكره آنفا.

هـ- تيريت أميل ميثيل أثير TAME

يحصل تيريت أميل ميثيل أثير TAME عن طريق تفاعل الميثانول مع الإيزوأميلين الموجود في قطفات البنزين الخفيفة الآتية من التكسير ببخار الماء Steam Cracking والتكسير بالوسيط الحفاز. فهو كمركب أكسجيني يتمتع بخواص، مثل العدد الأوكتاني والضغط البخاري عند خلطه، يجعله مناسبا لإدماجه في وقود البنزين.

إنتاج TAME لم يلق نفس النجاح الذي لقيته بقية المركبات الأكسجينية، لأنه، وبالرغم من أن مركبات الإيزوأملين تتمتع لوحدها بعدد أوكتاني عالي، إلا أن التغيرات الهامة في سعر الميثانول لم تكن دائما في صالحه لتقويمه كمادة تضاف إلى البنزين.

ينتج حاليا من مركب TAME في مجموع الوحدات الموجودة في العالم بما فيها الولايات المتحدة الأمريكية ما يقارب 300 ألف طن/ سنة. ومهما يكن من أمر فإن TAME مركب أكسجيني يستطيع أ ن يحل مكان MTBE عندما يكون هناك عجز في الإيزوبوتيلين كبيرا.

و- مثيل تيريت بوتيل إثير MTBE

أما مركب MTBE فقد كان معروفا منذ بداية القرن الماضي. وخاصيته مانعة الدق بدء في دراستها في الثلاثينات من طرف عدة شركات بترولية، واستمرت حتى أثناء الحرب العالمية الثانية.

إلا أنه كان يجب انتظار سنة 1973 لتشتغل أول وحدة صناعية لدى شركة أنيك في مدينة رافينا بإيطاليا (60)، حيث كان الإنتاج في هذه السنة 000 100 طن. وكانت سنة 1975 سنة الانطلاقة حيث قفز الإنتاج العالمي من واحد مليون طن/ سنة إلى 5 ملايين طن/ سنة في السنوات الثمانين.

وبدأت وحدات الإنتاج على المستوى العالمي تزداد وتنمو حيث تم إنشاء 49 وحدة لإنتاج 6.4 مليون طن/ سنة من MTBE إلى غاية سنة 1988 كما هو مبين في الجدول 10.7.

تدل دراسة الجدول 9.7 على أن خواص MTBE العامة قريبة جدا من خواص وقود البنزين، إضافة إلى عدده الأوكتاني العالي مما يجعله يبقى مرشحا قويا ومنافسا عنيدا لبقية الإضافات.وفي هذا الصدد ندرج بعض الملاحظات الخاصة به.

• تمتعه بعدد أوكتاني كبير عند خلطه مع البنزين (RON :115 إلى 120) ; (MON : 95 إلى 100) حيث يزداد العدد الأوكتاني للخليط من 2 إلى 5 نقاط وفق نسب تتراوح من 10- % 20 من مركب MTBE.

• ضغط بخاره ضعيف مما يسمح بإضافة البوتان في حوض البنزين، وله تأثير إيجابي حيث يقلص من التطاير وخاصة عند نقطة 50 % من التقطير (61) . وبالتالي لا يحدث انخفاض مهم في المزيج الغني وخاصة عند بدء اشتغال المحرك من جهة أخرى.

• قيمة حرارته الكامنة للتبخر تقريبا في نفس مستوى البنزين على عكس الميثانول التي حرارته الكامنة تفوق حرارة البنزين بثلاث مرات.

• تقدر القدرة الحرارية بحوالي % 80 من التي يملكها البنزين بينما التي يملكها الميثانول لا تفوق % 45 عن قيمة قدرة البنزين، وبالتالي يكون الاستهلاك كثيرا.

• مزجه مع البنزين لا ينجر عنه صعوبات الذوبان التبادلي Demixtion ولا زيادة في التطاير مثل ما لوحظ عند الميثانول.

الجدول 10.7 وحدات إنتاج MTBE في العالم (كتوبر 1988)

البلد	عدد الوحدات	الطاقة (مليون طن في السنة)
الولايات المتحدة الأمريكية	20	3.7
أمريكا الجنوبية	2	0.1
أوروبا الغربية	19	1.7
أوروبا الشرقية	4	0.2
أسيا / الشرق الأوسط	4	0.7
الإجمالي	49	6.4

خلافا لمركب الميثانول فإن MTBE ليس ذلك المركب العدواني، فهو لا يحمل ظاهرة التآكل، وإضافته للبنزين بنسبة % 11 يخفض درجة حرارة تشغيل المحرك من °C 12-10، ولا يحتاج المكربن (كربورتر) إلى ضبط. ومن الناحية الاقتصادية إضافة MTBE إلى البنزين يخفض استهلاك هذا الأخير حوالي % 7.

وإذا كانت إضافة MTBE في وقود البنزين تطورت بسرعة فائقة وعلى حساب مركبات الرصاص فذلك يعود إلى مساهمته الفعالة في تخفيض بعض الانبعاثات الملوثة وبوجه خاص أول أكسيد الكربون CO، بالإضافة إلى عدده الأوكتاني المرتفع. طريقة إنتاج بعض المركبات المؤكسجة توجد في الفصل 12.

وأخيرا يبين الجدول 11.7 الاستهلاك العالمي لسنة 1994 لبعض المركبات الأوكسجينية بحيث يمثل مجموع استهلاكه حوالي 26.5 مليون طن/ سنة وهذا لا يتجاوز % 3.5 من مجموع البنزين المستهلك في العالم أي ما يمثل % 0.88 من الأوكسجين المستهلك.

3.1.2.7 مشاكل تتعلق بالتخزين والتوزيع أو الثبات ضد التأكسد

عملية ثبات البنزين ضد الأكسدة وخلوه من الأصماغ تبين مدى قابلية خزنه وحفظه لفترات طويلة دون تعرضه إلى تفاعلات كيميائية كالتأكسد والبلمرة تحت تأثير عوامل مختلفة (درجة حرارة الجو، الهواء والضوء) . وتأتي هذه التفاعلات نتيجة وجود مركبات غير ثابتة في البنزين كالأوليفينات التي تتأكسد أوتتبلمر وتشكل معها مواد ذائبة أو مترسبة تسمى بالأصماغ أوالراتنجات Gums تعمل على سد أنابيب التغذية وتحد من عمل المحرك.

معرفة وجود مثل هذه المواد في البنزين تتم عن طريق إجراء اختبار محتوى الأصماغ بنوعيها ُالكامنة ُ و ُالحالية ُ التي تتكون أثناء النقل والخزن (أنظر طرق اختبار المنتجات البترولية) والذي يجب أن تكون في كل الأحوال أقل من 10 ملغ في 100 ملل بنزين (المواصفات الفرنسية). كذلك وجود الأصماغ في البنزين له تأثير مباشر على العدد الأوكتاني، فتحويل الأوليفينات ذات العدد الأوكتاني الكبير إلى بوليميرات عالية تخفض من قيمة العدد الأوكتاني للبنزين المعني والذي قد يصل إلى نقطتين أو ثلاثة في بعض الأحيان. ولمعالجة هذه الظواهر يضاف إلى البنزين مواد مانعة للأكسدة.

إضافة إلى تحديد الأصماغ بنوعيها ُالكامنة ُ و ُالحالية ُ يوجد اختبار آخر وهو تعيين ما يسمى بفترة التخلق الصمغي Induction period (ISO 7536, ASTM D 525). ويقصد بذلك الناتج عن ازدياد نسبة التأكسد في المنتوج البترولي. وهو يسمح بتقدير خطر تكوين الصمغ أثناء التخزين. توضع عينة من وقود البنزين في قنبلة مليئة بالأوكسجين عند درجة حرارة 100 °C وتحت ضغط 7 bar وبواسطة مانومتر نتبع تطور ضغط الأوكسجين وفق الزمن. ثم نسجل الوقت الموافق لأول سقوط الضغط وهو دليل على بداية التأكسد. إذا لم يطرأ أي شيء يوقف الإختبار بعد 960 دقيقة أي بعد 16 ساعة، فإن هذا الوقت يوافق فترة التخلق الصمغي. المواصفات الأوروبية (EN228) تفرض بالنسبة لوقود البنزين خال من الرصاص (Eurosuper) فترة التخلق دنيا 360 دقيقة، بينما في الولايات المتحدة فقط 240 دقيقة حسب (ASTM D 4814).

الجدول 11.7 الاستهلاك العالمي للمركبات الأوكسيجينية

المركبات	الكمية 1000 طن / سنويا	نسبة المركبات في حوض النزين (%)
MTBE	15000	2.01
Ethanol	11000	1.47
ETBE	200	0.03
TAME	300	0.04
المجموع	26500	3.55

4.1.2.7 محتوى الكبريت

من الخواص الأخرى ذات الأهمية الكبيرة هو خلو البنزين من مركبات الكبريت المحدثة للتآكل، فقد حددت المواصفات في هذا الشأن كمية الكبريت الكلي كحد أعلى بـ % 0.17 للوقود الممتاز و % 0.15 للوقود العادي.

إن وجود الكبريت في أي شكل من الأشكال غير مرغوب فيه إطلاقا في البنزين فهو من الشوائب الضارة ولو أن درجة ضرره تختلف من مركب لآخر، فبينما نجد أن مركبات التيوفين ومركبات الكبريت الحاصلة من ضروب المركبتان غير المعالجة وكبريت الكربون قليلة الضرر نسبيا، نرى أن المركبات الأخرى ككبريتيد الهيدروجين وأنواع المركبتان والكبريت الحر أشد ضررا. ومن بين الأضرار الناجمة عن وجود الكبريت S في البنزين هو الحصول على الحامض الكبريتيك، حيث يتأكسد الكبريت عند الاحتراق إلى أوكسيد الكبريت SO_2 ثم إلى ثالث أوكسيد الكبريت SO_3. وأخيرا وبحضور الماء يتحول هذا الأخير إلى حامض الكبريتيك H_2SO_4 الذي يؤدي إلى تآكل أجزاء المحرك وتوقفه وبالتالي تلفه.

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4$$

ومن ناحية أخرى احتواء بنزين السيارات على مركبات كبريتية يخفض من مدى حساسية الرصاص للبنزين عند إضافة رابع أثيلات الرصاص له وبذلك يقلل من فعالية هذا الأخير في مقاومته للفرقعة. كذلك يؤدي وجود مواد كبريتية إلى التآكل المباشر للصهاريج عند تخزين البنزين وكل القنوات المستعملة للنقل. وأخيرا ورغم المجهودات الجبارة التي يحاول من خلالها مكرروا النفط إنتاج مواد بترولية خالية من الكبريت إلا أنه لازال هذا الأخير يعتبر أحد المسببات الهامة في تلوث البيئة.

2.2.7 بنـزين الطائرات

بالرغم من أنه أصبح ذا أهمية قليلة منذ ظهور محركات الطائرات النفاثة إلا أن بنزين الطائرات لا زال سوقا مهما يستعمل للطائرات الصغيرة الخاصة بالسياحة مجهزة بمحركات ذات المكابس. إن البنزين المستعمل في هذه الطائرات يختلف بطبيعة الحال عن بنزين السيارات، ولأسباب تتعلق بالسلامة فإن هذا البنزين عبارة عن قطفة بترولية خفيفة يجرى غليانها في مجال °C 170 – 40 بحيث لا يتعدى تبخر % 10 درجة حرارة 75°C وهي التي تشير إلى وجود قطفات خفيفة ضعيفة تمنع ظهور ما يسمى بالموقيات البخارية التي تؤدي كما سبق ذكره إلى ضياع كثير من البنزين السائل في التغذية. كذلك وجود القطفات الثقيلة بشكل ضعيف يؤدي إلى الحد من اتساخ المحرك والذي يعتبر العدو القاتل للمحرك عند الإقلاع بحيث يحدد تبخر % 90 عند درجة حرارة °C 135.

عمل محرك الطيران يختلف تماما عن محرك السيارة للأسباب التالية:

- كل محركات الطيران مزودة بضاغطة.
- محرك الطائرة يعمل وفق نظامين:

1-نظام عند الإقلاع وعند القتال حيث يبحث القدرة القصوى.

2-نظام عند السرعة القصوى حيث يبحث عن الإستهلاك الأدنى .

ومهما كان من أمر فإن الشغل الشاغل لمحرك الطائرة هو الحصول على القدرة القصوى مع وزن أقل ودون ازدحام.
يتميز بنزين الطائرة بميزتين أساسيتين هما:

الأولى تتعلق بعمل المحرك عند استعمال مخلوط مفتقر نوعا ما وهذا عندما تكون الطائرة في سرعتها القصوى. في هذه الحالة العدد الأكتاني (MON) المحصل عليه يتحول إما إلى عدد أكتاني "طيران"إذا كانت قيمته أقل من 100 أو إلي دليل الآداء. لإيجاد هذه القيم توجد جداول في الكتب المتخصصة.

الثانية عند إقلاع الطائرة، عندئذ يستخدم المخلوط الغني أو المستوفر. في هذه الحالة يحدد العدد الأكتاني وفق اختبار ASTM D909 والمسمى أيضا بطريقة Supercharge Methode أو طريقة F4 أي طريقة تعزيز التغذية. فإذا كانت نتيجة الإختبار أقل من 100 عندئذ يعبر عنه بالعدد الأكتاني. أما إذا كانت النتيجة أكثر من 100 فإن هذا الأخير يعبر عنه بدليل الآداء (40)، في هذه الحالة تكون مقاومة هذا البنزين للخبط مشابهة لمقاومة الإيزوأوكتان مضافا إليه ما يعادل 0.3 g في اللتر الواحد من الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$. وهنا يمكن حساب دليل الآداء حسب الصيغة التالية:

$$\text{دليل الآداء} = \frac{2800}{120 - \text{العدد الأكتاني المقاس}}$$

يستعمل عادة للطيران الخفيف للسياحة البنزين الممتاز للسيارات ذي العدد الأوكتاني 98-99، أما بنزين الطائرات الأكثر قوة والخاص بنقل البضائع، عدد أوكتانه يزيد عن 100. الجدول 12.7 يبين الخصائص الأساسية لهذه المنتجات.

يوجد ثلاثة أصناف لوقود الطائرات، كل صنف يتمثل برقمين وهم على التوالي بنزين80/87 وبنزين 100/130 وبنزين 100/130LL كما هو مبين في الجدول 12.7.

الجدول 12.7 المواصفات الأساسية لمختلف أصناف بنزين الطائرات

الخصائص		القيمة المحددة (كل الأصناف) الأدنى	القيمة المحددة (كل الأصناف) القصوى	طريقة الاختبار
درجة حرارة التقطير حسب ASTM				
المقطر % 10			75	
المقطر % 50			105	ASTM D 86
المقطر % 90			170	
النقطة النهائية للتقطير الحد الأقصى (°C)				
ضغط البخار عند 37.8°C	(mbar)	385	490	ASTM D 2551 ASTM D 323
نقطة تلاشي البلورات	(°C)		- 60	ASTM D 2386
محتوى الكبريت وزنا	(ppm)		500	ASTM D1266

للإشارة يطلق على هذه الأوصاف لوقود الطائرات بالدرجات: درجة 80، درجة 100 ودرجة 100LL تشير الأرقام الواطئة 80، 100، إلى القيم الأدنى للعدد الأوكتاني (MON) أو دليل الآداء المسموح بها للاستعمال في الخليط الفقير. أما الأرقام العالية

أي الأرقام المسمات بدليل الأداء فهي تمثل أيضا الحد الأدنى للأعداد الأوكتانية في الخليط الغني. أما الحرفان المعتمدان LL أيLow Lead يقصد به الرصاص المضاف المنخفض.

وحسب الجدول 12.7 فإن بنزين الطائرات يجب أن يكون له:

- ضغط بخاري ضعيف أي أقل من 490 mbar وذلك لتفادي التجمد الممكن تشكيله عند درجات الحرارة المنخفضة الموجودة على علو.
- نقطة نهائية للتقطير أقل من 170 °C لتحديد تشكيل الترسبات ونتائجها الوخيمة وهي فقدان القوة وتبريد مضطرب.
- ثبات عند درجات الحرارة المنخفضة ويقصد به عدم تشكيل البلورات عند 58 °C– وذلك لمنع سد الراشحات وأنابيب التغذية.
- أخيرا محتوى الكبريت لا يتعدى % 0.05 للأسباب المعروفة.

تجدر الإشارة هنا أن وقود البنزين للطيران العسكري هو من صنف 115/145 ومحتوى الرصاص فيه يصل إلى 1.28 g/litre.

الجدول 12.7 المواصفات الأساسية لمختلف أصناف بنزين الطائرات (تكملة)

الخصائص	الدرجات			طريقة الاختبار
	80/87	100/130	100/130LL	
الرقم الأوكتاني أو رقم الأداء في خليط فقير				ASTM D 2900
الرقم الأوكتاني الحد الأدنى	80	100	100	
في خليط غني الرقم الأوكتاني الحد الأدنى	87			ASTM D 909
رقم الأداء الحد الأدنى	130	130	-	
محتوى الرصاص الأقصى (g/litre)	0.14	1.12	0.56	ASTM D 2590

3.2.7 البدائل لوقود البنزين العادي

من المعروف والمؤكد أن المخزون العالمي للنفط بدأ يستنفذ بشكل تصاعدي نظرا للاستهلاك الكبير والواسع له. ثم إن أزمة 1973 النفطية التي أحدثت تحولات جذرية في سوق المنتجات النفطية حيث تخللها نقص واضح في كمية النفط المعالج والتي تبعها نقص كبير في استهلاك الوقود بأنواعه المختلفة، جعلت الدول الصناعية تفكر جديا في إيجاد بدائل لوقود لبنزين العادي.

وبالفعل ومن أجل معالجة هذا الوضع والتصدي له والحاجة إلى استقلالية الدول المستوردة للنفط عن الدول المنتجة له من ناحية، والمساهمة في الحفاظ على البيئة من ناحية أخرى، يتم حاليا تحضير وتطوير بدائل لأنواع الوقود العادي بأنواع أخرى متعددة والتي أصبحت تعتبر من مكونات الطاقة المستقبلية وهي:

- غاز البترول المسال/ وقود، GPL/c
- الغاز الطبيعي/ مركبة، GNV
- الوقود الحيوي، Biocarburant أو Bio-fuel
- الوقود السائل الاصطناعي، Fuel Liquidate Synthese.

1.3.2.7 غاز البترول المسال/ وقود GPL/c

غاز البترول المسال المستعمل كوقود للسيارات والمسمى بالفرنسية GPL-carburant أو باختصارGPL/c هو مزيج من البروبان والبوتان يحتوي على أكثر من % 19 حجماً وأقل من % 50 حجماً من مركبات C_3 (البروبان والبروبيلين) وعلى حوالي % 50 من مركبات (C_4) إيزوبيوتان وبيوتان.

ومن خصائصه الفيزيائية أن GPL-C له القيمة الحرارية الصافية أي الدنيا وزنا (Q_{nm}) أو $(PCI)_m$ (kJ/kg) عالية وأكثر من الذي يملكها البنزين أو زيت الغاز الجدول 13.7. ولكن وبما أنه كثافته ضعيفة فإن القيمة الحرارية الصافية أو الدنيا حجما (Q_{nv}) أو $(PCI)_v$ تصبح أقل من الذي يملكها بقية الوقود السائل، وهذا ما ينجر عنه زيادة في الإستهلاك حوالي % 20 غير أن هذه الزيادة ستتعوض بشكل كبير عند شرائه باللتر عند محطة التوزيع حيث اللتر لـ GPL-C أقل بكثير من سعر البنزين.

الجدول 13.7 القيم الحرارية الدنيا وزنا وحجما لـGPL/c مقارنة مع القيم الحرارية للوقود التقليدي

الخصائص	أورومتاز	غازأويل	البروبان التجاري	البيوتان التجاري	(GPL/C)
الكثافة (سائل) (kg/dm^3)	0.725-0.780	0.820-0.860	0.51	0.58	0.51-0.58
القيمة الحرارية الدنيا وزنا (MJ/kg) (Q_{nm})	42.7	42.6	46.0	45.6	45.8
القيمة الحرارية الدنيا حجما (MJ/d) (Q_{nv})	32.0	35.8	23.5	26.4	25.0

من مواصفاته الكيميائية الهامة كوقود للسيارات العدد الأوكتاني MON الذي حددته التعليمة الأوروبية EN 589 بأن يكون أكثر من 89 مما يجعل محتوى الأوليفينات محدودا حيث العدد الأوكتاني لهذه الأخيرة ضعيف جدا من ناحية، وتأثيرها السلبي على النظافة (تكوين الرانتيجات) من ناحية أخرى.

كذلك حدد ضغطه البخاري إلى أقل من 15.50 bar عند 40 °C، (مواصفة ISO 4256) وذلك مراعاة مع سلامة الخزانات حتى لا تقع حوادث في حالة ضغوط عالية وخاصة في فصل الصيف.

أما في فصل الشتاء فإنه يجب أن تكون قيمة الضغط البخاري لـ GPL-C في حدود الحد الأدنى وذلك لتسهيل بدء تشغيل المحرك.

هناك مواصفات أخري لا تقل أهمية أيضا مثل:

- اختبار تحديد محتوى البوتاديين إلى % 0.5 وزنا (ISO 7941)
- اختبار عدم وجود كبريتيد الهيدروجين H_2S ، (ISO 8819)
- اختبار التآكل على صفيحة من النحاس (ISO 6251)

كذلك يمتاز GPL/c بصفات بيئية هائلة منها أنه وقود نظيف، بدون شوائب (محتوى الكبريت فيه ضعيف جدا) ، دون إضافات ضارة (لا رصاص ولا بنزول) ، حيث الإنبعاثات من علبة العادم غير سامة لعدم وجود الهيدروكابونات

الأروماتية، وضعيفة جدا مثل ثاني أوكسيد الكربون CO_2. وأخيرا وليس آخرا فهو وقود قليل التبخر حيث الخزان الذي يعبؤ فيه الغاز المسال وطبقا لشروط السلامة أن يكون مسيكا للغاز أي عديم التسرب إذن فهو لا يعمل على تلوث البيئة لذا يعتبر من الخيارات البديلة والهامة للبنزين الحالي.

بالإضافة إلى هدا فهو يتمتع في أغلب الأحيان برسم ضريبي غير مرتفع. لدلك أصبح يستعمل كوقود للسيارات بدل البنزين في عديد من البلدان، كاليابان، الولايات المتحدة الأمريكية، دول أوروبا الغربية، بعض الدول العربية ومن بينها الجزائر.

وبالرغم من أن استعماله عالميا في وسائل النقل نما بشكل بطيء حيث بلغ استهلاكه % 6.6 سنة 1990 ليرتفع قليلا إلى % 8.1 سنة 2004 من مجموع الغاز البترولي المسال المنتج عالميا، إلا أن هناك بعض العوائق خفضت من تطوره وهي:

- الكلفة العالية عند شراء السيارة إذ بها منظومتان لاستخدام الوقود وهما منظومة الوقود التقليدي أي البنزين ومنظومة غاز البترول المسال، إضافة إلى التكلفة الخاصة بما يسمى "الخدمة ما بعد البيع".
- كميات الغاز GPL/c المستعمل محددة قسرا.

لذا يعتبر أن منظومة استخدام الغاز البترولي المسال لم تصل بعد إلى الأفضل.

أما بقية التطبيقات لمادة GPL غير وسائل النقل، فهي حوالي % 25 للبتروكيمياويات و % 67 كوقود لإنتاج للطاقة الحرارية.

2.3.2.7 الغاز الطبيعي/ مركبة (GNV)

كان استخدام الغاز الطبيعي لحد الآن حكرا على قطاعات محددة مثل القطاع المنزلي والقطاع الصناعي كالتدفئة وإنتاج الطاقة الحرارية وأيضا قطاع الكيمياء. أما تطبيقاته في مجال النقل فقد كان شبه منعدما نظرا لما يتمتع به الوقود الكلاسيكي السائل (بنزين، غازأويل والوقود النفاث) من سهولة في استعماله في المحركات المعروفة حاليا والمصنوعة لهذا الغرض. وقبل أن نتطرق إلى استخدام الغاز الطلبعي كوقود للسيارات أو للمركبات بصفة عامة يجب دراسة مكوناته وشيئا من خصائصه الغيزيائية والكيميائية.

يتكون الغاز الطبيعي أساسا من الميثان حيث محتواه من هذا الأخير يكون من 80 إلى % 95 حسب موقعه الجغرافي. خواصه الكيميائية والفيزيائية قريبة جدا من خواص غاز الميثان ولكنها تعتمد أيضا على نسب بقية المركبات التي يحتوي عليها الغاز الطبيعي.

أما التركيب الكيمياوي، بالإضافة إلى الميثان توجد مركبات أخرى وفق النظام التناقصي تركيزًا: الإيثان بين (1 و % 8) البروبان إلى غاية (% 2) البيوتانات والبنتانات أقل من (% 1) . هذا ويحتوي الغاز الطبيعي على مركبات خاملة مثل الأزوت (14.3) الموجود في حقل غرونينل بهولاندا وثاني أوكسيد الكربون CO_2 (بين % 0.9 و% 44). تجدر الإشارة هنا أن بعض حقول الغاز الطبيعي في العالم مثل حقل أوش بباكستان Uch (Pakistan) يحتوي على غازات خفيفة التركيز تحتوي على أكثر من (40%) من CO_2. الجدول 14.7 يبين التركيبة الكيماوية لبعض الغازات الطبيعية في بعض دول العالم (59).

ونظرا لتمتعه ببعض المزايا التي قد لا توجد في المصادر الأحفورية الأخرى كالنفط والفحم، كتوافره عالميا بكثرة وقيمته الحرارية العالية، إضافة إلى أنه مصدر ممتاز لطاقة نظيفة خال من الكبريت أو به مقادير قليلة لا تؤثر على البيئة (أنظر

المقدمة) ولأسباب تنوع مصادر الطاقة بدأت في مناطق عديدة من العالم تتجه الأنظار نحو استخدامه كوقود لمختلف السيارات السياحية أو الشاحنات، خاصة أو عمومية.

الجدول 14.7 التركيب الكيمياوي لبعض الغازات الطبيعية الموجودة في العالم

المكونات	Groningue (هولاندا)	Lacq (فرنسا)	Parentis (فرنسا)	Ekofisk (النرويج)	Frigg (النرويج)	Hassi Rmel* (الجزائر)	Ourengoï (روسيا)	Uch (باكستان)
الميثان	81.3	69.0	73.6	83.3	95.7	83.7	85.3	27.3
الإيثان	2.9	3.0	10.2	8.5	3.6	6.8	5.8	0.7
البروبان	0.4	0.9	7.6	3.4	-	2.1	5.3	0.3
البيوتانات	0.1	0.5	5.0	1,5	-	0.8	2.1	0.3
C^+	0.1	0.5	3.6	1.0	-	0.4	0.2	-
N_2	14.3	1.5	-	-	-	-	-	-
H_2S	-	15.3	-	-	-	-	-	-
CO_2	0.9	9.3	-	2.0	0.3	0.2	0.4	46.2

المكونات	Kapuni (زيلاندا الجديدة)	Los Angeles** (الولايات المتحدة)	Viking-kinselta (كندا)	Maracaïbo (فنزويلا)	Uthmaniyah (العربية السعودية)	Burgan (الكويت)	Kirkuk (العراق)	Ardjuna (أندونيسيا)
الميثان	45.6	86.5	91.9	82.0	55.5	74.3	56.9	65.7
الإيثان	5.8	8.0	2.0	10.0	18.0	14.0	21.2	8.5
البروبان	2.9	1.9	0.9	3.7	9.8	5.8	6.0	14.5
البيوتانات	1.1	0.3	0.3	1.9	4.5	2.0	3.7	5.1
C^+	0.8	0.2	-	0.7	1.6	0.9	1.6	0.8
N_2	-	2.6	4.9	1.5	0.2	2.9	-	1.3
H_2S	-	-	-	-	1.5	0.1	3.5	-
CO_2	43.8	0.5	-	0.2	8.9	-	7.1	4.1

إلى غاية 1996 عدد المركبات المستعملة لهذا الوقود كان يقدر بحوالي مليون واحد مركبة موزعة على الدول التالية وهي إيطاليا، الأرجنيتن، كندا، زيلاندا الجديدة والولايات المتحدة الأمريكية ومجموعة الدول المستقلة التي تضم دول الإتحاد السوفياتي السابق (59). وفي سنة 2005، بلغ عدد نماذج المركبات المصنوعة من طرف تسع صانعي السيارات 14 نموذج حيث وصل عدد المركبات في العالم التي تسير بالغاز الطبيعي أكثر من 3 ملايين مركبة. غير أن له بعض المشاكل ككل وقود منها مشكل التخزين والتموين حيث أنه ثقيل ومربك في السيارة بسبب حجم الخزان بالإضافة إلى فقدان بعض الشيء من قدرة المحرك مقارنة مع البنزين العادي (62).

تجدر الإشارة في هذا الصدد أن القيمة الحرارية الصافية أي وزنا (Q_{nm}) أو ($PCI)_m$ للغاز الطبيعي عالية نوعا ما بحوالي % 10 من التي يملكها الوقود السائل العادي، إذ لمردود مساو مع المحركات ذات التموين بالوقود التقليدي فإن الإستهلاك وزنا للمحركات المغذية بالغاز الطبيعي يكون منخفضا بنفس الكمية.

من ناحية أخرى يجب القول أن القيمة الحرارية الدنيا للغاز الطبيعي متناقصة حسب محتوى الغازات الخاملة (CO_2 , N_2) . استخدامه كوقود أنه لا يحتاج إلى تغيير كبير في المحرك وبالنسبة للبيئة فهو يمثل مزايا كبيرة حيث تخفض الإنبعاثات الملوثة عند خروجها من علبة العادم إلى % 25 ، وخاصة إذا كانت العربة مجهزة لاستعمال هذا النوع من الوقود.

كذلك من خصائصه أن المحركات المستعملة لهذا النوع من الوقود تعطي مردودا طاقويا مطابقا مع انخفاض الإنبعاثات السامة المطلوبة. فغازات علبة العادم لا تنفث لا أكسيدات الكبريت، ولا أكسيدات الرصاص ولا الجزيئات.

ويمكن أن يخزن الغاز الطبيعي في الصندوق الخلفي للسيارة (المركبة) على طريقتين:

• إما على شكل غاز عند درجة حرارة المحيط وضغط مرتفع جدا (200 bar or 20 MPa). وهو مايسمى بالغاز الطبيعي المضغوط (GNC).

• أو على شكل سائل عند درجة الحرارة الخفيضة (-161°C) Cryogenic temperature و ضغط جوي. ويسمى بالغازالطبيعي المسال (GNL).

غير أن استعماله على شكل غاز مضغوط لقي رواجا واستحسانا كبيرين في العالم مكان استخدامه على شكل سائل. إذ أن الطريقة الأولى تعتبر غير مكلفة وسهل استخدامها بينما طريقة السائل تحتاج إلى وضع تقنية الحرارة الخفيضة المعقدة بالرغم من أن حجم ووزن خزان لتخزين الغاز المسال أقل بكثير من خزان الغاز المضغوط بحيث نسبة ربح المكان قد تصل إلى الثلث.

3.3.2.7 الوقود الحيوي Biofuels

استخدام الوقود الحيوي في المحركات لم يكن وليد الأمس القريب. في 1911 كتب رودولف ديزل Rudolph Diesel أنه يمكن تغذية محرك الديزل بالزيوت النباتية، وقام آنذاك باستخدام زيت الفول السوداني كوقود لمحركه (45). وقد استعمل تدريجيا على درجات مختلفة في تغذية المحركات بدءا بالاستبدال الجزئي أو الكلي للبنزين بما يسمى الكحول المحول الصفات أو كحول ممسوخ Denatured alcohol منذ نهاية القرن التاسع عشر. و أصبح في السنوات الأخيرة محل اهتمام كبير لدى الدول والشركات البترولية والجامعات ومؤسسات البحث العلمي نظرا للإحساس الكبير ببدء ندرة النفط من جهة والنشاط المتزايد من انبعاث غازات الإحتباس الحراري الناتج عن مختلف مصادر الوقود الأحفوري مثل النفط والفحم والغاز التي تتسبب في ظاهرة التغيرات المناخية في العالم من جهة أخرى.

ويعتبر الوقود الحيوي Biofuels أحد أهم مصادر الطاقة المستقبلية المستخرجة من الكائنات الحية سواء النباتية أو الحيوانية منها. وهو واحد من مصادر الطاقة المتجددة الهامة خلافا لغيره من المصادر الأخرى الطبيعية كالنفط والغاز والفحم الحجري وكذلك الوقود النووي.

وقد اقتصر في السنوات الأخيرة مصطلح الوقود الحيوي على الإيثانول المستعمل في محركات البنزين و وقود الديزل الحيوي وأصبح يعرف بالسلسلة الكلاسيكية أو الجيل الأول.

ومن هذا المنطلق يمكن تقسيم الوقود الحيوي إلى جيلين بل إلى ثلاثة أجيال.

1 – **الجيل الأول** ينقسم إلى مجموعتين كبيرتين هما:

أ- الإيثانول الحيوي Bio-Ethanol وهو وقود حيوي ينتج من أي محصول يحتوي على نشويات أو سكر بشكل أساسي. وهو كحول يستحصل عن طريق تخمير السكر الآتي من الشمندر أو قصب السكر أو عن طريق النشاء المستخرج من الحبوب– قمح أو ذرة. يمكن خلطه مباشرة مع وقود البنزين بكميات بدءا من % 5 إلى % 26 بل وإلى أكثر من هذا. ويستعمل بكثرة في كل من البرازيل والولايات المتحدة. وحسب الوكالة الدولية للطاقة (64) تم إنتاج الإيثانول الحيوي سنة 2005 في بعض دول العالم موزعا كالتالي: % 1 في كل من الهند وكندا، % 3 في كل من أوروبا والصين، % 44 في الولايات المتحدة الأمريكية، % 48 في البرازيل. غير أن له بعض العقبات وقفت في وجه انتشاره:

- الكثافة الطاقوية ضعيفة مما للبنزين العادي. الإيثانول الحيوي يملك % 66 مما يملكه البنزين (65).
- له صفة التآكل، نورانية اللهيب ضعيفة، ضغط بخاره منخفض جدا مما يجعل بدء اشتغال المحرك على البارد صعبا جدا، له قابلية الخلط مع الماء.
- التكلفة العالية مقارنة بالوقود العادي؛
- صعوبة إنتاجه بكمية كبيرة نظرا لتنافسه في السوق الغذائي العالمي مما نتج عنه نقصا في المواد الغذائية وارتفاعا في الأسعار(66).

لذا أصبح يفضل استعماله على شكل إيثيل تيريت بوتيل أثير ETBE كما أشرنا إليه سابقا، أنظر(2.1.2.7) .

ب- وقود الديزل الحيوي أو بيو الديزل Biodiesel ويسوق حاليا باسم "دييستر" (Diester) والموجه لمحرك الديزل. وهو مركب يحضر أساسا من نباتات تحتوي على زيت نباتي مثل زيت اللفت Turnip oil، زيت السلجم Colza oil، زيت عباد الشمس Tournesol oil، زيت فول الصويا Soya or soybean oil وزيت ورقة النخيل Palm oil (67) حيث يتم أسترت Esterify الزيت النباتي مع الميثانول للحصول على منتج يتكون من مجموعة يطلق عليها مثيل ستر للزيت النبات Ester méthylique d'huile végétale (EMHV) ، Methyl ester of vegetable oil (68). هذا ويخلط الديزل الحيوي مع زيت الغاز بنسب تتراوح بين 2 و % 5 .

ودائما وحسب الوكالة الدولية للطاقة (64) ودائما سنة 2005 فإن أوروبا تأتي في المركز الأول بـ % 90 من إنتاج البيوديزل تليها الولايات المتحدة الأمريكية بـ % 8 والبرازيل بـ % 2 فقط.

للبيوالديزل خصائص قريبة جدا من خصائص الغاز أويل أي زيت الغاز وفي الوقت نفسه فهو يتمتع بمزايا هامة لا تجدها في الغازأويل التقليدي ليس فقط بالنسبة للمحافظة على البيئة إذ يسمح بتخفيض غازات الإحتباس الحراري أوما يسمى بظاهرة الدفيئات من 60 إلى % 70 ولكن أيضا تقنييا داخل المحرك إذ بعد أبحاث أجريت في المعهد الفرنسي للبترول تبين أن البيو الديزل يسمح بتحسين قدرة التزييت Lubricating power في المحرك.

2- **الجيل الثاني** والمعبر عنه بالوقود الحيوي هو عبارة عن وقود يصنع من الخشب السليلوزي lignocellulosique وهي مخلفات زراعية كسيقان الزرع والتبن الحبوبي (قمح، شعير) أو مخلفات غابية كأوراق الصفصاف أو نفايات عضوية مثل مخلفات محطات التنقية والتي يطلق عليها بالكتلة الحيوية Biomass بحيث تعتبر مصدرا للطاقة غير محدودة ولا تدخل في المنافسة مع الإسعمال الغذائي.

توجد طريقتان لتحويل هذه الكتلة الحيوية إلى سائل:

أ- الطريقة البيوكيميائية أو كيميائي حيوي وهي تحويل الكتلة الحيوية إلى إيثانول سليلوزي.

ب- الطريقة الكيميائية الحرارية وهي تحويل الكتلة الحيوية إلى إنتاج وقود.

أ- الطريقة البيوكيماوة أو كيميائي حيوي، في هذه الطريقة تشتمل الكتلة الحيوية على ثلاث عناصر وهي السليولوز Cellulose، نصف سليولوز Semi-cellulose ومادة ليجنين (Lignine) غير أنه يفضل استعمال السليولوز فقط لأن تحويله إلى إيثانول سليلوزي أسهل من بقية العناصر. تتم هذه الطريقة على 3 مراحل. المرحلة الأولى يتم فيها استخراج السليولوز ثم تحويل هذا الأخير إلى غلوكوز (Glucose) عن طريق التحليل بالماء بمساعدة خميرة الأنزيمات (Enzyme).

المرحلة الثانية يخمر الغلوكوز بواسطة الخميرة الكيميائية ليصبح إيثانول سليلوزي.

المرحلة الثالثة ينقى الإيثانول السليلوزي بواسطة التقطير وإزالة الماء أي التجفيف.

ب- الطريقة الكيماوية الحرارية أو مايسمى بالوقود السائل عن طريق البيوماس (بي.تي.إل) BTL. يتعلق الأمر بداية على تحميص الكتلة الحيوية ثم تغويزها أي تحويلها إلى غاز عند درجة حرارة أكثر من 1000 °C بحضور بخار الماء أو الأوكسجين. يحصل على ما يسمى بالغاز الإصطناعي Synthesis gas المركب من أحادي الكربون (CO) والهيدروجين *(H_2)*. ثم تأتي المرحلة التالية التي يتم فيها تطبيق تفاعل فيشر– تروبش Fischer –Tropsch وهو التحويل الكيميائي الوساطي للغاز الإصطناعي إلى برافينات خطية حيث يجري عليها عملية التكسير بواسطة الهيدروجين تليها عملية الأزمرة لنحصل في الأخير على غازأويل اصطناعي أو كيروسين ذات الجودة العالية.

3- **الجيل الثالث** وهو تصنيع الوقود الحيوي من الطحالب (Algues) (68) والفطريات المجهرية، Microscopic Fungus , Champignons microscopiques ويعتبر السبيل الأمثل لإنتاج وقود حيوي حيث تكلفة إنتاجه منخفضة، ليس هناك منافسة مع الطريقة الغذائية، أحجام الإنتاج غير محدودة، انخفاض محسوس في انبعاث ثاني أوكسيد الكربون CO_2 و النقص في تبعية الطاقة وأخيرا وليس آخرا لاتوجد منتجات مشتركة لتثمينها.

4.3.2.7 الوقود السائل الاصطناعي Fuels Liquidate Syntheses

يوجد حاليا ثلاث أنواع من الوقود السائل الاصطناعي. يتعلق الأمر بمجموعة من الوقود مصنوعة:

- من الغاز الطبيعي ويسمى الوقود – من الغاز إلى السائل Gas to Liquids (GTL)
- من الفحم ويسمى الوقود– من الفحم إلى السائل Coal to Liquids (CTL)
- من البيوماس ويسمى الوقود– من بيوماس إلى السائل Biomass to Liquids (BTL)

أ- الوقود السائل عن طريق الغاز الطبيعي GTL

طريقة إنتاج هذا الوقود تتم وفق تفاعل فيشر – تروبش Fischer-Tropsch المشهورة. وتتكون هذه العملية من ثلاث 03 وحدات أساسية وهي:

أولا وحدة إنتاج الغاز الاصطناعي ثم ثانيا عملية تفاعل فيشر – تروبش Fischer-Tropsch وثالثا عملية التكسير الهيدروجيني متبوعة بالتقطير التجزيئي لنحصل في الأخير على منتج يتألف من 1/4 وقود البنزين و 3/4 وقود الديزل.

يعتبر هذا النوع من الوقود من أجود أنواع الوقود المحصلة لحد الآن. لا يحتوي على كبريت، ولا أروماتيك ويفضي إلى انخفاض واضح في مجال انبعاث الجزيئات و الهيدروكربونات غير المحترقة و أكسيد الكربون CO. تكلفة إنتاج هذا النوع من الوقود انخفضت هذه السنوات الأخيرة بسبب تطور تقنيات الطرائق وحتى المردود ارتفع بسبب إيجاد جيل جديد من الوسائط.

يجب القول في هذا الصدد أن الغاز الطبيعي أصبح منفذا هاما وسوقا كبيرا للدول المنتجة لهذا الغاز ينافس بشكل جدي النفط الخام في الحصول على منتجات سائلة نقية وخالية تقريبا من التلوث تستعمل كوقود للبنزين.

ب- الوقود السائل عن طريق الفحم CTL

تعتبر هذه الطريقة مكلفة للغاية ولكنها تعتبر من الأهمية بمكان لدى بعض الدول وبشكل خاص بالنسبة للدول التي تملك مصادر هامة من الفحم كالصين والهند. غير أن هده الطريقة لا زالت في طريق التطوير والتحسين تقنيا واقتصاديا.

تجدر الإشارة في هذا الصدد أنه إضافة إلى المنتج الأساسي أي الوقود السائل يحصل أيضا على ثاني أوكسيد الكربون.

ج- الوقود السائل عن طريق البيوماس BTL (أنظر الوقود الحيوي الجيل الثالث) .

4.2.7 الكيروسين Kerosene

يعتبر الكيروسين من القطفات الوسطى لمنتجات التقطير الأولى التي تلي البنزين الابتدائي مباشرة، وهو بذلك يكون متوسط التطاير، إذ لا تزال به نسبة قليلة من البنزين، ولونه يميل إلى البياض المشوب بالاصفرار أو الاحمرار، مما يدل على وجود كمية من الهيدروكربونات الأروماتية. أما نطاق غليان الكيروسين فهو يتراوح بين 280 °C - 130 وحتى 300 °C. ويقع ضمن التشكيلة الهيدروكاربونية C_{10} - C_{14}. وقد يتغير نطاق غليانه وفقا للاستعمال كما أنه تجرى عليه اختبارات متعددة حسب نوع الكيروسين المطلوب. ومن هذه الاختبارات درجات نطاق الغليان (درجة بدء الغليان-درجة انتهاء الغليان)، نقطة الوميض Flash point، اختبار للون بطريقة الجمعية الأمريكية لتحليل المواد (ASTM)، نسبة الكبريت بطريقة المصباح Lamp Method، نقطة الدخان Smoke point، اختبار الاشتعال Burning test، نقطة التجمد Freezing point بالنسبة لإنتاج وقود النفاثات، ونسبة كبريت التآكل (Corrosive sulphur).

وللكيروسين استعمالات متعددة نذكر من بينها كيروسين الإنارة ، وقود الطائرات النفاثة، وقود محركات الجرارات الزراعية وأخرى.

1.4.2.7 كيروسين الإنارة Lighting Kerosene أو **زيت المصابيح** Lamp oil

لا زال إلى يومنا هذا تستعمل قطفة الكيروسين في عمليات الإنارة في القرى والمداشر بالمصابيح المعروفة بفوانيس زيت الكاز (الاسم المتعارف عليه شعبيا) وليس الغاز، إلا أن هذا الاستخدام أصبح على وشك الانقراض بعد دخول الكهرباء بقوة في البيوت والمنازل الريفية. كما أن استعماله في التدفئة والتسخين بقي محصورا. غير أن استخداماته في السكك الحديدية لا زال شائعا في الإشارة والتشوير. ومن خصائصه في التقطير أن يكون أقل من 90 % مقطر حجما عند حرارة 210 °C و 65 % أو أكثر عند 250 °C، 80 % أو أكثر عند 285 °C، مما يجعله من المذيبات الأكثر ثقلا نسبيا. لذا أهم ما يجب أن يتصف به هذا المنتج هو خلوه من المركبات العطرية أو ندرة وجودها لمنع تكوين الدخان أثناء الإضاءة في زجاجات المصابيح، وهو ما يعرف بـ

(اختبار الدخان Smoke point)، بالإضافة إلى عدم تكوين نسبة عالية من الهباب (السناج) على جدران المصابيح عند احتراقه (اختبار الاحتراق Burning test). لذلك يجب على كيروسين الإنارة أو التسخين أن لا يحتوي على نسبة مرتفعة من المركبات الكبريتية والنيتروجينية، وذلك لتفادي تكوين رائحة كريهة أثناء الاحتراق (اختبار نسبة الكبريت الكلي Total sulphur test) واختبار القواعد النيتروجينية، كما تحدد نقطة الوميض لتفادي احتمالات الحرائق أثناء استخدامه أو تخزينه أو نقله (اختبار نقطة الوميض Flash point test).

2.4.2.7 وقود الطائرات النفاثة

إن ظهور الطائرات النفاثة وتطورها بصورة فائقة خلال العقود الخمسة الماضية من القرن الماضي قد فتحت منفذا جديدا وسوقا واسعة لقطفات الكيروسين بحيث أصبح الوقود الأساسي في النقل الجوي والطيران العسكري ويتمتع بمزايا متعددة نذكر منها:

- الادخار بمادة البنزين لاستخدامها في مجالات أخرى.
- تقليل المخاطر نسبيا مقارنة ببنزين الطائرات ذي درجة التطاير العالية.
- توفر الكيروسين كناتج عرضي في المصافي البترولية ولا يحتاج إلى وحدات خاصة لإنتاجه بل يمكن الحصول عليه من وحدات التقطير الأولية، إلا أنه نظرا لاستعماله على ارتفاع جد عال وفي درجات الحرارة المنخفضة فهو ينفرد بمواصفات دقيقة وقاسية وخاصة فيما يتعلق بالماء والشوائب والمواد العالقة وذلك لضمان سلامة الطيران.

يوجد عدة أنواع من وقود الطائرات النفاثة حسب استعمالاتها سواء في الطيران المدني أو العسكري وتسميتها قد تختلف من بلد لآخر وفي هذا المجال يمكن وضع ثلاثة أصناف من الكيروسين مصنفة عالميا في الطيران المدني والعسكري وهي :

1- الكيروسين النفاث آ، Jet A أوJP1 أي Jet Propelled حسب التسمية الأمريكية، وهو يغلي في مجال 150 - 280°C تقريبا، ويطلق عليه في كل من إنكلترا والولايات المتحدة الأمريكية اسم كيروسين الطيران العنفي ATK (Aviation Turbine Kerosine).

2- الكيروسين "النفاث آ-1"، "JET A -1" حسب التسمية الأمريكية أو TR turboréacteur (TRO) حسب التسمية الفرنسية وهو لا يختلف كثيرا عن الكيروسين JET A. ويستعمل في الارتفاعات العالية وفي المناطق الباردة وهو النوع الذي لقي رواجا واسعا لدى كل الطيران المدني العالمي تقريبا.

3- الكيروسين "النفاث ب"، "JET-B" حسب التسمية الأمريكية أو "JP4" أو "TR4" حسب التسمية الفرنسية وهو المستعمل في لطيران العسكري ويتكون من قطارة واسعة تشمل المركبات الخفيفة بحيث يتمتع بمجال غليان واسع 240 °C – 50.

ويعرف بالولايات المتحدة الأمريكية وإنكلترا باسم غازولين الطيران العنفي Aviation Turbine Gasoline (ATG) .

بالإضافة إلى هذا يستعمل الطيران العسكري أنواع أخرى من الكيروسين النفاث مثلF45 أو F40 ولا تختلف هذه الأنواع في تطايرها عن الصنف الثالث.

يوجد نوع أخر من الكيروسين النفاث أثقل شيئا ما وأقل تطايرا من "TRO" أو "JET A -1" والذي يمكن تخزينه في حاملات الطائرات: يتعلق الأمر بـ TR5 أو JP5.

1.2.4.2.7 الخصائص الفيزيائية والكيماوية المطلوبة لوقود الطيران النفاث

هناك عدة عوامل تؤثر على عملية الاحتراق الداخلي لوقود الطيران النفاث وعلى كفاية الاحتراق وبالتالي على حسن أداء التشغيل، ومن أجل أن تتم عملية الاحتراق بشكل جيد، يجب على الوقود النفاث أن يتبخر بشكل سريع، وأن يكون مع الهواء خليطا مشبعا. وبالرغم من أن تركيب كل من جهاز حقن الوقود وغرفة الاحتراق يلعب دورا رئيسا، إلا أن بعض الخواص كالتطاير، التوتر السطحي (Surface tension) ، وكذلك اللزوجة لا يقل دورهم في عملية الاحتراق ورش الوقود في غرفة الاحتراق. لذا من مواصفات الوقود المطلوبة أن تكون درجة تقطير الأكثر من % 10 عند 204 °C، وأن تكون درجة نهاية الغليان أقل من 300 °C، وينبغي على اللزوجة الكينماتية أن تكون أقل من 8 mm^2/s عند 20 °C.

1- الخصائص الفيزيائية لوقود الطيران النفاث

يمثل مقياس الوزن النوعي للوقود النفاث أحد الخصائص المهمة إذ بواسطته يحدد معرفة حمولة الطائرة وتصميم خزان الوقود على أساس الحجم لمدى طيراني معين، إذ كما نعرف يعبأ الوقود على أساس وحدة الحجم، زد على ذلك، فإن العلاقة بين الوزن النوعي والقيمة الحرارية هي التي تحدد الطاقة اللازمة والضرورية للمجال الطيراني، وتؤثر في نفس الوقت على خواص ومزايا المحرك واستهلاك الوقود. وتزداد القيمة الحرارية لوحدات الحجم بارتفاع الوزن النوعي بينما تنخفض القيمة الحرارية لوحدات الأوزان بارتفاع الوزن النوعي لذا يجب أن يستخدم وقود يتمتع بوزن نوعي عال للحصول على أكبر طاقة. ومن ناحية أخرى فإن الوقود ذي الكثافة المرتفعة يساعد على تشكيل رواسب فحمية التي تتكون عادة عند وجود الهيدروكربونات العطرية لذلك حددت نسبة هذه الهيدروكربونات بأقل من % 25 . أما الكثافة فتكون عادة بين 0.760 – 0.840.

وتتمتع الهيدروكربونات النافتينية بقيمة حرارية عالية، لذا وجودها في الوقود النفاث مرغوب فيه. وقد حددت القيمة الحرارية الدنيا حسب مواصفات ASTM بـ 10250 kcal/kg.

2- الخصائص الكيماوية لوقود الطيران النفاث

كذلك يعتبر تكوين الدخان بكميات تفوق المواصفات دلالة على وجود المركبات العطرية أو المركبات الغنية بالكربون وتعتبر عملية احتراق الوقود النفاث المشبع بهذه المركبات أصعب من غيره ويكون مصحوبا بلهب دخاني. وتقاس نقطة الدخان Smoke point في مصباح معياري بالارتفاع الأكثر ممكنا للهب بدون تكوين دخان. وقد حددت مواصفات نقطة الدخان قيما تتراوح بين 10 و 40 mm، أما بالنسبة للكيروسين النفاث آ JET-A أو TRO فقد حدد له الحد الأدنى 25 mm.

إن لنقطة الدخان علاقة مباشرة بالتركيب الكيميائي للوقود، فالبرافينات ذات السلاسل المستقيمة تتميز بنقطة دخان عالية إذ حضورها في الوقود مرغوب فيه أما البرافينات ذات السلاسل المتفرعة (الإيزومبرات) فنقطة دخانها ضعيفة، وبشكل أقل بالنسبة للنافتينات والأروماتية على التوالي.

أ- الثبات الحراري للوقود

كذلك من الخصائص الضرورية والمهمة للوقود النفاث هو ما يسمى بمراقبة الثبات الحراري للوقود خلال التخزين وبوجه خاص عند ارتفاع درجات الحرارة أثناء الطيران. ويتم تقييم هذه الخاصية باختبار يسمى اختبار مقاومة الأكسدة

الحرارية للوقود النفاث Jet Fuel Thermal Oxidation Tester (JFTOT)، وهو يعبر عن مدى قابلية الوقود النفاث لتكوين المواد الصمغية والترسبات على سطوح المعادن ذات الحرارة العالية.

تمرر عينة من الوقود تحت ضغط 34.5 bar في أنبوب من الألومنيوم الساخن (260 °C للوقود النفاث نوع Jet AI) ثم بعد 2h30 من التجربة يسجل الفقد في الضغط عن طريق مرشح ذي 17 microns يوضع عند مخرج جهاز التسخين (ASTM D 3241). وحسب المواصفة المطلوبة يجب أن يكون للوقود النفاث نوع Jet AI أقل من 33 mbar.

وانطلاقا من هذا يتطلب من الوقود أن يكون نظيفا وخاليا من الماء والمواد العالقة وكل ما من شأنه أن يتسبب في انسداد الأنابيب المغذية مما قد يعرقل عمل المرشحات وأجهزة القياس وتذرية الوقود.

ب- خصائص الوقود النفاث عند انخفاض درجات الحرارة

ولما كانت عملية الطيران تتم على علو مرتفع وفي طبقات الجو العليا وبالتالي عند درجات الحرارة المنخفضة التي تتراوح بين 40 °C - و 50°C- ، فإنه ينبغي على الوقود النفاث أن يتمتع بسهولة الجريان وعدم تكوين البلورات الشمعية لضمان ضخه ووصوله إلى المحرك، ولهذا يتطلب معرفة نقطة تجمده. وقد أصبحت هذه الخاصية مطلبا أساسيا وضروريا و حددت بـ 50 °C- بالنسبة لـ TRO أو JET A –1 ، و 60 °C - بالنسبة لـ TR4 أو JET-B. إلا أن المحافظة على هذه الدرجات المنخفظة جدا ليس بالأمر السهل وخاصة عند وجود كمية جد قليلة من الماء حتى ولو كانت آثارا ذائبة في الوقود النفاث. وكما هو معروف فإن الماء، عند انخفاض درجة الحرارة، يصبح غير محلول ويترسب على شكل قطرات صغيرة و عند درجة الصفر يبدأ في التجمد، بحيث أن انخفاض درجة الحرارة على علو يحدث للماء المحلول ما يسمى بالذوبان التبادلي Demixtion والذي يتبلور فورا مما قد يتشكل خطر انسداد المرشحات. ويمكن تخفيض نسبة الماء المحلول بشكل جيد عن طريق تجفيفه بمواد مازة Adsorbent مثل الكربون المنشط Carbon activated أو جل السليكا Silicagel. وعلاوة على هذا يضاف إلي الوقود النفاث مواد مانعة التجمد وسنتطرق إليها لاحقا. ومن جهة أخرى، وبالإضافة إلى هذا فقد تم تصميم كل أجهزة التسخين المسبق للوقود النفاث فوق درجة الصفر. هذا ولنقطة التجمد علاقة مباشرة مع نقطة نهاية غليان الوقود، وبالإمكان تنظيم نقطة التجمد عن طريق تعديل نقطة نهاية الغليان. كذلك من خصائص الوقود النفاث مراقبة نقطة الوميض إذ تعتبر مقياسا للسلامة.

إن المكونات الشديدة التطاير الموجودة على سطح الكيروسين أو الوقود النفاث في حالة التخزين قد تكون ضمن حدود معينة للتركيز بين حدي الانفجارية مما يجعلها تشكل حتى في درجات الشديدة الانخفاض خطرا جديا بحيث أقل شرارة الكتروستاتية قد تحدث ما لا يحمد عقباه سواء على صهريج التخزين أوحتى على الوقود الكائن في صهريج الطائرة. ولهذا فإن صهاريج تخزين الوقود النفاث أو الكيروسين تخضع عادة لمقاييس متشددة، وتدرس دراسة عميقة قبل بنائها، وذلك لتفادي الأخطار التي قد تنجم عنها. وقد عينت نقطة الوميض في مجال 40 °C – 28. ويمكن أن يقال نفس الكلام بالنسبة لضغط البخار، فهذه الخاصية تعبر كذلك عن السلامة والأمن. ذلك أن تكييف الضغط Pressurization (أي الضغط في الطائرة يبقى مساويا لضغط الجو العادي) يمكن أن يشكل خطرا على سلامة الطيران. وتتراوح قيمة ضغط البخار بطريقة ريد بين 140 - 210 g/cm^2 . وأخيرا ينبغي للوقود النفاث أن يكون خاليا من الماء تماما للأسباب الأنفة الذكر، وأن يكون محتوى الكبريت يتراوح بين 0.1 - % 0.5 . الجدول 15.7 يبين مواصفات وقود الطيران المدني حسب ASTM 1655 – 66 T .

2.2.4.2.7 صياغة تركيب الوقود النفاث

يحضر الوقود النفاث كما سبق ذكره من المستقطرات الآتية أساسا من عمليات التقطير الإبتدائي للنفط الخام، وهي القطفة التي يتراوح نطاق غليانها بين 240 – 145 °C أنظر الجدول 15.7.

ويتوقف تحديد هذا النطاق حسب ظروف الإستعمال وتبعا لنوع الخام الذي يجري تقطيره. إلاأن هناك بعض المواصفات للوقود النفاث تجعل مهندسي المصافي مجبرين على تغييرها كلما دعت الضرورة لذلك، مز هذه المواصفات نذكر:

- نقطة التجمد التي يمكن ضبطها عن طريق توسيع نطاق الغليان للقطفة.
- محتوى الهيدروكربونات الأروماتية للنفط الخام الأصلي.
- شروط أخرى يجب الأخذ بعين الإعتبار وهي محتوى الكبريت، الحامضية ودرجة التعامل مع عوامل منع التآكل.

نشير في هذا الصدد أن عمليات التكسير بالهدرجة لقطفات الكيروسين وزيت الغاز وكذلك قطارات التقطير الفراغي تسمح على نحو جيد بالحصول على قطفات متوسطة يمكن إدخالها مباشرة في صياغة تركيب الوقود النفاث.

الجدول 15.7 خصائص الوقود النفاث حسب مواصفات منظمة الطيران العالمية (أياتا)

Specification for Aviation Turbine Fuels ASTM 1655 - 66 T

المواصفة		الكيروسين النفاث آ Jet A	الكيروسين النفاث آ- 1 JET A -1	الكيروسين النفاث ب JET-B
الوزن النوعي $spgr\ {}^{60}/_{60}$		0.8299-0.7753	0.8299-0.7753	0.8017-0.7507
درجات الغليان	(°C)	204.4	204.4	-
10 % حجما		-	-	143.0
20 % حجما		232.2	232.2	187.8
50 % حجما		-	-	243.3
90 % حجما				
الحد الأقصى لنهاية الغليان		287.8	287.8	-
متبقي التقطير	%حجما)	1.5	1.5	1.5
الفقد بالتقطير	%حجما)	1.5	1.5	1.5
ضغط البخار بطريقة ريد	(g/cm^2)	-	-	210
نقطة الوميض	(°C)	65.6 - 43.3	65.6 – 43.3	-
نقطة التجمد	(°C)	- 38	- 48	- 49
القيمة الحرارية الدنيا	(kcal / kg)	10222	10222	10222
المحتوى الكبريتي	(%وزنا)	0.3	0.3	0.3
نقطة الدخان	(حد أدنى)	25	25	25
المركبات الاروماتية	(%حجما)	20 حد أعلى	20 حد أعلى	20 حد أعلى
الراتنجات الموجودة	(mg/100ml)	7 حد أعلى	7 حد أعلى	7 حد أعلى

3.2.4.2.7 الاستعمالات الأخرى للكيروسين

يستخدم الكيروسين كذلك كوقود لمحركات الجرارات الزراعية ولبعض الأجهزة المائية. كذلك يستعمل هذا السائل في عمليات الطهي المنزلي بالإضافة إلى أغراض التدفئة والتسخين كما أشرنا سابقا. ومن مواصفاته الأساسية كوقود منزلي هي اللزوجة التي تعكس مدى قابلية ضخ المنتج للنقل والتذرية، زد على ذلك خاصية عدم احتوائه على نسبة مرتفعة من المركبات العطرية التي تتسبب في تكوين الدخان.

5.2.7 زيت الغاز أو (الغاز أويل) Gas- oil

من منتجات وحدات التكرير الابتدائية زيت الغاز، وهو قطفة وسطية تلي قطفة الكيروسين، وقد تتداخل معها أحيانا. مجال غليانها من 220 °C – 240 °C إلى 310 °C – 350 °C . ويتوقف تحديد هذا المجال حسب نوعية الزيت الخام الذي يجرى تقطيره أو على المعالجة الثانوية في المصفاة إن كانت ضرورية. فمثلا الزيت الخام ذو نسبة منخفضة من الكبريت يكون نطاق غليان زيت الغاز أوسع، كذلك يمكن زيادة مجال غليان الغاز أويل إذا أجريت عليه عملية الهدرجة الثانوية لإزالة الكبريت Hydrodesulfuration.

وقد كان الغازأويل لسنوات عديدة ذلك المنتوج الذي ليس له تلك الأهمية الكبيرة حيث كان يستعمل في محركات خشنة إن صح التعبير لا تتطلب تلك المواصفات الشديدة أو تستدعي عمليات تنقية أو أي عمليات معالجة أخرى. أما الآن فقد أصبح الغازأويل ذلك الوقود المهم يطلب عناية أكبر ومعالجته أكثر حيث أصبح يستعمل تقريبا في جميع المحركات ذات الإحتراق الداخلي.

وقد شاع استخدام زيت الغاز حاليا بكثرة كوقود للسيارات المزودة بمحركات الديزل ذات السرعة العالية والسرعة البطيئة ، و أعطي له اسم زيت الديزل (Diesel Oil) نسبة إلى محرك الديزل(أنظر الفصل الخامس).

منتجات أخرى قريبة من زيت الغاز لا تختلف كثيرا عن الغاز أويل تستهلك بكثرة في محركات الديزل مثل محركات سفن الصيد، الجرارات الفلاحية و مكنات الأشغال العمومية. مواصفات هذه المنتجات هي تقريبا نفس مواصفات الغاز أويل مع تغييرات بسيطة.

توجد كذلك منتجات أخرى من نوع الغاز أويل ولكنها ثقيلة تستخدم في محركات ديزل من الحجم الكبير وذات قدرة قوية كوحدات لجر قاطرات السكك الحديدية، ووحدات لدفع السفن الكبيرة، الجرارات البحرية، المعدات الثقيلة كمحركات شركة كاتربيلار Caterpillar الأمريكية المشهورة، أو في وحدات دفع المستعملة في وحدات حفر الآبار في البحار أو على اليابسة وأخيرا وليس آخرا في محركات الديزل لتوليد الطاقة الكهربائية.

وقد ازدادت أهمية هذا الوقود حاليا وأصبح منافسا عنيدا للبنزين ليس فقط في النقل الثقيل بل وحتى في السيارات ذات الأحجام الصغيرة، وترجع هذه الأهمية للأسباب التالية :

- التطور السريع في تكنولوجيا محركات الاحتراق الذاتي أي محركات الديزل ذات الأسطوانات الصغيرة.
- التوفير الجيد في الاستهلاك عند استعمال هذا النوع من المحركات.

• الانخفاض الهائل في الأسعار مقارنة بأسعار الغازولين إذ أن الرسوم المفروضة على زيت الديزل أقل بكثير من الرسوم على الغازولين.

1.5.2.7 خصائص زيت الغاز (الغازأويل)

إلى أواخر الستينات لم يكن لزيت الغاز تلك الأهمية التي أحيط بها وقود البنزين آنذاك إذ كان يتم استخدام كل من زيت الغاز ومحرك الديزل بشكل مرض دون أي جهد أو إكراه. غير أنه وبدءا من السبعينات ومع التطور السريع لصناعة محرك الديزل الصغير ذات الدوران السريع، ظهرت بعض العوائق خاصة تلك اللوائح المتعلقة بالمحافظة على البيئة التي أصبحت تزداد قسوة وشدة من حين لأخر والكل هذا مرتبط بشكل أو بأخر بتعزيز وتحسين بعض الخواص لزيت الغاز.

إذن وانطلاقا من هذا، أصبح لزيت الغاز شروطا ومتطلبات يجب أن تتوفر فيه حتى يستعمل كوقود في محركات الديزل ويمكن أن نلخصها كالتالي وهي:

1- الكثافة أو الوزن النوعي

2- التطاير أي نطاق الغليان المحدد ونقطة الوميض.

3- متطلبات الجريان والحركية عند انخفاض درجات الحرارة.

4- الاحتراق ويتعلق بالعدد السيتاني.

5- النظافة وتشمل مواصفات الكربون المتبقي، الرواسب، الماء والكبريت.

1. الكثافة أو الوزن النوعي.

تعتبر الكثافة أو الوزن النوعي من الخواص المهمة لزيت الغاز بحيث أن الأجزاء الخاصة بالحقن مثل مضخة حقن الوقود والحاقنات أو (البخاخات) قد تم ضبطها لتجهيز الكمية الواجب حقنها، بينما في غرفة الاحتراق فإن العامل الحاسم والأساسي هو نسبة الهواء إلى الوقود.

وكما سبق ذكره فإن للكثافة علاقة بالقيمة الحرارية لوحدة الحجم، حيث تزداد القيمة الحرارية لوحدات الحجم بارتفاع الوزن النوعي بينما تنخفض القيمة الحرارية لوحدات الأوزان بارتفاع الوزن النوعي وزيادتها عن المواصفات المحددة لها يؤدي إلى تكوين الدخان وانبعاث ما يسمى بأسود الكربون (سناج) من العادم. لذلك فإن تحديد قيمة دنيا للكثافة ضروري للحصول على قدرة عالية كافية لعمل المحرك.

تجدر الإشارة في الأخير إلا أن كثافة زيت الغاز الناتج من وحدات التكرير الابتدائية تكون عادة أقل من كثافة زيت الغاز الآتي من وحدات التكسير بجميع أنواعه، أضف إلا أن مصدر زيت الخام ونوعيته وكذلك مدى نطاق القطفة المستعملة لزيت الغاز الذي يعتبر من البارامترات المؤثرة بشكل مباشر على الكثافة.

وحسب المواصفات الأوروبية فإن زيوت الغاز التجارية تكون كثافتها بين $0.820 - 0.860\ kg/m^3$. أما في الولايات المتحدة الأمريكية فكثافة زيت الغاز هي في حدود $0.843\ kg/m^3$.

2. متطلبات التطاير

إن ظروف حقن زيت الغاز تحت ضغط مرتفع وتحويله أثناء الحقن إلى رذاذ بواسطة حاقن تفرض على هذا الوقود خصائص التطاير جد محددة. لذلك فإن نقطة بداية غليانه تكون في حدود 160 °C – 180 °C، وهذا معناه أنه يحتوي على مجموعة من الهيدروكربونات تشمل C_{14} -C_{20}، مما يضمن سهولة بدء تشغيل المحرك في أية درجة بيئية حتى في الجو البارد. أما نهاية نقطة الغليان فهي تعبر عن وجود قطفات ثقيلة في زيت الغاز، مما قد يؤدي إلى الاحتراق غير التام للوقود في المحرك وتكوين الدخان. لذا فإن المواصفات المطلوبة للقطفة المقطرة حسب منحنى التقطير لزيت الغاز تكون كالأتي (% حجما):

درجة غليان مقطر % 5 أكثر من 250 °C،

درجة غليان مقطر % 85 أقل من 350 °C،

درجة غليان مقطر % 95 أقل من 370 °C .

نقطة بدء الغليان ونقطة انتهاء الغليان لم تكونا موضوع المواصفات. وقد ترك لهما نطاق الغليان واسعا شيئا ما. فبالنسبة لنقطة بدء الغليان درجة غليانها تكون بين 160 °C–180 °C، أما نقطة انتهاء الغليان فدرجة غليانها تكون في حدود 350 °C -385 °C.

ومن ناحية أخرى يجب أن تكون نسبة القطفات الثقيلة غير مرتفعة كثيرة، وذلك تفاديا لتغيير عملية رذاذ زيت الغاز إلى قطرات صغيرة عند الحقن ومن ثم إلحاق الضرر بعملية الاحتراق. على عكس ذلك، تخفيفزيت الغاز بواسطة قطفات من نوع النفطا أو الكيروسين لا يقلل من أداء المحرك. وتستعمل هذه التقنية أحيانا عند الحاجة إلى تحسين خواص عند انخفاض درجة الحرارة.

وأخيرا فإن نقطة الوميض تكون بين 55 °C – 120 °C.

3. متطلبات الجريان والحركية

أ- اللزوجة :

تعتمد عملية الاحتراق وبوجه خاص على اللزوجة، إذ يجب على وقود زيت الغاز أن يتمتع بلزوجة بحدود معينة لضمان عملية التذرية المتكاملة وبالتالي عملية الاحتراق المستمر والمنتظم. وفعلا فإن وقودا ذي لزوجة عالية يزيد من فقد الضغط في مضخة حقن الوقود، ويؤدي إلى تشكيل قطرات كبيرة الحجم مما يخلق صعوبة في تحويل الوقود إلى رذاذ عند مزجه بالهواء، وأخيرا إلى احتراق رديء في المحرك. أما اللزوجة الواطئة فقد تحدث الاحتكاك في المضخة ومن ثم صعوبة عملها وبالتالي التلف السريع للمحرك.

منذ زمن ليس ببعيد كانت المواصفات العالمية للغازأويل تحدد لزوجة لا تقل عن 9.5 mm^2/s عند 20 °C، حاليا فقد تم تعيين مجال لتحديد اللزوجة بـ 2.5 mm^2/s كحد أدنى و 4.5 mm^2/s كحد أقصى وعند درجة 40 °C .

ب- خصائص زيت الغاز عند انخفاض درجات الحرارة

يتم نقل زيت الغاز من الخزان الرئيسي عن طريق مضخة تغذية الوقود إلى مضخة حقن الوقود مرورا بمرشحات ذات تشابك دقيق (بعض الميكرونات) . مضخة حقن الوقود هذه تعتبر من أهم العناصر المكونة للمحرك ومحكمة ميكانيكيا

بدقة عالية بحيث أن تشغيلها الحسن قد يضطرب بسبب وجود الشوائب والمواد الغريبة العالقة بالوقود وبالتالي غلق المجاري والمسالك التي يمر بها الوقود وخصوصا الأجزاء الداخلية للمضخة وفتحات التذرية الدقيقة للحاقنات.

كما سبق ذكره فإن زيت الغاز يحتوي على هيدروكربونات برافينية. بعض هذه البرافينات قد تتحول جزئيا عند انخفاض درجة الحرارة إلى بلورات قد تتسبب في انسداد المرشح الموجود بدائرة التغذية، مما قد ينجر عنه التوقف التام للسيارة. لهذه الاعتبارات تم وضع مواصفات دقيقة لزيت الغاز حتى وإن اتخذت إجراءات تكنولوجية تمنع حدوث هذه المشاكل مثل تسخين المرشحات.

أهم شروط زيت الغاز عند انخفاض درجات الحرارة، هو تمتعه بسهولة الجريان في بداية التشغيل، وهنا يتعلق الأمر بنقطتي التضبب أو التعكير Cloud Point والانسكاب Pour Point و أيضا ما يسمى بدرجة الحرارة الحدية للترشيح (TLF) Température Limite de Filtrabilité أو ما يسمى بالإنجليزية درجة حرارة انسداد المرشح البارد Cold Filter Plugging Point (CFPP)، والتي يجب أن تكون درجات حرارتهم أقل من درجة حرارة البيئة لضمان دخول الوقود إلى المحرك وعدم حصول أي انسداد في المرشحات وأنابيب التغذية.

وقد تكون نقطة التضبب في أغلب الأحيان تتراوح ما بين (0 و °C 15-). و إذا كانت درجات حرارة المحيط أكثر انخفاضا من درجة حرارة التضبب كما هو الحال في الدول ذات الجو البارد، فإن البلورات البرافينية تنمو وتكبر، وتشكل شبكات بحيث تحصر السائل وتمنعه من الجريان. وعند هذه الحالة يبدأ زيت الغاز في التجمد ونصل إلى نقطة الانسكاب، لذا ينبغي أن تكون نقطة الانسكاب ما بين (°C 15- و °C 30 -).

أما درجة الحرارة الحدية لقابلية الترشيح والتي تعتبر كبديل لنقطتي الانسكاب والتضبب، فهي تقيس درجة الحرارة الدنيا التي ينفذ فيها حجم معين من زيت الغاز، خلال وقت معين، وفي جهاز نموذجي للترشيح، وقد تبلغ درجة هذه الحرارة ما بين (°C 15 - و °C 25 -) .

توجد أنواع كثيرة من زيوت الغاز وبمواصفات خاصة تختلف من بلد إلى آخر حسب مواقعها الجغرافية وظروفها الجوية المحيطة بها والجدول التالي يبين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لنوعين من وقود الديزل حسب المواصفات العالمية.

هناك طرق عديدة تستخدم لتحسين خصائص زيوت الغاز عند انخفاض درجات الحرارة وهي :

أ- الانخفاض في نقطة نهاية الغليان لزيت الغاز عن طريق التقليل إلى الحد الأدنى في نسبة القطفات الثقيلة التي تأوي غالبا البرافينات المستقيمة ، وهي المسؤولة كما أشرنا إلى ذلك عن تكوين البلورات عند انخفاض درجات الحرارة.

ب- الانخفاض في نقطة بداية الغليان المنخفضة يسهل الحفاظ على البرافينات الثقيلة على شكل محلول مما ينتج عنه تحسين خواص الغاز أويل عند البرودة. ولا يتحقق هذا إلا باللجوء إلى دمج نسبة معينة قطفات خفيفة كالكيروسين مثلا.

ج- كذلك الطبيعة الكيماوية للنفط الخام المعالج لها تأثيرها المباشر على خواص زيت الغاز عند البرودة.
فالقطفات النفثينية والأروماتية تتميز كل واحدة منها عن البرافينية بثباتها المتين عند انخفاض درجات الحرارة.

د- وأخيرا إضافة مواد تسمى بمحسنات الجريان (Flow improvers) وسنتكلم عنها في باب الإضافات. وتعتبر هذه الوسيلة غير مكلفة إلا أنها تتطلب مراقبة جيدة.

ويتلخص عمل هذه الإضافات في تشتيت البلورات الشمعية، بحيث تمنعهم من أن يجتمعوا في شبكات ذات أحجام كبيرة تتسبب في غلق مسام المرشحات. وتؤثر هذه الإضافات مباشرة في درجة الحرارة الحدية للترشيح (TLF) ونقطة الانسكاب وليس نقطة التضبب. وهذه الإضافات هي عبارة عن بوليمير إسهامي Copolymer متكون من مجموعات من الإيتيلين Ethylene وخلات الفينيل Vinylacetate. عمليا فإن زيت الغاز المضاف إليه هذه المحسنات يشكل فرقا واسعا بين نقطة الضباب ودرجة الحرارة الحدية للترشيح (TLF).

4. الاحتراق (العدد السيتاني)

يعتبر العدد السيتاني أهم دليل على نوعية الاحتراق في محركات الديزل السريعة. وهذا يتوقف بشكل رئيس على التركيب الكيميائي للوقود. إذ كما سبق ذكره فإن محرك الديزل لا يملك شمعات الشرارة الكهربائية وإنما يتقد تلقائيا نتيجة ظروف معينة قد تم التطرق إليها من قبل.

إذن فالعدد السيتاني هو الذي يحدد ظروف وقابلية الاشتعال للوقود إلا أن هذا الاشتعال لا يحدث بصورة آنية بعد ظهور أول قطرة من الوقود من الحاقن Injector، ولكن بعد فترة زمنية. وتستغرق هذه الفترة زمنا مختلفا حسب نوعية الوقود وتركيبه الكيميائي. هذه الفترة الزمنية التي يعبر عنها بفترة التأخر أو التعوق ممثلة اصطلاحا في العدد السيتاني.

وقد تم التطرق إلى كيفية قياس العدد السيتاني في الفصل الخامس. وكلما كان هذا التأخر قصير الأمد كلما جرت عملية الاحتراق في ظروف حسنة والعكس صحيح، أي إذا كان هذا التأخر كبيرا فإن الاحتراق يكون سيئا، وذلك بسبب القطرات التي تكبر ولا تسهل عملية بدء الاحتراق. ومن ناحية أخرى لا يجب أن تكون فترة التأخير جد قصيرة إذ قد تتسبب في تشكيل الفحم على رأس الحاقن. لذا من الضروري والأفضل أن يكون التركيب الكيميائي لوقود الديزل ملائما ومساعدا ومحددا لهذه الفترة للاشتعال الذاتي. وأكثر التراكيب صلاحا لتسهيل عملية الاتقاد والاشتعال الذاتي هي التراكيب البرافينية المستقيمة. أما الهيدروكربونات العطرية والنفثينية فتعتبر غير ملائمة.

والواقع أن العدد السيتاني لا يلعب نفس الدور الذي يلعبه العدد الأوكتاني بالنسبة للبنزينات في الحصول على العلاقة المثلى بين المحرك والوقود. وبوجه خاص فهو لا يؤثر مباشرة على مردود المحرك. إلا أن العدد السيتاني الأقل مما تحدده المواصفات قد يتسبب في إثارة حالات سيئة عند تشغيل المحرك، من ذلك صعوبة بدء التشغيل أي التأخير في الاشتعال ثم حدوث ظاهرة الفرقعة بشكل قوي وخاصة في حالة تخفيف السرعة والانتشار الأكثر للدخان عند الانطلاق.

وقد حددت المواصفات العالمية بأن يكون العدد السيتاني أكثر من 50. ففي أوروبا تباع زيوت الغاز ذات العدد السيتاني في حدود 49 - 55، في الدول الاسكندنافية سمح للعدد السيتاني أن يكون منخفضا وقد يصل إلى 45 - 46 ،كذلك في الولايات المتحدة الأمريكية وكندا فإن العدد السيتاني يكون عادة أقل من 50.

وبصفة عامة فإن محركات السريعة الدوران تحتاج إلى زيت الغاز ذي عدد سيتاني لايقل عن 54. والمحركات ذات السرعة المتوسطة عدد السيتاني لزيت الغاز حوالي 35 تقريبا. أما المحركات ذات السرعة البطيئة فإنها تحتاج إلى زيت غاز عددها سيتاني لايقل عن 25.

5. متطلبات النظافة

وتشمل الاختبارات التالية : الكربون المتبقي، نسبة الرماد، محتوى الكبريت، تحديد الحمضية، نسبة الماء، بحيث يجب أن تكون ضمن الحدود المقررة وزيادتها تؤدي إلى إلحاق الأذى في المحرك وبالتالي التوقف عن العمل.

فمثلا نسبة الرماد ينبغي أن تكون في حدود آثار بحيث لا يمكن قياسها. محتوى الماء أقل ما يمكن، إذ أن الماء عادة ما يتضمن على أملاح مذابة أو عائمة قد تتسرب على أجزاء المحرك.

كما يجب أن لا يحتوي الوقود على الأحماض النافتينية ونسبة الكبريت تتراوح بين % 0.55 - 0.45 وزنا حيث تتسبب في تآكل أجزاء المحرك. كما أن مقدار الكربون المتبقي الزائد عن المسموح به يشير إلى احتواء الوقود على القطفات الثقيلة وقد تتشكل ترسبات في أجزاء المحرك عند الاحتراق.

هناك علاقة مباشرة بين الكبريت الموجود في المستقطرات الآتية من التقطير المباشر والموجودة أصلا في النفط الخام إذ يتوقف محتوى الكبريت بقوة لهذه القطفات على المحتوى الكبريتي للنفط الخام المستخرج منه هذه القطفات. وفعلا فالتقديرات تحدد نسبة الكبريت الموجود في المستقطرات بحوالي مرتين أقل مما هو موجود في الخام نفسه.

إلى غاية 1994 كانت المواصفات المفروضة على كمية الكبريت في زيت الغاز قريبة من % 0.3 – 0.2. غير أنه في هذه الحالة وللوصول إلى هذا الرقم يجب اللجوء إلى إجراء نزع الكبريت بالهيدروجين الذي يشتغل في ظروف قليلة القسوة نسبيا. أما حاليا فالأمر يختلف، فقد أصبحت كمية الكبريت على المستوى العالمي كحد أعلى % 0.05. وهذا يتطلب تغيير ظروف تشغيل الوحدات الموجودة أو إنشاء وحدات جديدة.

2.5.2.7 تحسين الجودة التشغيلية لوقود الديزل بالإضافات

سبق أن ذكرنا أن العدد السيتاني لوقود الديزل يجب أن يكون على الأقل في حدود 45 - 50. وقد يحصل هذا الوقود من أنواع البترول ذات القاعدة البرافينية، وهذا ليس دائما إذ خلص مهندسو المصافي إلى زيادة إضافات لرفع هذا العدد السيتاني. وهي عبارة عن مواد كيميائية مؤكسدة غير ثابتة تساعد على الاتقاد الذاتي (أنظر فصل الإضافات) .

ومن بين هذه المواد التي تستعمل تقريبا وحدها هي نترات الألكيل مثل نترات 2 – اثيل– هكسيل -ethyl-hexyle 2 nitrate الذي انتشر استعمالها بكثرة نظرا لفعاليتها وقلة التكلفة. وقد أطلق اصطلاحا على هذه المواد اسم محسنات اتقاد الديزل Diesel Ignition Improvers DII. وقد لوحظ أن هذه الإضافات قد تحدث تأثيرا جيدا على العدد السيتاني لزيت الغاز الآتي من وحدات التكسير بكافة أنواعه، بينما يقل التأثير على زيت الغاز الآتي من الوحدات الأولية للتكرير وتضاف هذه الإضافات بنسبة % 0.1 حجما. ويتحسن العدد السيتاني بزيادة 3 إلى 5 نقاط لزيت الغاز أساسها 45-48.

إن تحسين العدد السيتاني عن طريق هذه الإضافات قد ينجر وراءه سلوك جيد للمحرك من ذلك نقص في ظاهرة الخبط والبدء في تشغيل المحرك بشكل مرض وخاصة في ظروف البرد. إلا أنه تبين أن وجود هذه المواد في زيت الديزل قد تزيد من تلوث الأجواء وبشكل مطرد.

إضافات أخرى

هذه المواد تتمثل في مواد مانعة الدخان لخفض إنبعاثات المواد الدقيقة من العادم التي تؤثر على تلوث البيئة وحجب الرؤية في الطرقات المزدحمة، وكذلك مضادات التآكل والأكسدة.

3.5.2.7 صياغة تركيب وقود الديزل

كما أشرنا سابقا فإن زيت الغاز أصبح يكتسب أهمية بالغة، وشاع استخدامه بكثرة حتى في السيارات ذات الأحجام الصغيرة، وذلك للأسباب التي ذكرناها آنفا، وأصبحت الشركات الكبرى العالمية لصناعة السيارات تتجه نحو صناعة محركات الديزل أكثر من باقي المحركات. ولما كان وقود الديزل يتميز بصفات خاصة كاستعماله تحت درجات حرارة منخفضة وعدد سيتاني كاف للحصول على عملية احتراق جيدة، زد على ذلك ضرورة إزالة الكبريت،ثم أخيرا وليس أخرا ظاهرة تلوث البيئة التي أحدثت إشكاليات لازالت آثارها حتى وقتنا الحاضر، لذا فإن الحصول على هذا النوع من الوقود أصبح الشغل الشاغل لرجال مصافي التكرير.

ويمكن أن نلخص الخصائص التي يهتم بها بالدرجة الأولى رجال المصافي هي:

- سلوك الوقود عند درجات الحرارة الواطئة؛
- العدد السيتاني؛
- محتوى الكبريت.

وقد تم دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمجموعة من المستقطارات البترولية التي قد تكون بعض خصائصها متطابقة إلى حد ما في صياغة تركيبة زيت الغاز. الجدول 16.7 (39) يبين بعض الخواص الفيزيائية الكيميائية للروافد الأساسية المحتملة أن تتدخل في تكوين زيت الغاز.

يلاحظ من خلال هذا الجدول أن خصائص زيت الغاز الناتج من التقطير المباشر (Straight Run) يتوقف بالدرجة الأولى على مصدر النفط الخام أي تركيبه الكيميائي و مجال نطاق الغليان للقطفة (نقطة بدء الغليان ونقطة نهايته) . فبينما تقدم النفوط البرافينية مقاطع ذات عدد سيتاني عال ولكن مع خواص سيئة في جو بارد، نرى عكس ذلك في النفوط النافثنية أو الآروماتية.

ومن ناحية أخرى هناك علاقة ترابطية بين نقطتي التضبب ونهاية التقطير. ولذا فإن هبوط درجة حرارة التضبب تحت 0°C ينجر عنه بالضرورة انخفاض في نقطة انتهاء الغليان أي أقل من 370 °C - 360. وبعبارة أوضح، إذا كان الانخفاض في نقطة التضبب بمعدل درجة واحدة (1 °C) فهذا معناه أنه هناك خسارة في مردود النفط الخام بـ 0.5 % وزنا. وحيث أن هناك زيادة في طلب الغاز أويل كما هو معروف فإنه مما لاشك فيه قد يحث رجال المصافي على رفع درجة حرارة نهاية الغليان، ولكن على حساب نقطة التضبب مما يتسبب في ارتفاع نقطة التضبب بـ 1 °C وهذا غير مقبول. لذلك فإن محاولة الوفاق بين النوعية والكمية قد تبدو صعبة للغاية.

ومن جهة أخرى نقطة التضبب المنخفضة يدل على وجود المركبات النافثينية والأروماتية بشكل مكثف، يعطي في نفس المصاف أعداد سيتانية ضعيفة، وهذا يزيد من تعقيد الأمور في البحث عن الصيغة المثالية. ولتجنب هذه المشاكل يبدو أن أحسن

حل هو إضافة مواد محسنة لكل من نقطة التضبب والعدد السيتاني.أما الغازأويل الناتج من التكسير الحراري FCC وهو ما يسمى بزيت السولار الخفيف [2] Light Cycle Oil (LCO)، فهو يتميز بعدد سيتاني ضعيف (حوالي 20) وبنسب عالية للهيدروكربونات الأروماتية وبمحتوى الكبريت والنيتروجين العاليين جدا مما جعل تحديد إدماجه في خليط الغازأويل بنسب لا تتعدى 5 إلى % 10 .

كذلك زيوت الغاز الآتية من عمليات خفض اللزوجة Viscosity Breaking وعمليات التفحم Cooking تعطى عددا سيتانيا أحسن مقارنة مع زيت السولار الخفيف السالف الذكر، وتعتبر غير ثابتة لذا يجب معالجتها عن طريق الهدرجة قبل الاستعمال.

التكسير الهيدروجيني يقدم غاز أويل ذات نوعية جيدة من حيث العدد السيتاني وتعامله مع درجات الحرارة المنخفضة و الثبوتية إضافة إلى محتواه الكبريتي الذي يبلغ % 0.0005 وزنا. إلا أن هذا النوع من الوقود لا ينتج بشكل مكثف في المصافي لسبب بسيط وهو أن هذا الإجراء لم يتطور بعد بشكل مرض لارتفاع كلفته. هناك إلى جانب هذه الإجراءات، التي تمون بشكل أو بآخر الأسواق بمادة الغاز أويل، إجراءات أخرى تعتمد على ما يسمى بإجراء أوليغوميرية الأوليفينات الخفيفة Oligomerisation متبوعة بعملية الهدرجة. وزيت الغاز المحصل منها يحتوي على عدد سيتاني يتراوح بين 40 - 50 والأكثر من هذا فهو لا يحتوي لا على الكبريت ولا على الهيدروكربونات الأروماتية.

4.5.2.7 خصائص زيوت الغاز التجارية

يوجد حاليا في العالم ثلاثة أنواع من الغاز أويل هي:

• **الغاز أويل الأوروبي** المنزوع منه الكبريت حتى% 0.05 له نقطة التضبب بحدود (0 إلى °C 8 –) ومحتوى المركبات الآروماتية تكون غالبا بين 20 و % 30.

• **الغاز أويل الأمريكي** (الولايات المتحدة الأمريكية، كندا)، يتمتع هو الأخر بمحتوى كبريتي هابط حوالي (% 0.05)، وخواص متميزة عند درجات الحرارة المنخفضة (نقطة التضبب في حدود °C 15–، ونقطة انتهاء الغليان منخفضة – 330) .340 °C)

• **الغاز أويل "الخاص"** يستخدم في أوروبا وخاصة في البلدان الاسكندنافية (النرويج، السويد) يتميز عن باقي زيوت الغاز بمحتوى كبريتي جد منخفض (من 10 إلى 50 ppm) ومركبات آرومانية (من 5 إلى % 20) . نقطة التضبب أيضا جد منخفضة °C 25-، نطاق مجال الغليان ضيق حيث نقطة انتهاء التقطير أقل من °C 320. إلا أن عدده السيتاني أقل من 50. ويوصى لهذا الغازأيول باستخدامه لخفض انبعاث المواد الملوثة منه.

6.2.7 زيوت الوقود أو الفيول أويل Fuels Oils

يدخل ضمن هذا الصنف كل أنواع الوقود المستعمل في محركات الديزل ذات السرعة البطيئة كمحركات الديزل البحرية أو المستخدم في منشآت مختلفة للتسخين كأفران التسخين في العمليات الصناعية والمراجل البخارية ووحدات توليد الطاقة الكهربائية وغيرها، بالإضافة إلى استخدامه في الاستهلاك المنزلي لأغراض الطبخ والتدفئة والتسخين. وقد تتنوع زيوت

[2] أي Light Solar Oil زيت الشمس الخفيف أي القطفة الثقيلة لزيوت الإنارة وسميت بـ LCO أي Light Cycle Oil أي المعاد تكريرها.

الوقود إلى أنواع متعددة بحيث تختلف أساسا عن بعضها بسيولتها أو بلزوجتها المتصاعدة إضافة إلى نسبة الكبريت، لذلك تعتبر اللزوجة الخاصية الأساسية في تصنيف زيوت الوقود نظرا لأهميتها أثناء الضخ والتذرية للوقود من جهة، وفي ضبط محركات الديزل (أي تغيير الحاقن) وتنظيم عملية الاحتراق من جهة أخرى.

وعملا بذلك يصنف زيت الوقود إلى أربعة أصناف رئيسية :

زيت الوقود المنزلي	Domestic Fuel Oil (DFO)
زيت الوقود الخفيف	Light Fuel Oil (LFO)
زيت الوقود الثقيل	Heavy Fuel Oil (HFO)
زيت الوقود البنكر البحري	Marine Bunker Fuel Oil (BFO)

هذه الأصناف هي في أغلب الأحيان منتجات تتكون نتيجة خلط أجزاء مختلفة تنتج في المصفاة. وقد تشمل القطفات الثقيلة للتقطير المباشر أي الخام المختزل (Reduced crude) ومنتجات ثانوية كزيت الغاز الآتي من التقطير الفراغي أو من عمليات التكسير الحراري أو أحيانا من عمليات كسر اللزوجة (Visbreaking) وأخيرا وليس أخرا من المستخلصات Extract المحصل عليها من زيوت التزييت.

الجدول 16.7 أمثلة لبعض المقاطع البترولية المستعملة في تركيبة الغاز أويل

الخصائص	التغذيـــــة									
	خام برافيني			خام نافثيني		مستقطرات تحت التفريغ		متبقي تحت التفريغ		متبقي جوي منـــــزوع الأسفلت
	التقطير الجوى			التقطير الجوي		التكسير المحفز السائلي	التكسير الهيدروجيني	خفض اللزوجة	التفحيم	التكسير الهيدروجيني
المردود (%وزنا)	30.3	32.8	36.7	29.2	47.2	10.15	30-40	5-15	35	20
الكثافة عند 15°C (kg/dm^3)	0.835	0.825	0.843	0.827	0.856	0.930	0.814	0.845	0.900	0.807
التقطير (°C)										
بدء الغليان	170	180	170	180	170	170	220	170	170	260
انتهاء الغليان	370	375	400	350	370	370	370	370	370	380
نقطة التضبب* (°C)	5-	2-	1+	10-	20-	5-	17-	4-	8-	13-
نقطة الانسكاب (°C)	12-	9-	6-	18-	33-	14-	20-	18-	20-	18-
العدد السيتاني	50	51	54	54	43	24	64	40	28	70
محتوى الكبريت (% وزنا)	0.12	0.04	0.83	0.80	0.09	2.9	0.001	2.33	2.10	0.0005

* ملاحظة: النتائج المسجلة الخاصة بنقطة التضبب هي نتائج مأخوذة من المختبر. والحقيقة أنه عند صياغة تركيبة الغاز أويل في المصافي فإن خواص هذا الأخير عند انخفاض درجة الحرارة تكون غير مرضية بحيث يصل النقص إلي 6°C وهذا في حالة المحافظة على نفس مردود الزيت الخام. المصدر آلف توتال Elf Total.

وعلى كل مخلوط في إنتاج زيوت الوقود أن يتمتع بالمواصفات الخاصة بصنفه. لذلك تستخدم ضروب الفيول أويل تبعا لمواصفاتها حسب حجم ونوعية الوحدة أو الجهاز المستعمل. وبالإضافة إلى خاصية اللزوجة اللازمة لمعرفة نوعية زيوت الوقود، توجد خصائص أخرى لا تقل أهمية لتقدير جودة ونقاوة هذه المنتجات وهي نسبة الكبريت، محتوى الرماد، تكوين الأوحال والترسبات، درجة الانسكاب، محتوى الكربون ونسبة المياه.

وقد تتغير المواصفات من بلد لآخر ومن منطقة إلى أخرى حسب ما تمليه ظروف استعمال هذه المنتجات في الأجهزة والوحدات الصناعية المختلفة وكذلك إلى طبيعة التشريعات المعمول بها في الدول الصناعية للحفاظ على الطبيعة من التلوث.

1.6.2.7 زيت الوقود المنزلي Domestic Fuel Oil DFO

يمثل زيت الوقود المنزلي تشابها كبيرا مع زيت الغاز (الغاز أويل) في خصائصه العامة ولا يختلف عنه سوى في القيمة الضعيفة للعدد السيتاني بحيث كلاهما ينتميان إلى ما يسمى بعائلة القطارات الوسطية Distillates middle. وقد سجل زيت الوقود في السبعينات استهلاكا ملحوظا في أوروبا وأمريكا. إلا أنه في الثمانينات بدأ الطلب عليه ينخفض بشكل متزايد نتيجة تطور طاقات غير نفطية، كالطاقة النووية والفحم الحجري وغيرهما. وأصبح الغاز الطبيعي منافسا قويا له. وبالرغم من هذا كله يبقى زيت الوقود يلعب دورا مهما في التوازنات النفطية للدول الصناعية.

يستخدم زيت الوقود المنزلي أساسا في الاستهلاك المنزلي لأغراض الطبخ والتدفئة المنزلية وخاصة في التدفئة المركزية والإنارة أحيانا وفي ماكينات الديزل الثابتة أو ذات السرعات المنخفضة وفي محركات بواخر الصيد والآليات. ولتفادي الغش الضريبي وعدم استعماله في النقل البري يضاف إليه مواد ملونة (أرثوتولوين Ortho toluene، أرثوأزوتولوين Orthoazotoluene ليصبح ذا لون أحمر أرجواني rouge ecarlate مع عناصر كاشفة مثل أمين ثنائي الفينيل Diphenylamine والفرفورال Furfural بمقدار 5g/hl و 1g/hl على التوالي. وبهذه الطريقة يمكن كشف أي غش أو احتيال محتمل.

1.1.6.2.7 خصائص زيت الوقود المنزلي

بشأن مواصفات زيت الوقود المنزلي لا تختلف مواصفات هذا الأخير عن مواصفات زيت الغاز إلا في خصائصه عند انخفاض درجات الحرارة. وفعلا وكما سبق ذكره فإنه في فصل الشتاء من المتطلبات الضرورية لزيت الغاز، أن تكون درجة حرارة انسداد المرشح البارد CFPP على الأقل 15 °C– وقد تصل إلى 20 °C- إذا كان الجو أكثر برودة في حين مواصفات زيت الوقود المنزلي تبقى نفسها في كل فصول السنة، إذ قيم كل من نقطة التضبب ونقطة انسداد المرشح البارد ونقطة الانسكاب هي على التوالي 2 °C+، 4 °C ، 9 °C -. كذلك وبما أن زيت الوقود المنزلي يعتبر أثقل قليلا من زيت الغاز أو من زيت الديزل، لذلك فإن بقية مواصفاته بصفة عامة تكون أقل حدة.

أما محتوى الكربون المتبقي (بطريقة كونرادسون) فقد أوصت المواصفات أن لا تتجاوز نسبته في كل الأحوال % 0.35. وتعتبر هذه النسبة مرضية بحيث تجعل المحارق تعمل بكيفية طبيعية بدون ترسبات وبنسب قليلة من المواد الملوثة.

كذلك يمكن أن يقل العدد السيتاني لهذا المنتج إلى 45 وهذا العدد كاف لضمان عمل جيد لمحركات الديزل كالجرارات وآليات الأشغال العمومية التي تتغذى من زيت الوقود المنزلي.

أما نقطة الانسكاب (Pour Point) فقد تكون في حدود 23 °C - وتمثل أوطأ درجة حرارة ينسكب عندها الوقـود للحصـول على قابلية الضخ والجريان.

الجدول 17.7 (39) يبين بشكل ملموس الفرق في الخصائص عند انخفاض درجات الحرارة بالنسبة لكل مـن زيـت الغـاز وزيت الوقود المنزلي. أما بالنسبة لمحتوى الكبريت فقد أوصت المواصفات إلى غاية 1992 بتحديده لكل مـن زيـت الغـاز وزيـت الوقود المنزلي بـ % 0.3 . ثم ابتداء من أول أكتوبر 1994 أصبح محتوى الكبريت لا يتعدى % 0.2 إلا أنـه بـدءا مـن أول أكتـوبر 1996 فقد أوجبت أغلب دول العالم على إزالة الكبريت مـن زيـت الغـاز إلى حـدود % 0.05 كمـا سـبق ذكـره، بينمـا المحتـوى الأقصى للكبريت بالنسبة لزيت الوقود المنزلي بقي على حاله مؤقتا أي محددا بـ % 0.2.

وكما هو معروف وللتذكير فإن للكبريت مساوئ عديدة من بينها :

- خفض القيمة الحرارية بمعدل 83 kcal / kg لكل % 1 كبريت.
- تآكل معدات الاحتراق.
- تكوين الترسبات أثناء خزن الوقود وكذلك تلوث البيئة عن طريق أكسيد الكبريت الناتجة من عملية الاحتراق.

الجدول **17.7** المقارنة بين الخصائص الطبيعية لكل من زيت الغاز وزيت الوقود المنزلي

الخصائص			المنتج	
			زيت الغاز	زيت الوقود المنزلي
الكثافة		(kg/l)	0.824	0.860
اللزوجة الكنماتية عند 20°C		(mm^2/s)	3.47	6.20
محتوى الكبريت	(%وزنا)		0.206	0.300
نقطة التضبب		(°C)	- 8	+ 3
نقطة انسداد المرشح البارد		(°C)	- 25	- 3
نقطة الانسكاب		(°C)	- 27	- 21
نقطة بدء التقطير		(°C)	167	185
نقطة انتهاء التقطير		(°C)	364	374
العدد السيتاني			50.5	48.0
القيمة الحرارية الدنيا وزنا		(kJ/kg)	42825	42220
القيمة الحرارية الدنيا حجما		(kJ/l)	35285	36310
محتوى الكربون		(%)	86.0	87.2
محتوى الهيدروجين		(%)	13.35	12.7

2.6.2.7 زيت الوقود الخفيف Light Fuel Oil

أهم خاصية لهذا المنتج أن تكون لزوجته في حدود 15 - 9 cSt (سنتي ستوكس) عند 50 °C ونسبة الكبريت الكلي لاتزيد عن % 2. لذلك مجال استخدامه لا يختلف كثيرا عن مجال زيت الوقود المنزلي فهو يستعمل أيضا في التدفئة المركزية وفي ماكينات الديزل الثابتة أو ذات السرعات المنخفضة وفي محركات بواخر الصيد والآليات.

3.6.2.7 زيوت الوقود الثقيلة Heavy Fuel-Oils

نظرا لتوفرها بكميات كبيرة في المصافي البترولية وخفض سعرها مقارنة بالمستقطرات الخفيفة والوسطية تستخدم هذه الزيوت بصورة أساسية كوقود صناعي في مجالين رئيسيين للاستعمال:

أولا –كوقود صناعي للاحتراق في الأفران الصناعية، مثل أفران المصافي والوحدات البتر وكيماوية ومحطات لتوليد الطاقة الكهربائية ومصانع الإسمنت ومصانع الزجاج وصناعة الحديد إلى غيرها.

ثانيا – كوقود لتغذية السفن الكبيرة المدفوعة بمحركات الديزل ذات السرعة البطيئة والقدرة الكبيرة وهو ما يسمى بزيت البنكر البحري (Marine Bunker Fuel Oil).

ورغم تطوير طاقات أخرى قد تكون ببديلة لهذه الزيوت، كالطاقة النووية مثلا، إلا أنه على ما يبدو لا يمكن الاستغناء عن هذه الزيوت في بعض الصناعات كصناعة الأسمنت، والحديد إلخ... .

تدخل ضمن هذه المجموعة أربعة أصناف حسب التصنيف الفرنسي(50) وموزعة كوقود للاحتراق في العمليات الصناعية وهي كالتالي:

نوع الوقود	النسبة المستهلكة
• الفيول رقم 1	0.2 %
• الفيول رقم 2 العادي	73.9 %
• الفيول رقم 2 BTS أي ذي المحتوى القليل من الكبريت	11.0 %
• الفيول رقم 2 TBTS أي ذي المحتوى القليل جدا من الكبريت	14.9 %

وتختلف هذه الزيوت في نوعيتها بشكل أساس بالنسبة للزوجة ونسب الكبريت. ويتوقف محتوى هذا الأخير في هذه المنتجات على مصدر النفط الخام إن كان ثقيلا أو خفيفا، وقد تصل نسبته أحيانا إلى % 4 كما هو مبين في الجدول 18.7 (50). ويتطلب أحيانا استعمال طريقة الهدرجة لتقليل كمية الكبريت بالإضافة إلى كمية المعادن عندما تكون هذه الزيوت مادة تغذية لوحدات التكسير.

كان زيت الوقود في السبعينات يتكون أساسا من المتبقي من التقطير الجوي أو ما يسمى بالخام المختزل وخاصة في البلدان التي تنتج خام خفيف كالجزائر مثلا. أما الآن، فإنه يتم الحصول على هذه الفيول الثقيلة عن طريق مزج المتبقي من التقطير الجوي مع المتبقي من التقطير الفراغي وأحيانا المتبقي من عمليات التحويل أي عمليات التكسير بالعوامل المساعدة، وعمليات التفحيم وعملية كسر اللزوجة. هذه العمليات تعطي بالطبع منتجات خفيفة غاز، بنزين، ولكن كذلك مركبات ثقيلة جدا بها شوائب يمكن دمجها في زيوت الوقود، وكذلك المستخلص Extract من صناعة زيوت التزييت. الجدول 19.7 (50) يعطى بعض الخصائص لبعض المكونات الأساسية لزيوت الوقود الثقيلة.

الجدول 18.7 المواصفات الطبيعية لأنواع زيوت الوقود الثقيلة

الخصائص		زيوت الوقود			
		رقم 1	رقم 2 عادي	رقم 2 محتوى الكبريت قليل	رقم 2 محتوى الكبريت قليل جدا
اللزوجة الكينماتية	(mm^2/s)				
	عند 50°C (حد أدنى)	15	110	110	110
	عند 50°C (حد أعلى)	110	-	-	-
	عند 100°C (حد أعلى)	-	40	40	40
نقطة الوميض حد أدنى	(°C)	70	70	70	70
درجة الغليان	(%حد أعلى)				
	عند 250 °C	65	65	65	65
	عند 350 °C	85	85	85	85
محتوى الكبريت	حد أعلى (%وزنا)	2	4	2	1
محتوى الماء	حد أعلى (%وزنا)	0.75	1.5	1.5	1.5
محتوى الرواسب	حد أعلى (%وزنا)	0.25	0.25	0.25	0.25

الجدول 19.7 الخصائص النموذجية لبعض المكونات الأساسية لإنتاج زيوت الوقود

الخصائص		متبقي جوي (عربي خفيف)	متبقي تحت التفريغ	متبقي خفض اللزوجة من متبقي تحت التفريغ	زيت السولار الخفيف (LCO) محتوى كبريت قليل	زيت التشغيل الثقيل (HCO) محتوى كبريت قليل
اللزوجة الكنماتية عند 100°C	(mm^2/s)	46	1 500	7 500	1	1.7
الكتلة الحجمية	(kg/l)	0.972	1.026	1.040	0.899	0.942
كربون كونرادسون	(% وزنا)	10.8	18.9	26.9	< 0.1	< 0.1
أسفالتين	(% وزنا)	3.2	6.4	16.6	0	0
كبريت	(% وزنا)	3.4	4.5	4.8	0.5	1.0
نيتروجين	(ppm)	2 500	3 000	3 500	370	1 500
معادن	(ppm)	65	215	257	0	0

إلا أن الهدف الأساسي من عملية المزج هو الحصول على منتج يتطابق ومواصفات اللزوجة الكينماتية ونسبة الكبريت. لذلك فإن إضافة كميات من المقاطع الخفيفة مثل زيت السولار الخفيف (LCO) Light Cycle Oil أو زيت الوقود المنزلي DFO، وكذلك الاختيار الأحسن لقطفات أساسية ناتجة عن نفوط خامة ذات محتوى كبريتي قليل تساهم بلا شك في إيجاد منتجات زيوت الفيول أويل الثقيلة ذي المواصفات المطلوبة تضمن في آن واحد استعمالا جيدا للوقود من جهة وتعمل على تفادي تلوث البيئة من جهة أخرى.

ومن متطلبات استخدام هذه الفيول أويل الثقيلة أن تكون منشآتها سواء للتخزين أو للضخ وأيضا شبكات أنابيب التوصيل ساخنة ومغلفة بشكل يجعل الوقود دائما في حالة سائل حتى يمكن ضخه ونقله إلى المحارق ثم رشه وتذريته بدقة لغرض الاحتراق.

4.6.2.7 زيت الوقود البنكر البحري أو زيت وقود للسفن Marine Bunker Fuel Oil BFO

كلمة **بنكر** Bunker بالإنجليزية [2] تعني مخزن وقود ويرادفها بالفرنسية Soute ومنها أطلق على زيت وقود السفن التعبير "زيت البنكر البحري"، وتعتبر من الزيوت الثقيلة السالفة الذكر وخصائصها لا تختلف كثيرا عن هذه الأخيرة. تغطي في الحقيقة في تطبيقاتها كل محركات الديزل للاستعمال غير الطريق، ذات قدرة عموما تفوق 500 kilowatts.

مجالات استخدام هذه الزيوت متعددة نذكر من بينها وحدة توليد الكهرباء كما سبق ذكرها آنفا Electric generating set لإنتاج الطاقة الكهربائية، النقل بالسكة الحديدية لجر القاطرات، تغذية محطات الضخ الموجودة على منصات الحفر وكذلك لتدريب مجموعات الإسعاف خاصة في محطات توليد الطاقة النووية. إلا أن الاستعمال الرئيس هو في البواخر ذات الحمولة الكبيرة .

وبما أن محركات الديزل الكبيرة تتميز عادة بصلابتها وخشونتها، إلا أن ذلك لم يمنعها من فرض بعض المتطلبات الخاصة بنوعية الوقود. لذلك فإنه فإذا كان إدامة هذه المحركات والحفاظ على أدائها الجيد يمثل الشغل الشاغل لكل من صانعي السفن ومستخدميها، فإن رجال المصافي هم أيضا في تحد مستمر في مواجهة مشاكل أساسية في إيجاد منتجات الأكثر ثقلا و بجودة عالية تخضع لمقاييس عالمية.

والملاحظ أن زيت البنكر البحري لا زال ثابتا نسبيا بالنسبة للاستهلاك منذ عدة سنوات في حين نرى أن استهلاك زيت الوقود الصناعي قد انخفض بشكل محسوس وهذا راجع إلى التطور السريع للطاقة النووية إذ أصبحت هذه الأخيرة البديل له في كثير من الصناعات ومع ذلك ومهما بلغت هذه الأخيرة من تطور فإن استعمال هذه الزيوت يبقى ينافس بقية الطاقات أولا لتوفره بكميات كبيرة في المصافي وثانيا رخص ثمنه مقارنة بالقطفات الخفيفة والمتوسطة.

1.4.6.2.7 التصنيف العام لزيوت الوقود البحري

يبدو أنه لا يوجد تصنيف دقيق وأكثر صرامة لزيوت الوقود الثقيلة مثل ما هو موجود بالنسبة لزيوت الوقود البحري. لذلك من شروط استخدام الوقود البحري أن يكون خاليا من كل الشوائب. وبالفعل يوجد حاليا على مستوى كل محركات السفن التجارية تجهيزات خاصة على مستوى مدار التغذية لمعالجة الوقود ونزع كل الترسبات والشوائب منه قبل حقنه في المحركات. إذ، بالإضافة إلى خصائص الوقود البحري والمدة الطويلة التي يتم فيها تخزين الوقود فإن البيئة الدائمة التي تعيش فيها السفن قد تسمح وبشكل خاص ببروز مركبات جديدة كالماء والرمل أو ظواهر أخرى كالصدأ تعمل على تلوث الوقود.

لقد تم تصنيف زيوت الوقود وتحديد نوعه حسب المواصفات العالمية ISO 8216 وISO 8217 إذ بموجب هذا التصنيف (59)، أصبح كل الوقود البحري ينتمي إلى صنف F. ثم تم تحديد هذا الصنف بثلاث حروف. الحرف الأول (D أو R) يدل على نوعية المنتج (Distillat أو Residue) أي (قطارة أو متبقي) ؛ الحرف الثاني (M) وهو يشير إلى استعمال (بحري) Marine؛ الحرف الثالث بدءا من (A إلى L) وكذلك حرف (X) هو لتمييز المنتجات من حيث خصائصها. وأخيرا نجد في فئة المتبقي رقم (... 10, 15, 25) يشير إلى اللزوجة الكينماتية العظمى (mm^2/s) عند 100 °C.

لنأخذ مثلا الوقود ISO–F–RMD–15 هو منتج نفطي وفق المواصفات ISO من النوع المتبقي يستعمل في البحرية وله لزوجة كينماتية عظمى 15 mm^2/s عند 100 °C.

الجدول 20.7 والجدول 21.7 يضمان مجموعة من المواصفات لمختلف زيوت الوقود البحري والموزعة على الفئتين Distillats و Residues.

تجدر الملاحظة هنا أن زيوت الوقود من عائلة Distillats ينصح بها للاستعمال في محركات الديزل السريعة أما زيوت الوقود فئة Residue فهي تناسب محركات الديزل نصف السريعة أو البطيئة.

2.4.6.2.7 خصائص زيوت الوقود الثقيلة

1- الكثافة

تكون الكثافة عادة لزيوت الوقود الثقيل أكثر من 0.920 kg/dm^3 عند 15 °C ، أما بالنسبة لزيت البنكر البحري فإن الكثافة تكون بحدود 0.920 kg/dm^3 و 0.890. وفي بعض الأحيان تصل إلى عدد واحد أو أكثر عندما تكون مكونات الوقود هي المتبقي الآتي من وحدات التقطير ووحدات التكسير كما هو مبين في الجدول 21.7.

إن مستعملي محركات الديزل البحري يولون اهتماما كبيرا لهذه الكثافة العالية وذلك خشية من وجود الماء في الوقود. وفي حالة وجود الماء فقد يمكن اللجوء إلى إنشاء ما يسمى بالمستحلبات ماء – وقود، التي تساعد على تذرية الوقود بشكل أحسن وتخفيض المواد الملوثة (أدخنة ، أوكسيدات الأزوت NO_x). وفي هذه الحالة فإن وجود الماء في الوقود البحري لا يسبب أي مشاكل لأن الوقود يحترق في درجات حرارية أعلى من 30 °C.

2- اللزوجة Viscosity

تتطلب عملية احتراق زيت الوقود الثقيل خفض لزوجته عن طريق عملية التسخين لغرض إمكانية تذريته والبدء في تشغيله في غرفة الاحتراق. ويعتبر تغيير اللزوجة عن طريق التسخين من الخصائص المهمة لدى زيت الوقود إذ تشكل مع درجات الحرارة معطى ضروريا ودليلا هاما لتحديد درجة حرارة تسخين الوقود.

ومن ناحية أخرى فإن ارتفاعا كثيرا للزوجة زيوت الوقود قد يحدث مشاكل عند تشغيل المحرك سواء كان ذلك في حالة الترويق Decantation أو في حالة الضخ Pumping.

هذا وقد تم تحديد درجة حرارة لزوجة زيت البنكر البحري إلى 40 °C بالنسبة للقطارات كما هو مبين في الجدول20.7 و 100 °C بالنسبة للمتبقيات كما هو مبين في الجدول 21.7.

كذلك وحسب درجات الحرارة، يتحدد الحد الأدنى للزوجة اللازمة التي يجب الحصول عليها حسب نوع المحارق المستعملة وخصائصها التكنولوجية. الجدول 22.7 يبين على سبيل الإشارة قيم اللزوجة الذي يجب الوصول إليها على مستوى المحارق ووفق خصائصها التكنولوجية.

3- القيمة الحرارية

معرفة القيمة الحرارية لهذه الفيول الثقيلة تعتبر من الخصائص المهمة لدى مستعملي هذه المنتجات فهي تعتبر المؤشر

النوعي لجودة زيت الوقود، فوجود نسبة قوية من الشوائب كالكبريت والماء والمواد المترسبة وكذلك زيادة الكثافة (أي زيادة نسبة الكربون/ الهيدروجين C/H) يعطي الاتجاه إلى خفض القيمة الحرارية. لذلك وبالرغم من أن هذه الخاصية لا تعبر عن مواصفة بحد ذاتها فهي تشكل معيارا جازما لدى مستعملي هذه المنتجات في التفاوض حول تحديد السعر لها حيث وحدة القياس هي الطن. لذلك فهي دائما محل مراجعة وتدقيق.

توجد معادلات كثيرة لحساب القيمة الحرارية الدنيا لزيوت الوقود الثقيلة وفقا لكثافتها ونسبة الكبريت فيها ومن هذه المعادلات نأخذ الأكثر استخداما والتي تعتبر الأسهل:

$$PCI_m = 55.5 - 14.4\ \rho - 0.32\ S$$

حيث : PCI_m – القيمة الحرارية الدنيا وزنا ووحداتها Mj / kg.

ρ – الوزن النوعي أو الكتلة الحجمية ووحداتها kg / m^3 عند 15 °C.

S – نسبة الكبريت % وزنا.

الجدول 20.7 مواصفات زيت الوقود البحري من نوع " Distillat "

الخصائص		تعريف حسب ISO-F				الطرق
		DMX	DMB	DMA	DMC	
الكتلة الحجمية عند 15 °C حد أقصى	(kg/m^3)	920.0	900.0	890.0	*	ISO 3675 or ISO12185
اللزوجة عند 40°C (mm2/s)	حد أدنى	-	-	1.50	1.40	ISO 3104
	حد أقصى	14.0	11.0	6.00	5.50	
نقطة الوميض	°C حد أدنى	60	60	60	43	ISO 2719
نقطة الإنصباب	(°C)					
	شتاء حد أقصى	0	0	-6	-	
	صيف حد أقصى	6	6	0	-	
نقطة التغيم	(°C)	-	-	-	-16	ISO 3015
محتوى الكبريت	(% وزنا) حد أقصى	2.0	2.0	1.5	1.0	ISO 8754
الرقم السيتاني حد أدنى		-	35	40	45	ISO 5165
متبقى من الكربون متبقى 10% من التقطير حد أقصى		-	-	0.30	0.30	ISO 10370
متبقى من الكربون (% وزنا)	حد أقصى	2.50	0.30	-	-	ISO 10370
محتوى الرماد (% وزنا)	حد أقصى	0.05	0.01	0.01	0.01	ISO6245
محتوى الترسبات (% وزنا)	حد أقصى	-	0.07	-	-	ISO 3735
محتوى الماء (% حجما)	حد أقصى	0.3	0.3	-	-	ISO 3733
محتوى الفناديوم (mg/kg)	حد أقصى	100	-	-	-	
محتوى الألمنيوم والسليسيوم (mg/kg)	حد أقصى	25	-	-	-	ISO 10478

4- محتوى الكربون المتبقي (طريقة كونرادسون) والمواد الأسفلتينية

إن مقدار محتوى الكربون المتبقي أو المتخلف بطريقة كونرادسون لزيت الوقود الثقيل يشير إلى نوعية الاحتراق وبشكل خاص في المحارق ذات التذرية الميكانيكية وقد يصل غالبا إلى % 10 – 5 وزنا وأحيانا % 20 كما هو الحال بالنسبة لزيت الوقود البحري أنظر الجدول 19.7.

أما المواد الأسفلتينية يجب أن تكون بحدود 4 - % 5 وزنا وقد تصل إلى 15 - % 20 وزنا في الحالات القصوى. ويجرى تحديد نسبة المواد الأسفلتينية عن طريق ترسبها بالمذيب الهبتان العادي (n- heptane) .أنظر المواصفة ASTM D32. وقد يؤدي ارتفاع محتوى الكربون المتخلف والنسبة العالية للمواد الأسفلتينية في زيوت الوقود الثقيلة إلى الزيادة في المواد الصلبة والرقيقة المنبعثة من المداخن.

5- وجود الشوائب

يقصد بالشوائب الموجودة في زيوت الوقود الثقيلة المعادن مثل الفناديوم والنيكل والصوديوم المكونة أصلا في النفط الخام، حيث تترسب في المتبقي الناتج عن وحدات التقطير الجوي أو وحدات التكسير. وكذلك الأملاح المعدنية مثل سيلكات الألمنيوم المنقولة عن طريق العوامل المساعدة لوحدات التحويل. وتظهر هذه الشوائب على شكل رماد يتمثل في النسبة المئوية وزنا بعد عملية احتراق كافة مكونات الوقود يجري اختبارها في جهاز اختبار قياسي. وحددت نسبة الرماد بـ % 0.15. ويجب معرفة تركيب الرماد إذ أن سلكات الألمنيوم تعمل وبشكل قوي على تآكل وحك الأسطوانات ومنظومات التذرية للمحركات. لذا يجب أن لا تتعدى نسبتهم 300 ppm في الوقود. ويمكن إزالتهم جزئيا عن طريق الترشيح Filtration أو الطرد المركزي Centrifugal.

الجدول 21.7 مواصفات زيت الوقود البحري من نوع " Residue " 279

الخصائص	تعريف حسب ISO-F						الطرق
	RMA 10	RMD 15	RME 25	RMG 35	RMH 45	RMK 55	
الوزن الحجمي عند 15 °C							
حد أقصى (kg/m^3)	975.0	985.0	991.0	991.0	991.0	1010.0	ISO 3675
اللزوجة الكينماتية عند 100 °C							
حد أقصى (mm^2/s)	10.0	15.0	25.0	35.0	45.0	55.0	ISO 3104
نقطة الوميض حد أدنى (°C)	60	60	60	60	60	60	ISO 2719
نقطة الانسكاب							
شتاء أقصى	0	30	30	30	30	30	ISO 3016
صيفا أقصى	6	30	30	30	30	30	
متبقي من الكربون							
حد أقصى (% وزنا)	10	14	15	18	22	22	ISO10370
محتوى الرماد حد أقصى (% وزنا)	0.10	0.10	0.10	0.15	0.20	0.20	ISO 6245
محتوى الماء حد أقصى (% حجما)	0.5	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	ISO 3733
محتوى الكبريت حد أقصى (% وزنا)	3.5	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	ISO 8754
محتوى الفناديوم حد أقصى (mg/kg)	150	350	200	300	600	600	
محتوى الألومنيوم والسلسيوم							
حد أقصى (mg/kg)	80	80	80	80	80	80	ISO10478
الترسبات الإجمالية							
حد أقصى (% وزنا)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	ISO10307-2

أما بالنسبة لفلزات الفناديوم فقد تصل نسبتها إلى 200-300 ppm . وقد يشكل مع الصوديوم أثناء عملية الاحتراق أملاح معقدة على شكل أثار، قد تؤثر على عمل المراجل البخارية والأفران الصناعية حيث تعمل على تفتيت وتآكل

الحجر الناري المستعمل في تبطين هذه الأفران والمراجل البخارية. لذلك فهي تزيد من الترسبات في أنابيب المراجل وأجهزة التذرية مما يتسبب في تآكلها وعرقلة عملها.

الجدول 22.7 اللزوجة المطلوبة لتذرية الوقود عند المحارق

أسلوب الرش أو نوعية المحارق	اللزوجة الكينماتية المطلوبة (cSt)
محراق هواء وبضغط منخفض	20 - 15
محراق بمساعدة البخار	25 - 20
محراق بالرش الميكانيكي	70 - 60

وتفاديا لهذه العراقيل أصبحت عملية الاحتراق في الوحدات الصناعية تتم مع زيادة ضعيفة لهواء زائد بحيث تؤدي إلى تكوين أملاح فانادية ذات نقطة انصهار مرتفعة مما يمكن تحاشي التآكل في أغلب الأحيان.

6- الكبريت

يعبر عن وجود الكبريت في زيوت الوقود حسب طبيعة اللوائح الصادرة في الدول الصناعية بنتائج احتراق الكبريت وانبعاث (SO_2 ثاني أو كسيد الكبريت) في غازات المداخن للمنشآت الصناعية.

وحسب لوائح المجموعة الأوروبية فإن غاز المداخن يجب أن لا يحتوي على أكثر من 1700 mg/Nm^3 من أو كسيد الكبريت (SO_2) لمنشآت قدرتها أقل من (ميغاواط) 300 MW و 400 mg/Nm^3 لمنشآت تزيد على (ميغاواطMW) 500. وبتعبير آخر فإن زيت الوقود الذي يحتوي على 4 % من الكبريت ينبعث منه (SO_2) حوالي 6900 mg/Nm^3.

مساوي وجود الكبريت بنسب عالية في زيت الوقود عديدة وهي:

- تلوث البيئة عن طريق أكاسيد الكبريت،
- تآكل معدات الاحتراق،
- خفض القيمة الحرارية بمعدل 3 kcal/kg لكل 1 % كبريت،
- كذلك وجود الكبريت يؤثر مباشرة على نوعية المنتجات في بعض العمليات الصناعية في حالة تماسها مع غازات الاحتراق الحاوية على أكاسيد الكبريت، كصناعة الزجاج والصلب.

ويمكن خفض الكبريت عن طريق عمليات التنقية أي إزالة الكبريت باستعمال عملية الهدرجة. غير أن عمليات التنقية بالنسبة لزيوت الوقود الأكثر ثقلا وزيت الوقود المتبقي، صعبة وقد تكون غير اقتصادية.

أما محتوى الكبريت المسموح به لزيت الوقود البحري فإنه يبدأ بـ 1 % بالنسبة للمقطرات وينتهي بـ 5 % بالنسبة للمتبقي الأكثر ثقلا كما هو موضح في الجدولين 18.7 و19.7. هذا وقد تظهر في القريب العاجل في معظم دول العالم وخاصة في أوروبا لوائح أكثر صرامة تحدد محتوى الكبريت المسموح به إلى 1 % أو حتى 0.5 % وذلك بهدف التخفيف من تلوث البيئة، وخاصة على مستوى السواحل.

7- تكوين الأوحال والرواسب Sludges & Sediments

هي مواد تتكون بمرور الزمن أثناء الخزن نتيجة عملية مزج غير موفقة لمنتجات مختلفة من زيوت وقود آتية من مصادر

متعددة. وقد توجد مركبات غير ثابتة سريعة التأكسد لا تتناسب وقابلية المزج بحيث تترسب هذه المواد على شكل أوحال تتسبب في انسداد خطوط الأنابيب والمرشحات وقد تؤدي إلى إلحاق الضرر حتى بالخزان نفسه.

توجد طريقة اختبار تسمح بتقدير قياس درجة قابلية الإنسجام أو التلاؤم Compatibility degree لزيوت الوقود، يعبر عنها بطريقة قياس ASTM D-27. وهو عبارة عن خلط زيت الوقود مع مذيب من نوع زيت الغاز Gasoil ثم وضع قطرة من هذا الخليط على ورق الترشيح. فحص هذا اللطخة ودراسة نموها على شكل دائرة يسمح بمعرفة القابلية للمزج ولو بشكل تقريبي. يستعمل هذا الاختبار في المصافي عادة لتحضير منتجات ذات القابلية الكافية للمزج.

الفصل الثامن

منتجات مصافي التكرير

المنتجات النفطية غير الطاقوية وخصائصها

تدخل ضمن المنتجات غير الطاقوية تشكيلة واسعة ومتعددة من حيث مكوناتها الطبيعية ومجالات استخداماتها، ويتم الحصول على هذه المنتجات حسب نوع الزيت الخام المعالج وأثناء إجراء عمليات ثانوية وفي مصافي متخصصة، وأهم هذه المنتجات ما يأتي:

- المذيبات البترولية
- النفتا
- زيوت التزييت
- شحوم التزليق
- البيتومينات
- الشموع البرافينية المختلفة
- المنتجات البترولية الخاصة

1.8 المذيبات البترولية

ويقصد بها أنواع القطفات البترولية الخفيفة التي تدخل ضمن التشكيلة الهيدروكربونية $C_4 - C_{10}$ والمحصورة في نطاق الغليان 30 – 300 °C، بحيث تبخرها السريع حدد شروط استعمالها مما جعلها تصنف حسب نطاق درجة غليانها. كما أن احتواءها الضعيف للكبريت سمح لها بتحويلها إلى مذيبات بترولية تستخدم في بعض الصناعات المحلية كإنتاج المنتجات المطاطية واستخلاص الزيوت وصناعة المبيدات الحشرية وفي فن الصناعة وتنظيف الملابس وكمذيبات البيتومين المستخدمة في إنتاج الأسفلت المخفف أو ما يسمى بالكتباك Cut back. ويتم إنتاج هذه المنتجات في مصافي التكرير بتحويل جزء من قطفة البنزين أو النافتا الثقيلة إلى وحدة تقطير ثانوية مع ضبط ظروف التشغيل للحصول على المذيبات ذي المواصفات المطلوبة. وقد يتم تنقية هذه المنتجات كيماويا أو طبيعيا بما يسمى بعملية إزالة الكبريت من بعض الشوائب الكبريتية غير المرغوب فيها.

1.1.8 البنزينات الخاصة

مواد مأخوذة من قطفات بترولية خفيفة نسبيا تركيبها الكيميائي $C_4 - C_{14}$ مصنفة حسب درجات غلبانها.

وأهم هذه المذيبات هي التربنتين المعدني Mineral Turpentine (80 – 110 °C) وتشمل أنواع مختلفة من البنزين المسماة بالخاصة أو كما يسميها الأنجلوسكسون بنقطة الغليان الخاصة للوقود Special Boiling Point Spirits (SBP's). والجدول 1.7 (15) يبين قائمة هذه المذيبات مع كثافتها ونطاق غليانها إضافة إلى استخداماتها الرائجة.

2.1.8 الروح الأبيض أو القطارات البيضاء White Spirit

كلمة Spirit في اللغة الإنجليزية هي الروح ولكن في الهندسة الكيمائية صارت تعرف بالكحول أو بنزين أو الوقود الطيار. لذا أطلق على بعض المذيبات الثقيلة خلافا لبقية المذيبات البترولية المذكورة في الجدول 1.8 بالروح الأبيض أو ما

يسمى في اللغة الإنجليزية بـ White spirit، حيث يتواجد نطاق غليانها بين 205 °C - 135 وتنتمي إلى فئة النفتا Naphta ذات المجال الواسع في التقطير 200 °C – 80.

هذه المنتجات تستعمل أساسا كمذيبات الدهانات أو الطلاء (Paint)، غير أنها لا تستعمل لوحدها لإذابة البرنيق، الطلاء السليولوزي والرانتيجات لمحتواها الضعيف من الهيدروكربونات الأروماتية أقل من 5 % من البنزول (Benzene).

وأهم مواصفات هذا المنتج هو خلوه من آثار المركبات الكبريتية الخفيفة بحيث اختبار دكتور Doctor test يجب أن يكون سلبا تماما وانخفاض نسبة الكبريت الكلي بحيث لا تزيد عن 0.05 %.

الجدول 1.8 البنزينات الخاصة أو المذيبات البترولية

تصنيف أنواع المذيبات		الكثافة عند 15 °C	نطاق درجة الغليان °C	مجال الاستعمال
بنزين	A	0.675	40 -100	غراء، صباغة، تنظيف الملابس...
بنزين	B	0.675	60 - 80	استخلاص الأجسام الدسمة والزيوت .
بنزين	C	0.700	70 - 100	استخلاص الأجسام الدسمة والزيوت، صناعة المنتجات المطاطية .
بنزين	D	0.710	95 - 103	إزالة الماء من الكحول .
بنزين	E	0.730	100 - 130	صناعة المطاط، الصباغة وتنظيف الملابس.
بنزين	F	0.740	100 - 160	صناعة المطاط، الصباغة وتنظيف الملابس.
بنزين (Ether de pétrole)	G	0.645	30 - 45	استخلاص الروائح.
بنزين	H	0.765	بنزين سيارات عادي	ملحام Lampe à souder

المصدر: Wauquier, J.P., Pétrole Brut-Produits Petroliers tome 1.

3.1.8 المذيبات الأخرى

أ- كيروسين الإنارة حيث نطاق غليانه من 160 °C إلى 300 °C بالإضافة إلى استعمالاته المذكورة سالفا كالإنارة أو الإشارة يستعمل أيضا كمذيب لحبر الطباعة سواء كان منزوعا من الهيدروكربونات الأروماتية أو غير منزوع منها.

ب- المنتجات الأروماتية البحتة أي البنزول، التلوول ومجموعة الزيلين تستعمل أيضا كمذيبات أو كمنتجات أساس في الصناعة الكيميائية أو البتروكيميائية .

تجدر الإشارة في هذا الصدد أن كل هذه المذيبات السالفة الذكر سريعة الاشتعال وقد تنفجر بوجود الهواء. لذا تعتبر نقطة الوميض من أهم خصائصها لذلك يجب معرفة قيم هذه الأخيرة.

كذلك يوجد خطر التسمم عن طريق الاستنشاق بالنسبة للمواد المحتوية على البنزول، لذا يجب تحديد محتوى هذا المنتوج.

2.8 النفتا

تعتبر قطفات النفتا أيضا من المذيبات الهيدركربونية حيث مجال غليانها يتوافق وقطفة الروح الأبيض غير أنها لا تستعمل كمذيبات ولا كمواد نهائية للاستهلاك ولكنها تعتبر منتجات أساسية للبتروكيمياء وبشكل خاص لإجراء عملية التكسير

بالبخار. ولذا لا يوجد بها مواصفات إدارية للإستخدامات النهائية ولكن هناك شروط ومعايير تجارية عند العقد يتم بالتفاوض والاتفاق بشأنها مع الزبائن. ومن هذه الشروط المطلوبة في العقود هي تركيبة النفتا ومحتوى الشوائب أي درجة النقاوة. أما بالنسبة للتركيبة فإنه يقصد بها منحنى التقطير ومحتوى المواد الأروماتية للمنتوج إضافة إلى بعض التحاليل الفيزيائية كالكثافة والضغط البخاري. أما درجة النقاوة فيعبر عنها باللون أو اختبار التآكل على صفيحة من نحاس.

3.8 زيوت التزييت أو (المزلقات) Lubricating Oils

كلمة مزلق أو زيت التزييت تدل على كل جسم يستخدم لمقاومة الاحتكاك والبلى أو ما يسمى بالتآكل بالاحتكاك لجسمين يتحرك أحدهما بالنسبة إلى الآخر في اتجاه عكسي أو في نفس الاتجاه ولكن بسرعات مختلفة وبتأثير ضغط مطبق عليهما. أما كلمة زيت (جمع زيوت) فقد جاءت من زيت الزيتون.

وقد أردت في هذا الفصل أن أتطرق بشيء من التفصيل لزيوت التزييت والبيتومينات نظرا لأهميتها واستعملاتها الكثيرة في الحياة اليومية للإنسان. وقبل أن نتطرق إلى زيوت التزييت ودورها في المحركات والمعدات وخصائصها، يجدر بنا أن نعطي بعض التعاريف الخاصة ذات الصلة بالزيوت وهي الاحتكاك والبلى.

أ- الاحتكاك Friction

يعرف الاحتكاك كقوة تتولد عن زحزحة جسم ما بالنسبة إلى جسم آخر تؤثر على سطح تماس هذين الجسمين، بحيث يوقف تحرك أحدهما بالنسبة إلى الآخر. ويتكون الإحتكاك حسب أصل المادتين المتحركتين إما أن تكون من النوع الصلب أو المائع على أنواع متعددة. وإذا كان هذان السطحان من مادة صلبة فإننا أمام احتكاك صلب يشتمل على ثلاثة أنواع وهم:

الاحتكاك الانزلاقي، الاحتكاك التحميلي والاحتكاك المحوري.

أما إذا كان أحد السطحين مائعا فيطلق عليه بالاحتكاك المائعي. ويعتبر الإحتكاك الانزلاقي الأكثر انتشارا. ومهما كان نوع الإحتكاك فإن هذا الأخير تتحكم فيه قوتان :

- قوة التماسك Cohesive force التي تربط جزيئات جسم ما مع بعضها.
- قوة الالتصاق Adhesive force التي تثبت أجسام سائلة بأجسام صلبة وبدرجة أقل الأجسام الصلبة فيما بينها. لذا فإنه عندما يتحرك جسمان أحدهما بالنسبة إلى الآخر فإن قوة الاحتكاك تأتي نتيجة التماسك أي تماسك الجزيئات فيما بينها والتصاق جسم ما بالآخر.

ب- البلى Wear

البلى (بكسر الباء وفتح اللام) هو الضياع الذي يحدث بفعل ميكانيكي لمادة ما على سطح جسم آخر، وقد يلحق الأذى بالمادة نفسها إلا أنه في بعض الأحيان مؤات ومساعد في حالات خاصة كالصقل والتنعيم والترويض مثل ترويضالصمامات والمحركات.

ج- التزييت أوالتزليق

عبارة عن عملية لمنع أو، على الأقل التقليل من الاحتكاك والبلى من خلال وضع غشاء زيتي أي من مادة تسمى المزلق أوالمزيت بين سطحين محتكين بحيث يعمل هذا الغشاء كعازل بين الأجزاء المتحركة للماكينة أو المحرك وبالتالي إطالة عمر

الماكينة أو المحرك. ومن أجل أن تكون عملية التزييت كافية وتامة ينبغي على الغشاء المكون بين هذين السطحين أن يكون ذات سمك أعلى من ارتفاع نتوؤات السطحين بحيث لا يترك أي مجال للتماس بينهما. وقد تكون هذه المادة أي مادة التزييت غازا، سائلا أو صلبا.

ولغرض تزييت مختلف أنواع الماكينات والمحركات والمعدات يتطلب إنتاج أنواع عديدة من الزيوت وبمواصفات مختلفة اعتمادا على طبيعة عملها.

د- وظائف أساسية لزيوت التزييت

الوظيفة الأساسية للزيوت هي التزييت كما سبقنا أن أشرنا وهي عملية موجهة بالأساس إلى التقليل من الإحتكاك بين الأجزاء في حالة الحركة والتحميل وهذا من أجل :

- ضمان سلامة تشغيل هذه الأجزاء وتفادي الالتصاق.
- إنقاص البلى؛
- التقليل من الطاقة المبذرة من أثر الإحتكاك.

هـ- وظائف ثانوية لزيوت التزييت

- التخلص من الطاقة الحرارية غير المرغوب فيها بقصد إنشاء توازن حراري؛
- نقل طاقة الحركة؛
- المسيكية Tightness في المحركات أي أن تكون الزيت بمثابة عازل يعمل على نقص تسرب الغازات والسوائل وبذلك يتحسن مردود الماكينة؛
- الحماية من التآكل أي تعمل الزيت على الحد من مفعول التآكل للمواد الناتجة من الإتلاف ذاتها أو من غاز الاحتراق أو الرطوبة؛
- تجميع وطرد الشوائب الصلبة أي الجزيئات المعدنية الناتجة من البلى والغبار ومتبقيات الاحتراق وكذلك مواد صلبة ناتجة عن فساد الزيت نفسها.

1.3.8 المكونات الأساسية لزيوت التزييت

تتكون زيوت التزييت من عنصرين أساسيين هما:

1- **مركب أساسي** يسمى الزيت الأساس. وقد يكون منشأ زيت الأساس إما:

- **معدنيا** أي أصله نفطي وتسمى هذه الزيوت بالزيوت المعدنية الأساس Minerals Base Oils.
- **نباتيا** مثل زيت بزر الكتان Linseed Oil وزيت النخل Palm Oils.
- **حيوانيا** كزيت أبيض البال [1] Spermaceti Oils أوزيت كبد الحوت أوزيت الشحم الحيواني.

[1] أبيض البال ويسمى بالفرنسية Blanc de Baleine : مادة زيتية توجد في رأس البال أو الحوت.

• **اصطناعيا** (Synthetic) وتكون نتيجة تفاعل كيميائي لمركبات أصلها كيميائي.

2- **مواد مساعدة** لتعزيز الخصائص الزيتية لزيت الأساس تعرف باسم الإضافات.

أ- الزيوت المعدنية الأساس (ذات الأصل نفطي)

تعتبر الزيوت المعدنية الأولية الناتجة من النفط أكثر الزيوت المتوافرة انتشارا لقلة كلفتها من ناحية ووفرة مادتها الخام من ناحية أخرى. وهي التي سنتطرق لها بالتفصيل لاحقا.

ب- الزيوت النباتية والحيوانية

استخدمت خلال العديد من السنين لبعض التطبيقات الخاصة أو كمواد مضافة للزيوت المعدنية إلا أن ضعف الثبات الكيميائي لها نتيجة التأكسد بفعل الأوكسجين الجوي وارتفاع أثمانها قد أديا إلى استبدالها بزيوت التزييت المعدنية.

ج- الزيوت الاصطناعية الأساس

لم تجد هذه الزيوت الاصطناعية في الحقيقة انتشارا واسعا مثل الزيوت المعدنية فهي تعتبر من المنتجات الباهظة التكاليف. لذا فإن أثمانها غالية جدا وتستخدم في بعض التطبيقات الخاصة من أجل إكمال بعض الخواص التي لا تتمتع بها الزيوت المعدنية، وتنقسم الزيوت الاصطناعية إلى ثلاث أصناف رئيسية وهي:

1- **البوليميرات الأوليفينية**

• بولي ألف أوليفينات Poly alpha olefins

• بولي بوتين Poly butine

• ألكيلات آروماتية مثل ثنائي ألكيل بنزين Dialkyl benzene

2- **الإستيرات** وهي أملاح عضوية

• ثنائيات الإستر Diesters

• إستيرات معقدة التركيب Complex esters

• متعدد ألكيلان الغليكول: Poly alkylene glycol مثل بولي بروبيلين الغليكول Poly propylene glycol.

• إستيرات حمض الفوسفور وتستعمل في غالب الأحيان كمضافات.

3- **مواد خاصة**: السيليكون، السيلكات والبولي فينيل الأثير وهي مواد مستعملة بشكل قليل جدا وفي تطبيقات خاصة لأنها باهضة الثمن.

2.3.8 أصل الزيوت البترولية وتركيبها

تختلف زيوت التزييت في تركيبها وخواصها الطبيعية على مصدر النفط الخام المستخلصة منه والطبيعة الكيماوية له، وبالموازاة مع عمليات التكرير، تصنف الزيوت إلى ثلاثة أصناف رئيسية هي:

أولا- زيوت ذات الاتجاه البرافيني وهي تحتوي على نسب عالية من المركبات البرافينية المشبعة ذات السلاسل المستقيمة أو المتفرعة. ويمكن القول أن هذا النوع من الزيوت هو المطلوب والمرغوب فيه أكثر نظرا لما يمتاز به من خواص مطلوبة مثل الثبات الحراري والقدرة على التنظيف وارتفاع معامل اللزوجة. غير أن البرافينات ذات السلاسل المستقيمة والتي لها وزن

جزيئي عالي ترفع من درجة انسكاب هذه الزيوت وتجعلها غير صالحة لأغراض التزييت وخاصة عند درجات الحرارة المنخفضة. لذا يجب التخلص من هذه البرافينات بواسطة عملية إزالة الشمع أثناء معالجة زيوت الأساس.

وبصفة عامة فإن هذا النوع من الزيوت يمتاز بكثافة ضعيفة وتطايرة قليلة مما يدل على ارتفاع درجة وميضه كما أنه يمتاز بثبات لزوجته مهما تغيرت درجات الحرارة. ولذلك تعتبر الزيوت البرافينية من أجود الزيوت المعدنية وتستخدم أساسا في تزييت المحركات ذات الاحتراق الداخلي.

ثانيا- زيوت ذات الاتجاه النافثيني تحتوي على نسب عالية من النافثينات ذات حلقات لكل جزيء بها تشعبات برافينية جانبية طويلة، قليلا من العطريات ونسبة أقل من البرافينات.

يتميز هذا النوع من الزيوت بكثافة عالية نسبيا وتطايرة أعلى مقارنة بالزيوت البرافينية وبذلك تكون نقطة وميضه منخفضة نسبيا وهذا يتسبب في فقدان كمية من الزيت أثناء الاستخدام. كما أن هذه الزيوت تتأثر لزوجتها بسرعة عند ما تتغير درجات الحرارة ولذلك فإن معامل لزوجتها منخفض نسبيا ويكون بحدود 60 – 40. وبهذا يكون مجال استعمالها ضيقا في المجال الصناعي بالإضافة إلى استخدامها في تزييت محركات الديزل لقاطرات السكك الحديدية.

ثالثا- زيوت ذات الاتجاه الأروماتي والإسفلتي وهذا النوع من الزيوت تتميز بخصائص أكثر شدة من الهيدروكربونات النافثينية. فهي تمتاز بكثافة عالية وقرينة لزوجتها ضعيفة جدا. بل الأكثر من هذا، فهي عدوانية إن صح التعبير بحيث تتمتع بنشاط كيماويي كبير ودورها في الزيت سلبي إتلافي حيث تقوم بتغيير طبيعة الزيت نفسها. فهي تتأكسد بسهولة وتعمل على تكوين مواد صمغية وأسفلتية مرفقة بمواد تآكلية. لذلك فإن إنتاج هذه الزيوت يبقى محدودا.

3.3.8 العمليات الصناعية لإنتاج زيوت التزييت

يوجد في الوقت الراهن ما يسمى بالسلسلة التقليدية لإنتاج زيوت التزييت والتي اعتمدتها أغلبية المصافي في العالم، وهي عبارة عن مجموعة عمليات إنتاج ومعالجة الزيوت الأساسية بدءا بعملية التقطير الفراغي التي مادتها الأولى النفط المختزل أي المتبقي الجوي، منتهيا بعمليات المزج وتعبئة الزيوت الجاهزة (الشكل 1.8)، والتي تسمح في الأخير بإنتاج زيوت التزييت النهائية.

هذه المراحل أو العمليات التي يتم فيها إنتاج ومعالجة الزيوت الأساسية وعددها 6 هي كالتالي:

المرحلة الأولى: عملية إنتاج زيوت الأساسية (Base Oils) **عن طريق عملية التقطير الفراغي.**

بعد عملية التقطير الجوي الذي نحصل فيها على القطفات الفاتحة من بنزين وغيره تأتي مباشرة عملية التقطير الفراغي التي تقوم بفصل القطفات الثقيلة التي درجات غليانها العادية مرتفعة جدا وتقع على عتبة التكسير. ولتفادي تكسير الجزيئات الهيدروكربونية من جراء ارتفاع الحرارة لهذه القطفات، تتم عملية إنتاج زيوت التزييت الأساسية عن طريق التقطير الفراغي أو المخلخل للمتبقي الجوي أو (النفط المختزل) الذي درجة حرارة غليانه حوالي °C 360- 350 داخل برج يعمل تحت ضغط أقل كثيرا من الضغط الجوي (حوالي mm Hg 20-15).

في هذه المرحلة نحصل على زيت الغاز أي الغاز أويل من أعلى البرج وثلاث قطفات جانبية ذات لزوجة ملائمة تمثل الزيوت التزييت الأساسية ومن أسفل البرج إنتاج ما يسمى بالمتبقي الفراغي وهو المادة الخام لإنتاج زيت التزييت الأساسي الثقيل المسمى بالبرايت ستوك وهي كالتالي:

- **قطفة زيت الغاز أي الغاز أويل** الذي يتم خلطه مع زيوت الغاز الآتية من التقطير الجوي،
- **قطفة زيت متعادل خفيف أو قطفة زيت متعادل للمغازل** بلزوجة حوالي 65 SSU أو ما يعادلها 12 cSt

Light Neutral Oil or Neutral Spindle Oil

- **قطفة زيت متعادل متوسط** بلزوجة حوالي 150 SSU أو ما يعادلها 32 cSt

Medium Neutral Oil Viscous Oil or Neutral Middle

- **قطفة زيت متعادل ثقيل** بلزوجة حوالي 500 SSU أو ما يعادلها 110 cSt

Heavy Neutral Oil or Neutral Viscous Oil

- **قطفة المتبقي الفراغي** Vacuum Residue

المرحلة الثانية: **عملية إزالة الإسفلت من المتبقي الفراغي**

ويتم ذلك عن طريق إمرار الإسفلت على البروبان بهدف الحصول على زيت أساس ثقيل ذات لزوجة عالية من جهة يسمى زيت تزييت ناصع أي **برايت ستوك** Bright Stock الذي يخضع بدوره لنفس العمليات التي تخضع لها بقية القطفات السالفة الذكر، والإسفلت لإنتاج البيتومين من جهة أخرى.

المرحلة الثالثة: **عملية استخلاص الهيدروكربونات الآروماتية بالمذيبات الانتقائية**

والمقود بالهيدروكربونات الآروماتية والنافثينية غير المرغوب فيها والتي هي في الواقع مواد غير ثابتة، سهلة الكسر بفعل الحرارة وخاصة بوجود الأكسجين منتجة أصماغا تاركة ترسبات تضر بعملية التزييت. كما أن هذه الهيدروكربونات لها معامل اللزوجة ضعيف جدا.

لذلك من الضروري تنقية هذه الزيوت من هذه الهيدروكربونات الضارة عن طريق عملية الاستخلاص بالمذيبات بهدف رفع قرينة اللزوجة أولا وتحسين عملية التزييت ثانيا.

المذيب المستخدم حاليا لهذا الغرض في أغلب المصافي هو الفرفورال Furfural. إلا أن شركة تكساكو التي كانت الأولى عالميا في استخدام هذا المذيب أنتجت مركبا أخر وهو (N- Methyl -2-Pyrrolidone) الذي أثبت كفاءة عالية وخفض في تكلفة الطاقة مما جعله يستخدم كمذيب بدل الفرفورال.

المرحلة الرابعة: **عملية إزالة الهيدروكربونات البرافينية (الشمع).**

وهي عملية استخلاص الهيدروكربونات البرافينية (الشمع) التي قد تؤدي إلى إيقاف حركية الزيت بسبب نقاط التجمد العالية، من الزيوت الأساس بالمذيبات الملائمة مثل مثيل إثيل كيتون-و تولوين MEK - Toluene. هذه العملية الهدف منها الحصول على زيوت ذات درجة انسكاب أو انصباب منخفضة مما يعطي للزيوت حركة أكثر وسيولة أحسن.

المرحلة الخامسة: **عملية المعالجة النهائية أو التنقية بالهيدروجين**

الهدف منها تحسين بعض الخصائص الكيماوية والفيزيائية مثل اللون والرائحة ، الثبوتية ضد التأكسد وقدرة الزيت على الانفصال عن الماء، بالإضافة إلى خفض حموضته. وتتلخص هذه العملية في إزالة بعض المركبات الآزوتية والكبريتية والأكسجينية غير المرغوب فيها. وتتم المعالجة بالهيدروجين التقني ذي النقاوة الجيدة (% 90) ووسيط متكون أساسا من الحديد Fe مع الكوبلت Co والمولبدان Mo.

المرحلة السادسة: عمليات المزج وتعبئة الزيوت الجاهزة

وهي مرحلة المزج والتعبئة و في هذه المرحلة، يتم إنتاج أنواع مختلفة وكثيرة من زيوت التزييت الجاهزة، بعدما يضاف إليها مواد محسنة بنسب محددة لرفع كفاءتها وتحسين الجودة التشغيلية لتصبح فيما بعد ما يسمى بالزيوت الجاهزة. ثم تخضع هذه الزيوت لعدد من الاختبارات للتأكد من جودتها وخصائصها الموافقة للمواصفات التسويقية واللوائح المعتمدة دوليا بحيث تكون صالحة للاستعمال في مختلف المجالات الصناعية والظروف الجوية المختلفة . وفي الأخير تتم عملية التعبئة في براميل معدنية خاصة ذات سعة 200 لتر أو في عبوات بلاستكية سعة 5 أو 1 ل.

4.3.8 الخواص الأساسية لزيوت التزييت

لغرض القيام بدورها الكامل في تزييت مختلف أجزاء المحرك ومختلف أنواع المكائن والمعدات والمحافظة عليها يجب أن تتوفر في زيوت التزييت خواص فيزيائية وكيماوية أساسية.

1.4.3.8 الخواص الفيزيائية

أ- اللزوجة

تعتبر اللزوجة من الخواص الأساسية لأي زيت مهما كان مجال استعمالها ويعبر عنها بالقوة التي تعيق جريان أي مائع وهي مرتبطة ارتباطا وثيقا بدرجة حرارة غليان الزيت، وزنها الجزيئي ومكوناتها الكيميائية. وتتمتع الهيدروكربونات البرافينية الاعتيادية والمتفرعة بلزوجة واطئة. أما لزوجة الهيدروكربونات النفثينية والأروماتية فهي عالية جدا مقارنة بلزوجة الهيدروكربونات البرافينية. وتحديدها يتعلق بعدد الحلقات المكونة للهيدروكربونات والمشتقات الالكيلية.

لذلك ترتفع اللزوجة كلما كثر عدد الحلقات في المركب وازداد طول سلسلة الالكيل وعدد السلاسل بالإضافة إلى درجة التفرع. وتعتبر الهيدروكربونات النفثينية ذات السلاسل الجانبية الطويلة من المنتجات المرغوب فيها في تركيبة زيوت التزييت. ويستدل من معرفة اللزوجة أولا تحديد الأنواع المختلفة من الزيوت أي تصنيفها وفق درجات سنتكلم عنها لاحقا وثانيا مدى كفاءة عمل الزيت أثناء الاستعمال في المحركات.

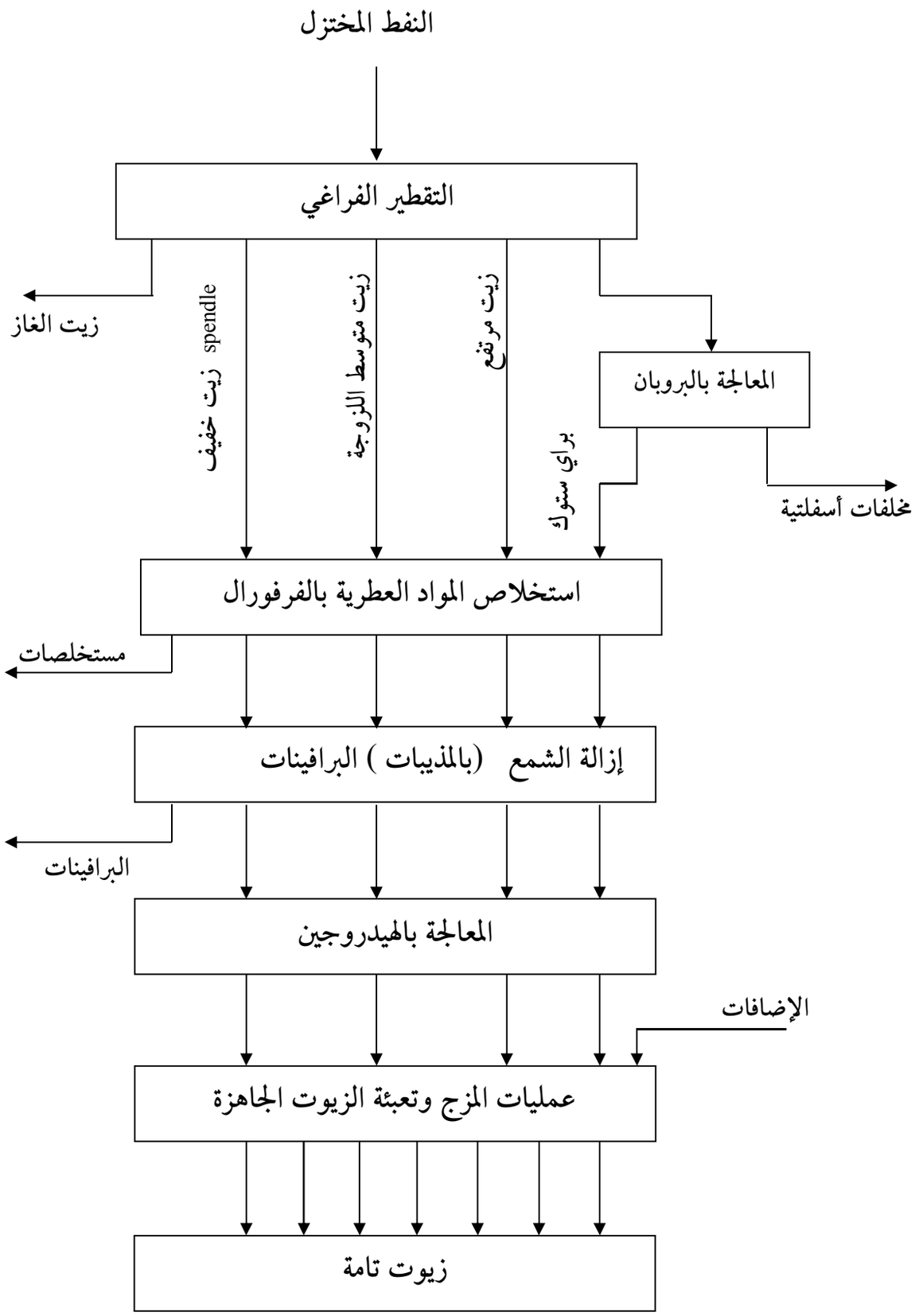
تتغير اللزوجة مع الضغط، ولكن تأثير الحرارة عليها كبير جدا إذ بارتفاع درجة الحرارة تنخفض اللزوجة وعليه يجب استعمال الزيوت ذات اللزوجة المنخفضة شتاءا والزيوت ذات اللزوجة العالية صيفا. وبصفة عامة:

لزوجة الهيدروكربونات البرافينية < لزوجة الهيدروكربونات النافتينية < لزوجة الهيدروكربونات الآروماتية.

ب- دليل أو قرينة اللزوجة

هورقم يمثل العلاقة بين اللزوجة ودرجات الحرارة، ويعتبر دليلا هاما على نوعية الزيت ومدى عملها في مجال واسع من درجات الحرارة دون أن تفقد الزيت لزوجتها الأصلية أوفي أسوء الأحوال تتغير بشكل طفيف بحيث تحافظ على وظائفها السالفة الذكر لمدة طويلة، وبالتالي وقاية الآلة وأجزائها من الضرر والتلف. وتمتاز المركبات التي تتأثر لزوجتها بشكل خفيف مع تغير درجات الحرارة بدليل لزوجة مرتفع والعكس صحيح.

وتتمتع الهيدروكربونات البرافينية بدليل لزوجة عال جدا (100 حد أعلى) إلى أن نسبة هذه الهيدروكربونات في الزيوت التجارية محدودة نظرا لارتفاع درجة تجمدها. بينما المركبات النافتينية دليل لزوجتها منخفض (0 حد أدنى). أما المركبات الآروماتية فدليل لزوجتها منخفض جدا (الشكل 2.8).

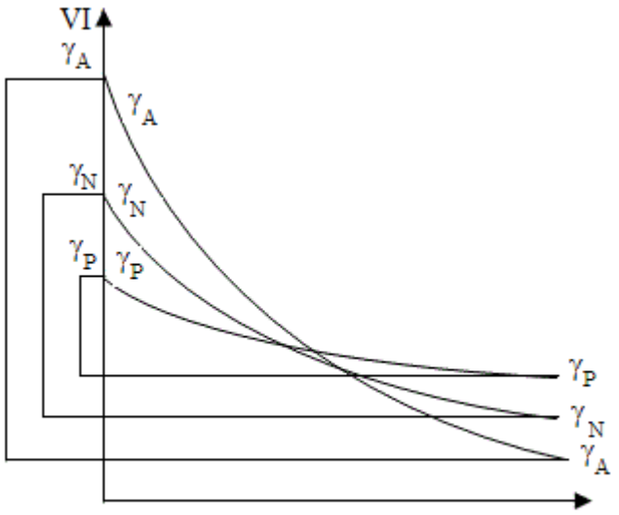


الشكل 1.8 الطريقة التقليدية لإنتاج زيوت التزييت.

المصدر: X. Normand, leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole, t.1

ويتحدد معرفة دليل اللزوجة (أي الخواص الحرارية اللزوجية للزيت) بمعرفة الهيدروكربونات الداخلة في تركيب القطفات الزيتية، لذلك كلما ازداد طول سلسلة الالكيل الجانبية مع الاحتفاظ بعدد ثابت من الحلقات في المركب كلما

ارتفع دليل معامل لزوجة هذا المركب. وبزيادة عدد الحلقات وارتفاع درجة تفرع السلاسل الجانبية في المركب ينخفض دليل اللزوجة. أما المواد الاسفلتية الرانتجية ذات الوزن الثقيل فهي تتمتع بخواص حرارية رديئة للزوجة.



الشكل 2.8 قرينة اللزوجة للمجموعات الهدروكربونية.

إذن للحصول على زيت ذات دليل لزوجة مرتفع ينبغي إزالة المواد الاسفلتية الراتنجية والمركبات الآروماتية والنفثينية الآروماتية متعددي الحلقات ذات السلاسل الجانبية القصيرة.

ج- الزيتية أوالدبقية Oiliness

تعرف الزيتية أو الدبقية بالقدرة للزيت على تشكيل غشاء شديد الالتصاق بالسطح الصلب يعمل على نقص الاحتكاك عند بدء التشغيل المحرك وخاصة عند انخفاض درجة الحرارة وبالتالي الخفض في التحت لأجزاء المحرك أو الآلة. وكلما كان هذا الغشاء موجودا بصفة دائمة بين سطحين كان الانزلاق سهلا وكانت الدبقية حاضرة بشكل واضح. ومن خصائصها المهمة المحافظة والبقاء على متانة هذا الغشاء بين الأجزاء ووجودها ضروري. يبقى أن الاستخدام المفرط لبدء الانطلاق يؤدي إلى غسل وانحلال هذا الغشاء الواقي وبالتالي إلى تخفيف الزيت الموجود في حوض الزيت.

د- القدرة على التنظيف Detergency

أي أن الزيت يقوم بمهمة التنظيف، إذ وجود الهيدروكربونات النفثينية وكذلك زيادة الإضافات، تمنح للزيت خواص تسمح للترسبات الفحمية المحتملة الناتجة عن الاحتراق أن تبقى معلقة، ومن ثم إزالتها عند التفريغ. هذه الخاصية مرغوبة وبشكل أساس لزيوت التزييت الخاصة بمحركات الديزل، إذ هذه الأخيرة تمتاز عادة بالاتساخ أكثر من زيوت محركات البنزين. وتتمتع الزيوت ذات دليل اللزوجة المتوسط بخاصية التنظيف، إذ تحتوي على المواد النفثينية وتسمى بالزيوت شبه المنظفة. أما الزيوت ذات معامل اللزوجة العالي فلا تتمتع بهذه الخاصية إلا إذا زيد إليها إضافات.

هـ- الكربون المتبقي

يجب أن يكون ضعيفا وذلك لتحاشي تشكيل الترسبات والشوائب الناتجة عن تكليس أو تحميص الزيت calcination على النقاط الساخنة أو الاحتراق أو التبخر. ويتم تعيين كمية الكربون المتبقي إما بطريقة الكربون كونرادسون Carbon Conradson أو بطريقة الكربونرامس بوتن Carbon Ramsbotton.

و- نقطة التجمد

تجمد الزيت أو ما يسمى بفقدان قدرة الزيت على الحركة، يتعلق مباشرة بتكوين البنية البلورية المشكلة من البرافينات ذات الوزن الجزيئي العالي. هذه البلورات تحبس في شبكاتها الجزء السائل مما يعرقل جريان الزيت وعلى هذا يجب أن تكون نقطة التجمد للزيت أوطأ ما يمكن وخاصة في المناطق الباردة جدا.

وفي الواقع فإن هذه الخاصية مرتبطة مباشرة باللزوجة وبدليل اللزوجة. وكما سبق ذكره فإن دليل اللزوجة للزيت يكبر بفضل الهيدروكربونات البرافينية إلا أن هؤلاء كما هو معروف لهم درجات حرارة التجمد كبيرة. ومن ناحية أخرى فإن الهيدروكربونات الآروماتية المتعددة الحلقة ذات السلاسل الجانبية القصيرة تتمتع بأكبر لزوجة عند درجات الحرارة المنخفضة. ونتيجة لذلك ولكي تحافظ الزيت على جريانها عند درجات الحرارة المنخفضة ينبغي حصر هذه البرافينات الصرفة القابلة للتبلور ونزعها من الزيوت وكذلك الهيدروكربونات الآروماتية المتعددة الحلقة مع إضافة مواد محسنة تسمى حافظ درجة التجمد.

ز- نقطة الانسكاب

وهي أوطأ درجة حرارة التي عندها يبقى الزيت قادرا على الحركة عند تبريده ودون خلطه في الظروف القياسية. ويتم اختبار نقطة الانسكاب عادة بعد اختبار نقطة التجمد. يجري قياس نقطة الانسكاب بوضع عينة في أنبوب الاختبار فيسخن النموذج أولا ثم يبرد في الهواء وبعد ذلك يجري التبريد في مبردة خاصة على التوالي بمعدل انخفاض 3 °C في درجة الحرارة كل مرة حتى يفقد حركته تماما أي لا وجود لأي حركة لسطح السائل عندما يرفع الأنبوب وإمالته لفترة 5 ثوان. وهذه الحالة يعبر عنها بنقطة التجمد أو العقد. أما إذا حصلت أية حركة خلال هذه الفترة فتلك هي نقطة الانسكاب وتكون عادة أعلى من درجة التجمد بـ 3 °C.

2.4.3.8 الخواص الكيماوية

أ-الثبات ضد التأكسد

ويعتبر أهم دليل يبين النوعية التشغيلية للزيوت ويعتمد بالأساس على الطبيعة الكيماوية للنفط الخام وعلى العمليات الصناعية لإنتاج زيوت التزييت الأساس وعلى التركيب الكيميائي للزيت نفسه وإضافات منع الأكسدة. وهو يعبر عن مدى حفظ الزيت على خصائصها العملية بعد مدة ليست بالقليلة من الاستعمال وفي درجات حرارة عالية. وفعلا بتأثير الحرارة المرتفعة لبعض الجزيئات، الزيت تتأكسد لتكون أحماضا مختلفة لتتشكل فيما بعد ترسبات وأصماغ قد تؤدي في الأخير إلى إتلاف الزيت مما يستدعي تغييرها في فترات متقاربة تلافيا لحدوث عطل بالمحرك أو الماكينة. وتعتبر الهيدروكربونات غير المشبعة (الأوليفينية) والإسفلتية الأكثر تفاعلا مع الأوكسجين بينما الهيدروكربونات النافتينية تتأكسد بسهولة مخلفة منتجات حامضة. أما الهيدروكربونات الآروماتية متعددة الحلقات وذات سلاسل ألكينية صغيرة وكذلك الهيدروكربونات المختلطة النافتينية – الآروماتية، تتأكسد لتشكل على التوالي ما يسمى بالمواد الراتينجية Resinous substances وترسبات إسفلتية Asphalt deposits والكربينات Carbenes وهي من مقومات القطران.

وتعتبر الزيوت الثابتة للتأكسد عندما تكون نسبة الهيدروكربونات النفثينية قليلي الحلقة والهيدروكربونات الآروماتية ذات السلاسل الجانبية الطويلة أكبر ما يمكن. إذ أن وجودها في الزيت يحمي بقية الهيدروكربونات من التأكسد وكأنها تقوم مقام المواد المانعة للتأكسد.

ويقاس تلف الزيت أو انحلالها بمقارنة اللزوجة والكربون المتبقي قبل وبعد التأكسد حيث:

الزيادة في الكربون المتبقي = الكربون المتبقي للزيت المؤكسد - الكربون المتبقي للزيت غير المؤكسد

$$\text{ثابت اللزوجة} = \frac{\text{اللزوجة بعد التأكسد عند } 37.8°C}{\text{اللزوجة قبل التأكسد عند } 37.8°C}$$

ب- دليل الحموضة الكلية (أو رقم التعادل) Neutralization number

ويقصد بها الحموضة العضوية وغير العضوية وهي الكمية الكلية للقاعدة من البوتاس الكاوية اللازمة المعبر عنها بمليغرامات (mg) لمعادلة المواد الحامضة الموجودة في غرام واحد من المستحضر البترولي. وهو يسمح بمتابعة تعتيق الزيت أثناء الاستعمال أي العجز أو الكلل.

3.4.3.8 تصنيف زيوت التزييت

يدخل ضمن هذه الفقرة تشكيلة جد واسعة من المنتجات النفطية الزيتية وحسب مجالات استخدامها المتعددة، بحيث من الصعوبة بمكان حصرها في قائمة واحدة، ومع ذلك فقد حاولت عدة منظمات وطنية ودولية للمواصفات أن تعطي نظاما اختياريا بتصنيف هذه الزيوت ومن بينها المنظمة العالمية لتوحيد المقاييس International Organisation for Standardisation (ISO) التي قامت بتصنيف جميع المنتجات البترولية الممكن تصنيعها ومن بينها كل أنواع زيوت التزييت وفق المعيار القياسي رقم ISO 8681.

إذن تصنف زيوت التزييت وفق منشئها إلى ثلاثة أصناف أساسية:

1- زيوت التقطير تحت الفراغ والمحصل عليها عن طريق عملية التقطير الفراغي للنفط الخام المختزل Reduce crude.

2- زيوت بقايا التقطير الفراغي المحصل عليها عن طريق وحدة إزالة الأسفلت بالبروبان لمخلفات التقطير الفراغي Vacuum Residuce وتسمى هذه الزيوت بالزيوت الخالية من الأسفلت Deasphalted oil وتسمى أيضاً برايت ستوك Bright Stock.

3- زيوت مزيج من الصنفين السابقين

كذلك تصنف زيوت التزييت حسب مجالات استعمالاتها إلى المجموعات التالية :

- زيوت المحركات.
- الزيوت الصناعية.
- زيوت الأسطوانات.
- الزيوت العازلة.

• زيوت قطع المعادن.

• الزيوت الخاصة.

1- زيوت المحركات.

وتستخدم هذه الزيوت في المحركات ذات الاحتراق الداخلي كالسيارات بنوعيها البنـزين والـديزل، وكـذلك الجـرارات والطائرات. إن الاشتعال الحسن لأي محرك كان، يعمل على البنزين أوالديزل، لا يمكن الحصول عليه إلا إذا كـان مصـحوبا بجريان زيت خاص بالمحركات، وظيفته الأساسية تزييت الميكانيزمات المحيطة بـالمحرك والـتي الهـدف منهـا كمـا أشـرنا سـابقا، تقليل الاحتكاك بين معدن وآخر، تقليل البلى، تبريد المحرك، تنظيف المحرك من ترسبات الاحتراق وتحاشي التآكل.

وتتوقف هذه المهام على مراقبة جودة هذه الزيوت والتي تخضع لسلسلة من الاختبـارات القاسـية تم وضـعها مـن طـرف صانعي هذه المحركات ومراكز البحث للشركات البترولية الكبرى، بحيث تعمل هـذه الزيـوت ولفـترات طويلـة وفي ظـروف جد صعبة دون أن تفقد أو حتى تتغير خواصها الفيزيائية والكيماوية.

وبما أن هذه الزيوت تقوم بتزييـت جـدران الأسـطوانة والمكـبس للمحـرك وفي مجـال واسـع لـدرجات الحـرارة أي مـن المنخفضة إلى العالية، يجب أن تبقى ثابتة حراريا وثابتة اتجاه الضغط. وقد تم ذكر أهم الخـواص وأهـم المتطلبـات الـتي يجـب توفرها في زيوت التزييت حتى تقوم بمهمتها كاملة وبشكل جيد.

2- الزيوت الصناعية

وهي مقسمة بدورها إلى ثلاث مجموعات وفق لزوجتها :

أ- الزيوت الخفيفة نسبة إلى لزوجتها المنخفضة وتتراوح لزوجتها في الدرجة 50 °C ما بين 10 cSt - 4 وتستخدم في تزييت الماكينات والآلات ذات القدرات الضعيفة وبسرعة الدوران العالية ومنها المغازل، لدا سميت بزيت المغازل Spindles نسبة إلى استعمالها الرئيس في تزييت المغازل. كذلك يستخدم هذا الصنف من الزيت في تزليق الآلات الدقيقة كآلات الخياطة والساعات وفي آلات التبريد وفي أغراض الوقاية من الصدأ.

ب- الزيوت المتوسطة وتتراوح لزوجتها في الدرجة 50 °C ما بين 50 cSt - 12 وتستعمل لتزليق المضخات والماكينات الزراعية والأجهزة التي تعمل بقدرات وسرعة دوران متوسطة.

ج- الزيوت الثقيلة وتستخدم لتزليق أجزاء الضواغط الترددية والدورانيـة أي الماكينـات ذات سـرعة الـدوران الضـعيفة وبقدرات كبيرة ولزوجتها في الدرجة 100 °C ما بين 36 cSt - 9. والشرط الأساسي المطلوب في هـذه الزيـوت هـو الثبـات ضد التأكسد.

3- زيوت الأسطوانات

تدخل في هذه المجموعة زيوت التوربينات وكل الآلات التي تعمل ببخار مشبع أو ببخار محمـص، وتعمـل هـذه الزيـوت على تزليق أجزاء توزيع البخـار (الصـمامات وصـمامات الـتحكم والمكـابس) والآليـات الأخـرى الـتي تعمـل في ظـروف التلامس المباشر مع البخار المحمص.

ومن المتطلبات الأساسية في زيوت الأسطوانات هو تبخر قليل للزيت ولزوجة عالية تضمن ربطا كافيا بين حلقات وجدران الأسطوانة، وتتميز هذه الزيوت بلزوجة تتراوح ما بين 70 - 20 cSt في الدرجة 100 °C ودرجة وميضها قد يصل إلى 310 - 300 °C وأن تكون ثابتة للأكسدة.

4- الزيوت العازلة

هي من نوع زيوت المغازل، غالبا ما تكون لزوجتها منخفضة لتستخدم كوسط عازل للكهرباء وماص للحرارة في المحولات والمقاومات المتغيرة ومفاتيح الفصل للتيار ذات التوتر العالي، وقد تكون لزوجتها مرتفعة لتستعمل في عزل الكابلات، وقد تعمل هذه الزيوت لفترات طويلة وفي درجات حرارة كبيرة نوعا ما 80 - 70 °C. وهذا يعني انخفاض شديد في اللزوجة مما يسهل عملية جريان الزيت ويسمح باستبعاد الحرارة الزائدة للوحدة، ويشترط في هذه الزيوت النقاء التام وأن تكون ثابتة كيماويا خالية من الأحماض حتى لا يمسها التأكسد.

5- زيوت قطع المعادن

هي زيوت خاصة تستعمل في عمليات قطع المعادن كالمخارط الأتوماتيكية، آلات التفريز وتصفيح المعادن... الخ. وهي بقدر ما تقوم بدور التزييت تعمل أيضا على تبريد المعادن وذلك من خلال امتصاص الحرارة المنتشرة. وقد تصل درجة الحرارة إلى حوالي 800 °C عند قطع قطعة من الفولاذ القاسي. ويفضل أن تستخدم هذه الزيوت على شكل مستحلبات مع الماء، إذ من المعروف أن الزيت ليست جيدة لنقل الحرارة، والماء يعتبر من السوائل الأحسن لنقل الحرارة ولكنه لا يقوم بدور التزييت، ولهذا فالخلط بينهما على شكل مستحلب عن طريق ما يسمى نافثينات كبريتية Sulphonaphtenats (17) جعل هذا الأخير يعمل بشكل جيد وتحت ضغوط ودرجات حرارة عالية.

6- الزيوت الخاصة

وهي زيوت عالية النقاوة خالية من المركبات العطرية عديمة اللون والرائحة ودون طعم، وقد سميت بالزيوت البيضاء White oils، لاستخدامها للأغراض الطبية والصيدلانية والتجميلية وفي تزييت الآلات المستخدمة في صنع الأغذية والورق. لذا يتم إزالة لونها كاملا وتنقيتها من المركبات العطرية على شكل أحماض سلفونيك عن طريق معالجتها الشديدة بحامض الكبريتيك متبوعة بتعادلها بمحاليل قلوية أي محلول الصودا الكاوية لتعطي أملاحا. هذه الأخيرة تستعمل كمواد

إضافة لبعض أنواع الزيوت. ويطلق عليها أحيانا اسم زيوت الفازلين أو البرافينات السائلة.

والحقيقة أن هذه الزيوت البيضاء كانت إلى وقت ما تحضر من الزيوت الأولية الأساس وخاصة من زيوت المغازل Base Spindle والتي تخضع لعملية قاسية بالأوليوم Oleum أي حامض الكبريت المدخن Fuming sulphuric acid . وقد ظهر أن هذا الإجراء يسبب في ترك بقايا كدادات حامضية Acid sledges لذا فقد استبدل بإجراء أحسن هو المعالجة الهيدروجينية عن طريق وسيط وتحت ظروف عمل قاسية ويشمل كل الزيوت الأساس الخفيفة.

يوجد نوعان من الزيوت البيضاء: الزيوت البيضاء التقنية و الزيوت البيضاء الطبية.

هي مركبات سوداء اللون تتركب أساسا من هيدروكربونات أروماتية متعددة الحلقات مكثفة ومركبات حلقية غير متجانسة أزوتية أوكبريتية تتشكل أثناء عمليات إنتاج زيوت الأساس وتحديدا عند مرحلة إزالة الهيدروكربونات الآروماتية

والمركبات القطبية بالمذيبات الانتقائية في أغلب الأحيان الفرفرال (أنظر الشكل 1.8). وبعد إزالة المذيب منها تصبح هذه المركبات جاهزة للتكرير لإزالة اللون أو للتجزئة.

أ- الزيوت البيضاء التقنية

هي زيوت خالية من المركبات العطرية بالإضافة إلى استخداماتها في صناعة النسيج وتستعمل كمركبات في مواد التجميل وكمادة ملينة plasticizer في صناعة المطاط والبلاستيك أو مستحلبات أساسية في بعض المواد الزراعية. وتخضع هذه الزيوت قبل تسويقها إلى لوائح الدول التي تقوم بتصنيعها كمعايير كودكس - في فرنسا و British Pharmacopia (BP) في بريطانيا و National Formulary (NF) في الولايات المتحدة الأمريكية، وتجرى عليها نفس الخواص التي تجرى على الزيوت الأساس كالكثافة واللزوجة ونقطة الوميض وغيرها.

ب- الزيوت البيضاء الطبية

زيوت ذات نقاوة جد عالية حيث تجرى عليها عملية نزع المركبات العطرية أكثر عمقا. وتستعمل في الصناعة الصيدلانية والطب وكذلك في صناعة الأغذية. لذا تخضع لاختبارات قاسية أهمها:

- البحث على آثار المركبات العطرية عن طريق التحليل الطيفي Spectrum analysis ؛
- اختبار المواد الكربونية.

4.4.3.8 تصنيف زيوت المحركات

أ- حسب اللزوجة

لحد الآن لا يوجد نظام دولي موحد يصنف به زيوت المحركات نظرا للتطور السريع والدقيق والاختلاف الواسع في تكنولوجيا محركات السيارات الموجودة عند مختلف الشركات العالمية وصانعي هذه المحركات، وقد شرعت المنظمة العالمية للمقاييس ISO كما سبق أن ذكرنا، في وضع تصنيف مختلف للزيوت المصنوعة حسب استعمالاتها، ولم تكتمل لحد كتابة هذه السطور تصنيف زيوت المحركات نظرا لصعوبة العملية وتعقيدها.

يوجد حاليا التصنيف الوحيد تقريبا والشائع والمعمول به في معظم أنحاء العالم وهو التصنيف الصادر عن جمعية مهندسي المحركات Society of Automotive Engineers (SAE) في الولايات المتحدة الأمريكية.

وقد تم إعداد هذا التصنيف تبعا للزوجة الزيوت وحسب متطلبات المحركات. للتذكير فإفن هذا التصنيف ظهر للوجود منذ سنة 1911. وقد عرف المراجعة وإعادة النظر فيه أكثر من مرة نظرا للتطور السريع للتكنولوجيا التي تعرفها حاليا صناعة السيارات. وتصدر شركة SAE تقريبا كل سنة نسخة معدلة في تصنيف الزيوت في كتيب عنوانه:

" المحركات، الوقود، زيوت التزييت، الانبعاثات و الضجيج"

« Engines, fuels, lubricants, emissions and noise »
Cooperative Engineering Program
Edith By Society of Automotive Engineers Inc.
400 Commonwealth Drive

Warrendale.Pa. 15087 0001 (USA)

«Moteurs, carburants, huiles lubrifiantes, émissions et bruit »

في هذا التصنيف يعبر عادة عن لزوجة الزيت بدرجات SAE والتي تحدد خصائصها الظروف الجوية. فالزيوت التي ينصح العمل بها خلال فصل الشتاء يرمز لها بحرف W أي Winter، مثلا الدرجات 20W SAE و 10W تستعمل شتاءا عندما تكون درجة حرارة الجو الخارجي منخفضة.

أما الدرجات المستعملة في ظروف الأجواء الحارة (أي صيفا) لا يوجد بها أي حرف، كالدرجات 40 SAE و 50 SAE . وتعتبر هذه الزيوت من نوع أحادي الدرجة Single grade. أما الزيوت التي يرمز لها برقمين اثنين من درجات SAE. مثلا: 15W40 SAE أو 15W50 SAE فهي تعتبر من الزيوت متعددة الدرجات Multi - grade Oils وتستعمل على مدار السنة ولفترات طويلة.

هذه الدرجات لا تعني قيما محددة للزوجة بل تضع حدودا دنيا وقصوى لها في درجات حرارة قياسية كما هو موضح في الجدول 2.8.

وقد حددت الجمعية الأميركية للمحركات في التصنيف الأخير نسخة ديسمبر 1995 (SAE J 300 DEC 95) إحدى عشر 11 درجة من نوع أحادي الدرجات.

ستة (6) درجات للاستعمال شتاء والمعبر عليها بحرف W مميزة بلزوجتين تحت درجات حرارة منخفظة إحداهما تمثل قابلية الزيت للعمل في ظروف جوية باردة عند بدء تشغيل المحرك، والثانية إمكانية ضخ الزيت في ظروف جوية باردة أيضا وهم: 0W ، 5W ، 10W ، 15W ، 20W ، 25W.

خمسة (5) درجات للاستعمال صيفا مميزة بلزوجتين عند درجات حرارة عالية: إحداهما كنماتية وتقاس عند درجة 100°C مع نسبة ضعيفة للقص Shear Rate والأخرى ديناميكية عند درجة 150 °C مع نسبة عالية للقص وهم:20 SAE، 30 SAE ، 40 SAE ، 50 SAE ، 60 SAE.

ملاحظة: Shear Rate أي نسبة القص ويرادفها بالفرنسية taux de cisaillement أو gradient de vitesse عندما يتعلق الأمر بالغشاء الزيتي المزلق.

أما الزيوت المستعملة على مدار السنة والمسماة يالزيوت متعددة الدرجات فهي كالتالي:

10W30 ، 10W40، 10W50، 15W30، 5W40 ، 15W50، 20W20 ، 20W30 ، 20W40 ، 20W50 .

قد أصبح الاتجاه العالمي في تصنيع الزيوت يميل وبشكل واسع إلى إنتاج الزيوت متعدد الدرجات. هذه المميزات وغيرها للزيت متعدد الدرجات ناتجة عن إضافة مواد محسنة لرفع دليل اللزوجة من جهة وخفض درجة الإنجماد من جهة أخرى، بالإضافة إلى مضافات أخرى ضد التأكسد والصدأ وغيرها.

وتعتبر الزيوت متعدد الدرجات 15W40 SAE أو 15W50 SAE أكثر انتشارا في البلدان ذات المناخ المعتدل نسبيا كأوروبا الغربية. بينما الزيوت من النوع 20W40 SAE و 20W50 SAE تستخدم بكثرة في البلدان ذات المناخ الحار نسبيا كبلدان حوض البحر الأبيض المتوسط، الشرق الأوسط وأمريكا الجنوبية.

أما الزيوت ذات الدرجة الأحادية 5W و 10W فهي تستخدم في البلدان ذات الشتاء القارص مثل أوربا الشمالية، (الدول الاسكندنافية) وكذلك كندا.

الجدول 2.8 تصنيف اللزوجة لزيوت المحركات (الجمعية الأمريكية لمهندسي المحركات) SAE J300 DEC 95

لزوجة درجة SAE	لزوجة عند بدء التشغيل عند درجات منخفظة cP (سنتي بواز)	لزوجة الضخ عند درجات منخفظة cP (سنتي بواز)	اللزوجةالكنماتية عند درجةحرارة 100°C cSt (سنتي ستوكس)		لزوجة مع قص مرتفع cP (سنتي بواز)
	العظمى	العظمى	الدنيا	العظمى	الدنيا
0W	3250 عند – 30°C	60000 عند– 40	3.8	–	
5W	3500 عند – 25°C	60000 عند– 35	3.8	–	
10W	3500 عند – 20°C	60000 عند– 30	4.1	–	
15W	3500 عند – 15°C	60000 عند– 25	5.6	–	
20W	4500 عند – 10°C	60000 عند– 20	5.6	–	
25W	6000 عند – 5°C	60000 عند– 15	9.3	–	
20	–	–	5.6	9.3 >	2.6
30	–	–	9.3	12.5 >	2.9
40	–	–	12.5	16.5 >	2.9 [1] أو 3.7 [2]
50	–	–	16.3	21.9 >	3.7
60	–	–	21.9	26.1 >	3.7
طرق الاختبار	ASTM D 5293	ASTM D 4684	ASTM D 445		ASTM D 4683 CEC L -36-A-90 = ASTM D 4741

المصدر: Lubrifiants et fluides pour l'automobile Editions Technip 1998 Paris.

ملاحظة: 1- 2.9 cP القيمة الدنيا للزيوت من نوع 0W40 ، 5W40 و 10W40.

2- 3.7 cP القيمة الدنيا للزيوت من نوع 15W40 ، 20W40 ، 25W40 و 40 أحادي الدرجة.

وقد وضع ج. غروف J. Groff مخططا يبين فيه العلاقة بين درجات SAE، واللزوجة الكينماتية ν ومعامل اللزوجة VI (أنظر الشكل رقم 6.1 صفحة Wauquier, Pétrole brut et produits pétroliers, T 1, 284).

ب- حسب طرق الاستعمال

في عام 1947 قامت لجنة التزييت التابعة للمعهد الأمريكي للبترول Lubricating Committee of the API بتصنيف زيوت المحركات بناء على محتويات المواد المضافة للزيوت و بحسب طرق استعمالاتها إلى ثلاثة أصناف:

1 – زيوت محركات للخدمات العادية Regular Motor Oils ، وهي زيوت عادية غير مصددة أي غير معالجة من الصدأ وغير منظفة بكسر الظاء إذن فهي خالية من كل الإضافات.

2 – زيوت محركات للخدمات الممتازة Premium motor oils، وهي زيوت ممتازة تحوي على إضافات ضد التأكسد.

3 – زيوت محركات للخدمات الشاقة Heavy Duty Oils (HDO)، وهي زيوت التشغيل الثقيل محسنة بإضافات مانع التأكسد، وإضافات التشتيت والتنظيف.

وفي سنة 1955 عدل هذا التصنيف وأصبح يصنف وفق تصنيف خدمات المحرك وهي :

زيوت الخدمة الخفيفة ML.

زيوت الخدمة المتوسطة MM.

زيوت الخدمة القاسية MS.

إلا أن كلا من الصنفين (أ و ب) لم يؤخذا في الاعتبار ظروف التشغيل المختلفة بين محركات البنزين و محركات الديزل وكذلك متطلبات التزييت الخاصة لكل من المحركين. وانطلاقا من هذا قام المعهد الأمريكي للبترول (API) بالتعاون مع كل من الجمعية الأمريكية للفحص والمواد (ASTM) وجمعية مهندسي السيارات الأمريكية SAE بتطوير هذا النظام مرات عديدة كان أخرها عام 1970 وأصبح يطلق عليه إسم "تصنيف زيوت الخدمة" (SAE J 183) التابع للهيئات الثلاثة API-ASTM-SAE والذي يشتمل على مجموعة كبيرة من الزيوت طبقا لأدائها على محركات قياسية.

وقد تم تقسيم هذا التصنيف إلى فئتين:

1- **فئة** خاصة بمحركات البنزين وحددت بالحرف "S" وتشمل عدة أصناف، كل صنف تم تحديده بحروف SD, SE, SA, SB, SC, SF, SG بحيث كل صنف يعبر عن توصيف API لنوع الخدمة، و توصيف ASTM لنوع الزيت.

2- **فئة** خاصة بمحركات الديزل ووضع لها حرف "C" لتمييزها عن زيوت محركات البنزين وتشمل أيضا عدة أصناف، كل صنف تم تحديده وفق الحروف التالية CA, CB, CC, CD, CE, CF, CG، ولكل صنف نوع الخدمة للمحرك ونوع الزيت. لنأخذ أمثلة على ذلك في الجدول 3.8.

ملاحظة: لقد اكتفينا بذكر بعض الأصناف لكثرة عددها وننصح القارئ الكريم بمراجعة الكتب المتخصصة في هذا المجال.

ج- المواصفات العسكرية لزيوت التزييت

لقد كان الجيش الأمريكي الأول في إنشاء وتحرير مواصفات زيوت التزييت للمحركات الخاصة بجيشه منذ سنة 1941.

وقد كانت هذه المواصفات لعدة سنوات المرجع الأساسي لبقية جيوش العالم. يرمز لها بالحروف MIL-L أي (Military lubricant) و MIL- PRF أي (Military performances Requirements fluides) وتستخدم لتحديد زيوت التزييت لمحركات البنزين و الديزل وكذلك الزيوت الخاصة بنقل الحركة.

د- المواصفات الأخرى

في الأخير نشير إلى أن هناك مواصفات عديدة أسستها الشركات الكبرى لصناعة السيارات كمواصفات شركة مرسيدس الألمانية، شركة فولفو السويدية، شركات رينو وبيجو وسيتروين الفرنسية وغيرهم.

الجدول 3.8 تصنيف زيوت الخدمة (SAE J 183) التابع للهيئات الثلاثة API-ASTM-SAE

تصنيف API	توصيف API لنوع الخدمة	توصيف ASTM لنوع الزيت
SA	زيوت لمحركات البنزين والديزل تعمل تحت ظروف عادية. وهذا لا يحتاج إلى أي نوع من اختبارات الأداء.	زيوت خالية من الإضافات المحسنة باستثناء إضافات محسنة لنقطة الانسكاب وإضافات مانعة تكوين الرغوة.
SB	زيوت لمحركات البنزين تعمل تحت ظروف متوسطة.	زيوت تستدعي حدا أدنى من الإضافات المحسنة مثل إضافات مانعة للأكسدة ومانعة للصدأ.
CA	زيوت لمحركات الديزل تعمل تحت ظروف عادية أو متوسطة وتستخدم نوعا جيدا من الوقود.	زيوت تستجيب للمواصفة العسكرية MIL – L – 2104 A تستدعي إضافات محسنة كمانعة التآكل ومانعة الأكسدة.
CB	زيوت محركات الديزل تعمل تحت ظروف عادية ومتوسطة، الوقود المستعمل أقل جودة منه في (CA) يحتوي على نسبة كبيرة من الكبريت.	زيوت تستجيب للمواصفة العسكرية MIL – L – 2104 A تستدعي إضافات محسنة كمانعة التآكل ومانعة الأكسدة.

5.4.3.8 أهمية المراقبة لزيوت التزييت أثناء الاستخدام

تتجلى هذه الأهمية في فائدتين:

الأولى: فائدة تقنية، وهي المراقبة التي تسمح بتجنب أي عطب أو ضرر قد تكون نتائجه وخيمة ومن بينها تلف الزيت.

كذلك تسمح هذه المراقبة بالكشف عن بعض الظواهر الشاذة المحتملة أثناء استخدام التزييت والتي قد تكون السبب الرئيسي في الاشتعال وحتى في اندلاع الحريق.

الثانية: اقتصادية، وهي التقليل من التوقفات بسبب عطب أو عطل ومعنى هذا إطالة عمر الزيت.

4.8 شحوم التزليق Lubricating grease

يطلق اسم شحوم التزليق على مواد شبه صلبة ذات طبيعة لدنه، تتكون من زيت سائل ومادة غليظة أو ما يسمى بعامل إجماد أو مساعد تجلتن Gelling agent بحيث يكونان منظومة غروية يكون فيها وسط الثشتيت الزيت السائل والطور المشتت (بكسر التاء) هو المساعد تجلتن. ونتيجة لإشراك العدد الهائل من المواد المثخنة أو المغلظة ضمن الزيوت السائلة معدنية كانت أم اصطناعية، يوجد أنواع كثيرة من شحوم التزليق. وتستعمل شحوم التزليق في الماكينات والآليات في المناطق المخصصة للتزليق التي لا تضمن زيوت التزييت تزييتا جيدا، وتقوم على غطاء الشقوق والوقاية من التآكل.

اختيار مواد التجلتن وزيوت التزييت السائلة يعتمد بالأساس على متطلبات شحوم التزليق لاستخدامات محددة.

ومن هذه المتطلبات:

- التمتع بخواص تسمح لها بالعمل عند درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة،
- التمتع بخواص مانعة للتآكل والتحت،
- أن تكون ثابتة كيميائيا وميكانيكيا أي لا تنفصل إلى طبقات سواء عن طريق القص أو بالطرد المركزي،
- أن تتميز بثباتها للماء.

وقد تدخل ضمن تركيب شحوم التزليق:

1- الزيوت المعدنية الشائعة الاستعمال ذات الاتجاه النافتيني، الزيوت الاصطناعية مثل زيوت ثنائيات الأستر Diester oils وهي عبارة عن زيت تزييت اصطناعي متركب من الأسترات أو الأسترات المعقدة Esters complexes وغيرها. (أنظر في موضوع الزيوت الاصطناعية الأساس).

استخدام أحد أنواع هذه الزيوت المذكورة يعتمد أساسا على الخواص المطلوبة لهذه الشحوم ومنها العمل بها في مختلف درجات الحرارة المنخفضة أو المرتفعة.

2- المواد المغلظة أو المثخنة وقد تكون الشحوم لأنواع الصابون المختلفة وهي الصابون الصوديومي، الكالسيومي، الألوميني، والباريومي أو مركبات هيدروكربونية كالسيروزين أو البارافين أو هلام البترول أو الفازلين Petrolatum أو شحوم حيوانية ومن بينها شحوم أمعاء الحيوانات، دهن الخنزير وغيرها أو شحوم نباتية كالسلجم (Colza) وهو نبات زراعي دهني من الفصيلة الصليبية وزيت القطن.

3- مواد إضافية لتحسين بعض الخواص المذكورة آنفا أو لتحسين اللون والرائحة.

وتعتبر شحوم التزليق التي تدخل في تركيبها أنواع الصابون المختلفة أكثر الشحوم استخداما، وأهمها الشحوم المحضرة من الصابون الكالسيومي التي يتم الحصول عليها عن طريق تفاعل الجير أو الكلس lime أوكسيد الكالسيوم مع خليط من الحامض الدهني fatty acids وحامض الخليك acetic acid ، وتتميز هذه الشحوم بثباتها للماء وتستخدم في مناطق الاحتكاك التي تلامس الماء والتي تعمل في درجات حرارة 80 °C – 45.

وتستخدم الشحوم ذات الصابون الصوديومي في درجات حرارة عالية (150 °C وأكثر) ولكن في مناطق يوجد بها الماء بكميات قليلة.

أما الشحوم المحضرة من الصابون الألوميني والليثومي والباريومي فتتميز بثباتها القوي للماء وقوة الالتصاق على السطوح المعدنية ويمكن أن تعمل في درجات حرارة التشغيل العالية. إلا أن مجال استخدامها محدود حيث تستعمل في حالات منفردة خاصة. أما الشحوم المغلظة بمركبات هيدروكربونية وهي السيروزين- شمع معدني مكرر من الأوزوكيريت، البرافين وهلام البترول فتستخدم أساسا كأغطية واقية وهي ثابتة كيميائيا ولا تنفصل إلى طبقات.

5.8 البيتومين أو الحمر

تعود معرفة البيتومين واستخداماته إلى العصور القديمة، فقد ذكرت الكتب القديمة عن استعمال البيتومين في بناء برج بابل التاريخي وسفينة النبي نوح عليه السلام. وقد أكدت الأبحاث الأثرية أنه قبل 4 إلى 5 آلاف سنة قبل الميلاد استخدمت شعوب الشرق الأوسط الأسفلت الطبيعي والذي كان يطفو على السطح آنذاك في المنطقة. وقد كان قدماء المصريين يستخدمون البيتومين الطبيعي في التضميد للماء (أي منع تسرب الماء)، في التحنيط والبناء. وقد كشفت التحاليل الكيميائية على أن الأسفلت الطبيعي أو البيتومين الطبيعي الذي شاركت في تصنيعه عمليات طبيعية منذ ملايين السنين عبارة عن بقايا مواد لزجة ثقيلة تكونت نتيجة تبخر القطفات الخفيفة من النفط الخام الذي كان يصعد إلى السطح ثم امتزجت بمواد معدنية.

وقد ذكر التاريخ وجود الصخور الحمرية التي كانت منتشرة على جانبي أودية السند والفرات والنيل، وكذلك السلسلة الصخرية الأسفلتية الطبيعية الموجودة بين ألمانيا وفرنسا وسويسرا والتي تم اكتشافها في القرن التاسع عشر, ويذكر أن القبطان الإنجليزي والتر راليخ Walter Raleigh كان قد نزل بجزيرة ترينيداد Trinidad سنة 1595 وبقي بها مدة طويلة لجلفطة سفنه أي دهن هياكل السفن لجعلها مسيكة أي صامدة للرطوبة من إسفلت بحيرة ترينيداد والذي كان يعتبر أسفلتا طبيعيا مماثلا للبيتومينات الطبيعية القديمة. والغريب في الأمر أنه استخرج من هذه الجزيرة آلاف الأطنان من البيتومين دون وجود علامة تبين نقصا في المادة. ويرجع الخبراء ذلك، إلا أنه كلما استخرجت مادة البيتومين من البحيرة كلما ازداد الضغط في قاع البحيرة قوة، فتتشكل مواد لزجة ثم تتبع ذلك عملية التكرير طبيعيا. وكان بيتومين ترينيداد يعتبر من أكبر مصادر البيتومين الطبيعي انتشارا واستخداما، وبقي يستعمل في تبليط أو تزفيت الطرقات وفي استعمالات صناعية أخرى في دول عديدة من العالم لسنوات طويلة.

أما اليوم ومع تطور آليات وإجراءات تكرير النفط الحديثة فقد أصبح البيتومين يستخرج فقط من النفط الخام بطرق عديدة وبكلفة غير عالية مما جعل بيتومين بحيرة ترينيداد يفقد ميزته وفي وضعية غير قادر على المنافسة.

البيتومين يملك طاقة قوية للربط فهو يلتحم مع أغلبية المواد الشائعة الاستعمال كالحجارة والإسمنت والخشب والمعدن والزجاج، وهو لدن ومرن. ميكانيكيا يتصرف كمادة مطواعة قابلة للتشكل حسب ظروف الاستعمال، وهو لا يذوب في الماء ولكن يذوب في كثير من المذيبات العضوية.

في أدبيات المواد البيتومينية يوجد نوع من الغموض واللبس في تسمية هذه المنتجات. ففي دول أوروبا الغربية يستعمل اصطلاح البيتومين حسب التعريف المذكور آنفا، بينما في أمريكا يطلق على هذا المنتج بكلمة الإسمنت الأسفلتي Asphalt cement. وكلمة الإسفلت تعني في دول أوروبا ما يسمى بعلك وهو عبارة عن خليط يتكون أساسا من بيتومين ومعادن. وقد يكون إنشاء هذا الخليط طبيعيا أو صناعيا.

ومهما يكون من أمر فإن البيتومين أو الأسفلت يمكن وصفه بمادة لزجة صلبة أو شبه صلبة ذات لون بني أسود يتميز بخواص تجعله صامد للماء أي لا ينفذ منه الماء ولاصق. ونظرا لما يتمتع ببعض الميزات الخاصة وكلفته المنخفضة فهو يستخدم في مجالات صناعية عديدة وكذلك البناء.

1.5.8 التركيب اتلكيميائي للبيتومين

إذن البيتومين، نتاج عمليات التكرير، هو عبارة عن خليط معقد يتكون من مركبات هيدروكربونية ثقيلة جدا ذات التركيبة الكيماوية المتنوعة والكتل الجزيئية الكبيرة وزنا، وقد تشمل هذه الكتل بالإضافة إلى الكربون والهيدروجين ذرات من الأوكسجين والكبريت أو النيتروجين وكذلك آثار معادن تتمثل في أجزاء من المليون.

عدة دراسات تم القيام بها لمحاولة ربط الخواص الخاصة بمبحث الانسياب Rheology والتي تشمل المرونة واللزوجة واللدانة لبيتومين مع تركيبه الكيماوي. وقد أجمعت كل الدراسات على أن البيتومين ذو نظام غرواني.

ولما كان البيتومين عبارة عن متبقي ثقيل، نقطة غليانه مرتفعة جدا، والتنوع الكبير للجزئيات الموجودة به، فإن التحليل الكيميائي له يبدو في غاية الصعوبة، لذا من الصعب جدا فصل أو استخراج منه المواد الصافية النقية أو تحديد البنية

الكيميائية الحقيقية للبيتومين، بيد أنه من الممكن تجميع مكوناته في مجموعات يتم فصلها إلى أنماط هيدروكربونية ذات بنيات معروفة ويتمتع كل نمط منها بخواص كيماوية وفيزيائية.

يتم فصل مكونات المتبقى الثقيل إلى أربع مجموعات وهي المركبات المشبعة والمركبات الأروماتية والمركبات الراتنجية وأخيرا مركبات الأسفلتين أطلق عليها إسم مركبات (سارا) SARA أنظر الشكل 2.1 . أي Aromatics, Resines, Satures, Asphaltenes .

تقسيم (سارا) SARA يتم على عدة مراحل:

1 – ترسيب الأسفلتين بواسطة مذيب هبتان عادي أو بنتان عادي،

2 – عملية التحليل على مركبات الملتين عن طريق الكروماتوغرافية السائلة حيث يتم تحديد المركبات المشبعة والأروماتيك و الرانتيجات (Satures, Aromatics, Resines).

3– تحليل هذه المركبات السالفة الذكر وتحديد مكوناتها بواسطة أجهزة دقيقة مثل Spectrometrie de masse, RMN.

إذا كان الفصل بين المركبات المشبعة والمركبات الأروماتية لا يشكل مشكلا حيث تختلف الطبيعة الكيميائية بينهما، فإن الفرز بين المركبات الأروماتية والمركبات الرانتيجية ليس سهلا حيث يصعب تحديدهما انفراديا إذ أن الراتنجات تتكون دورها من مركبات أروماتية، غير أنها تتميز بمحتواهم العالي بعناصر غير متجانسة وهي (N, S, O ماجعلها تساعد على تحديد الراتنجات.

من ناحية أخرى فإن المردود لكل واحد من هذه القطفات يعتمد بالأساس على حجم الإحتجاز لكل قطفة والذي بدوره يعتمد أيضا على المذيب المختار وقوة ذوبانه.

وانطلاقا من هذا فإن المواد البيتومينية تشتمل على مجموعتين أساسيتين هما:

- الأسفلتين Asphaltenes
- الماتين Malthenes

أ- الأسفلتين Asphaltenes

تعرف الأسفلتين بمركبات قطبية ذات الطابع الآروماتي تتكون من عدة حلقات متجاورة مكثفة Condensed rings بها قليل من السلاسل الجانبية، وتحتوي حلقاتها على نسبة غير قليلة من عناصر الكبريت S والأوكسجين O_2 والنيتروجين N_2. والحقيقة أن الأسفلتين لا تنتمي لأي صنف من المركبات العضوية، بل هي مادة معقدة التركيب شبه صلبة، سوداء اللون، سريعة الانكسار، لا تصهر تقريبا أي غير قابلة للانصهار، ولها نسبة C/H جد مرتفعة. تتميز بأنها حلولة في رابع كلورور الكربون CCl_4 وثاني كبريتور الكربون CS_2، لكنها لا تذوب أي غير قابلة للذوبان في المنتجات النفطية ذات نقاط الغليان الضعيفة. وتمثل الأسفلتين الطور المشتت بفتح التاء الطور المبعثر dispersed phase في المحلول الغرواني، والجدول 4.8 يبين التركيب العنصري للأسفلتين.

هي عبارة عن مركبات أسفلتية تشتمل على زيوت ذات الوزن الجزيئي المرتفع ونسبة قليلة من مواد راتنجية. وتمثل في البيتومين الطور المتواصل أو وسط التشتيت. وقد تتكون من تشكيلات مختلفة برافينية أو نافتينية أو آروماتية. لذلك يمكن حصر الماتين في ثلاث مجموعات أو عائلات كما سبق الذكر وهي: المركبات المشبعة والمتكونة من برافينية ونافتينية، المركبات الآروماتية والراتنجات.

الجدول 4.8 التركيب العنصري للأسفلتين

الأسفلتين % وزنا	تحليل العناصر % وزنا					نسبة C/H % وزنا
	C	H	S	N	O	
100	83.5 إلى 85.97	7.72 إلى 9.19	1.64 إلى 4.52	0 إلى 1.62	2.04 إلى 4.62	10.8 – 9.3

ب- المالتين Malthenes

1- المركبات المشبعة وتسمى بالزيوت المشبعة تتكون بشكل خاص من جزيئات برافينية ذات السلاسل المستقيمة الطويلة وقد تشمل أيضا على حلقات نافتينية. ليس لها لون أو تميل إلى الأصفرار، درجة تماسكها يتغير من حالة سائل إلى حالة عجيني القوام تبعا لمصدر أو منشأ البيتومين وكذلك نسبة البرافينات الخطية البلورية الموجودة بها.

2- المركبات الآروماتية وهي عبارة عن زيوت لزجة ذات لون بني غامق تشمل على حلقات نافتينية أروماتية. وقد تصل نسبة الكبريت بها من 2 إلى % 3.

3- الراتنجات Resin لهم نفس البنية الكيمائية كالأسفلتين، ولكن مع سلاسل جانبية بكثرة ونسبة قليلة من الكبريت والنيتروجين. وتتمتع الراتنجات بوزن جزيئي يتراوح بين 500 - 1000 ونسبة C/H أقل بكثير من النسبة الموجودة في الأسفلتين. والراتنجات عبارة عن مواد صلبة لا بلورية أو مواد مائعة شديدة اللزوجة ذات لون قريب إلى البني بسبب النسبة الكبيرة من الكربون والهيدروجين. ويتكون الهيكل الكربوني لجزيئات الراتنجات أساسا من حلقات مكثفة قد تصل إلى 5 أو 6 حلقات. وفصلها يتم عن طريق المذيبات كالبنزن والأسيتون والكحول والفينول بينما الأسفلتين تعتبر من المركبات غير قابلة للذوبان في هذه المواد. وخصائص التحليل العنصري لها أقرب إلى التركيب العنصري للأسفلتين كما هي موضحة في الجدول 5.8 .

والجدير بالذكر أنه لا يوجد انقطاع بين هذه المجموعات المذكورة بحيث أن تركيبة كل من المركبات المشبعة والزيوت الآروماتية والأسفلتين مرورا بالراتنجات تتطور بشكل منتظم نحو مركبات ذات طابع آروماتي قطبي.

هذا ويزداد الوزن الجزيئي من القطفات البرافينية إلى الأسفلتين أي من الخفيفة إلى الثقيلة كالآتي:

الزيوت البرافينية والآروماتية من 500 إلى 1000.

الراتنجات من 1000 إلى 2000.

الأسفلتين من 2000 إلى 15000.

عدة طرق تم وضعها من طرف مختبرات نفطية لفصل البيتومينات إلى هذه الفئات المذكورة. تحتوي هذه الطرق عادة على مرحلتين أساسيتين:

المرحلة الأولى تخص عزل المركبات الأكثر قطبا وهي الاسفلتين عن طريق ترسيب المكونات غير الذائبة في هيدروكاربون مشبع ذات وزن جزيئي ضعيف، وعادة ما يستخدم لهذا الغرض الهبتان العادي والذي يعتبر الأكثر رواجا. أما الجزء الذائب فهو يتكون فيما يسمى بالمالتين.

الجدول 5.8 التركيب العنصري للراتنجات

الراتنجات	تحليل العناصر % وزنا					نسبة C/H	الوزن الجزيئي	الكثافة
% وزنا	C	H	N	S	O	وزنا	M	d_4^{20}
100	80.82 إلى 86.12	9.58 إلى 10.01	0.45 إلى 4.21	0.92 إلى 4.00	0.94 إلى 6.05	7.7 إلى 8.9	600 إلى 1000	1.024 إلى 1.055

المرحلة الثانية تتمثل في تجزئة المالتين إلى المجموعات الثلاث المذكورة آنفا وهي: المركبات المشبعة والمركبات الآروماتية والراتنجات. أما الطريقة الأكثر استعمالا لهذا الشأن فهي الكروماتوغرافيا على السليكاجال Silica gel أو الألومينا جال Alumina gel .

للإشارة فإن محتوى هذه العائلات في البيتومين تعتمد بشكل قوي على طريقة الفصل المستخدمة.

2.5.8 الخواص الفيزيائية للبيتومين

من وجهة النظرة الفيزيائية فإن المواد البيتومينية تشكل نظاما غرويا معقدا يتمثل في محلول غروي مكونا من المادة الأسفلتينية ممثلة في جسيمات صلبة على شكل جزئ أو مايسمى بأيون غروي Micelle وتشكل ما يسمى بـ (الطور المبعثر) بفتح الثاء Dispersed phase. أما المالتينات المؤلفة من المركبات المشبعة والآروماتية والراتنجات فهي تكون ما يسمى بـ (الطور المبعثر) بكسر الثاء Continus phase.

وتعتبر الأسفلتين من المركبات المسؤولة عن تكوين البيتومين و ذلك بسبب ميلها الشديد لضم بعضها البعض على شكل كبات صغيرة مرتبطة لتكون فيما بعد بنيات أو هياكل ذات الحجم الكبير أو ما يسمى بالأيون الغروي أو Micelle يتكون من بعض الميكرونات Microns. وإذا بلغت هذه البنيات نسبة وافية فقد ينسب للبيتومين ما يسمى بالنظام الغروي **جل** "GEL". أما إذا كانت هذه الهياكل مشتتة داخل الطور المشتت (بكسر التاء) بحيث تكون درجة التشتيت كاملة (وهذا في حالة ما إدا كانت نسبة الاسفلتين ضعيفة والوزن الجزيئي ضعيف)، فيكون البيتومين من نوع ما يسمى بمحلول غرواني **صل** "SOL".

إن هيمنة أحد النظامين صل أوجل في البيتومين يتوقف أساسا على التوازن الموجود بين مختلف مجموعات المركبات، وبشكل خاص على ذوبان الزيوت. ومن ناحية أخرى فإن نوعية تجميع هذه الجسيمات يتعلق بدرجة الحرارة وتوزيع الأوزان الجزيئية وأيضا التركيز الآروماتي القطبي وأخيرا قدرة الإذابة للطور المالتيني أي الطور المشتت (بكسر التاء).

بالرغم من أنه لا توجد علاقة كمية بين التركيب والخواص الانسيابية إلا أنه يمكن أن نقول أن البيتومين من نوع "صل" يتأثر كثيرا لدرجات الحرارة مقارنة مع البيتومين من نوع "جل" وبدلك بحيث يكون أكثر لزجا.

للعلم فإن البيتومينات المنفوخة والتي تحتوي على الأسفلتين ذات الوزن العالي نسبيا، لها تأثرية ضعيفة لدرجات الحرارة وفي بعض مجالات درجة الحرارة فإن لهذه البيتومينات سلوكا شبه مطاطي أي مرنا جدا.

هذا وتؤثر نسبة الأسفلتين على متانة وشدة البيتومين ونقطة التلين Softening point أو ما يسمى بطريقة الكرة والحلقة، بحيث كلما ازدادت هذه النسبة صار البيتومين أكثر صلابة ومتانة. أما الراتنجات فهي تكثر من خواص السمتنة Cimentation للبيتومين، بينما الزيوت فهي تقوم بدور الوسط المميع الذي يسمح للراتنجات بالذوبان والأسفلتين بالنفخ.

ويتم تحضير البيتومين طبعا بعد الحصول عليه من بقايا التقطير الخام كما سبق ذكره بإزالة كمية كافية من المالتينات المبعثرة لبلوغ البعثرة الأسفلتينية درجة التركيز الملائم للمرونة واللدانة المطلوبتين.

3.5.8 إنتاج البيتومين

لقد تطورت صناعة البيتومين منذ حوالي 80 سنة عندما شرع في استعمال التقطير الفراغي لمتبقي التقطير الجوي للنفط الخام، هذه العملية أعطت من جهة مستقطرات تستخدم كمواد أساس كما سبق ذكره لإنتاج زيوت التزييت، والحصول أيضا على مخلفات التقطير الثانوي (الفراغي) من جهة أخرى. وانطلاقا من هذا الأخير يمكن تحضير البيتومين صناعيا بطرق متعددة.

أ- استخلاص البيتومين مباشرة من مخلفات التقطير الفراغي (بعض عشرات من mm Hg) والاستخراج منه أكبر كمية من المواد المستقطرة. وتسمى المادة اللزجة بالأسفلت أو بيتومين التقطير المباشر Straight Run Asphalt ثم تجرى عليه عمليات أخرى للحصول على أنواع معينة من البيتومينات حتى تلك المصنفة بالصلبة.

ب- الحصول على البيتومين كمنتج جانبي عند تنقية متبقي التقطير الفراغي الطويل عن طريق ما يسمى بعملية إزالة الأسفلت بالبروبان، والحصول في الوقت ذاته على زيت الأساس الثقيل المسمى بالبرايت ستوك كما سبق ذكره. وتعتمد هذه الطريقة على ترسيب الأسفلتينات وقدرة الذوبان للزيت في مذيب ألكاني كالبيوتان أو البروبان إلا أن هذا الأخير هو الأكثر استعمالا وانتشارا.

ج- إجراء ما يسمى بعملية "النفخ" في بعض المصافي حيث تكمل عملية إنتاج البيتومين بنفخ الهواء المضغوط الساخن على بيتومين أساس، لنحصل على ما يسمى بالبيتومين المنفوخ أو المؤكسد. وتعتمد هذه العملية على حقن هواء في أبراج في اتجاه معاكس للمادة البيتومنية عند درجات حرارية حوالي 300 °C - 250، الغاية منها تحسين نوعية المنتج بزيادة لزوجته و متانته مع نقص في قابلية المنتوج للتأثر لهذه الدرجة وبالتالي الحصول على منتجات صلبة وذات نقطة التلين عالية. أما الأكسيجين الهوائي المستهلك أثناء هذه العملية فإنه ينفلت من البيتومين على شكل بخار ماء ومهمته الأساسية تتمثل في نزع ذرات الهيدروجين من الجزيءات لبلمرتها.

وقد يمزج إلى هذه البيتومينات مختلف المركبات الإضافية كالمستخلصات الآروماتية التي تعتبر منتجات ثانوية، ثم عن طريق خلط أنواع معينة من البيتومينات وبنسب محددة يتم الحصول على البيتومينات المرغوب فيها.

عمليا هناك إجراءان تابعان لعملية النفخ.

- عملية ما يسمى "نصف النفخ" الذي يقوم بمعالجة مخلفات البرج الفراغي الذي تعتبر أكثر رخوا من أجل الحصول على بيتومين الطريق.
- عملية ما يسمى "نفخ" البيتومين الأساس وهو الأكثر تعقيدا لإبتاج بيتومينات صناعية.

والجدير بالذكر أن طريقة نفخ البيتومين أو أكسدته تتسبب في إنشاء الأسفلتينات على حساب المركبات الآروماتية وينسب لهذا النوع من البيتومينات (نظام جل).

4.5.8 الخصائص الأساسية لتحديد نوعية البيتومين

يتم حاليا تحديد نوعية البيتومينات وجودتها عن طريق ثلاث خصائص أساسية وهي :

• الاختراقية (أو النفاذية) Penetrability

• المطيلية (أو قابلية الامتداد) Ductility

• نقطة التلين أو درجة حرارة التلين (Point de ramollissement) ، (Softening point)

تعتبر أجود المواد البيتومينية تلك المواد التي تملك نفاذية أو اختراقية معينة، وتظهر قابلية الامتداد في درجات الحرارة المنخفضة، ونقطة التلين عالية على قدر كاف، وكذلك بعض الخصائص الخاصة بالالتصاق. كذلك تتميز المواد البيتومينية بكونها تذوب في بعض المحاليل كالكلوروفورم والبترول وغيرها.

أ- الإختراقية NF T 66-004, ASTM D 583

وهي تمثل قدرة البيتومين على مقاومته لإبرة قياسية عندما تخترقه عموديا. فهي تقيس اختراق إبرة في عينة للبيتومين تحت تأثير ثقل وزنه 100 غرام في مدة زمنية 5 ثوان وفي ظروف درجة حرارة 25 °C. وتعتبر مقياسا يعبر عنها بأعشار الميليمتر 1/10 mm. وهي بذلك تعبر عن درجة التماسك وصلابة مادة البيتومين وهي مرتبطة بطبيعته الكيميائية بحيث كلما ارتفعت نسبة الزيوت في البيتومين كلما ازدادت الإختراقية وتنقص عندما تكون نسبة الأسفلتين عالية.

ب- المطيلية أوالسحوبية NF T 66-006, ASTM D 13, IP 32

هي قابلية المواد البيتومينية للسحب والامتداد على شكل خيط (شريط) بحيث كلما كان هذا الخيط الممتد رقيقا وطويلا كلما كانت المطيلية أكبر وبذلك يصبح البيتومين مرنا، وتقاس المطيلية على أساس مسافة بالسنتيمترات بحيث يسحب النموذج في ظروف معينة أي بسرعة معينة 50 mm في الثانية و درجة حرارة 25 °C قبل أن ينقطع.

ج- نقطة التلين - طريقة "الكرة والحلقة" NF T 66-008, ASTM D 36 (Ball and Ring)

لقياس هذا الاختبار يستعمل ما يسمى بطريقة "الكرة والحلقة" (Ball and Ring method).

المعروف عن البيتومينات أنها ليس لديها نقطة انصهار واضحة، إذ درجة تماسكيتهم تنخفض تدريجيا بازدياد درجة الحرارة. لذلك فإن نقطة التلين يجب أن تقاس وفق طريقة محددة.

وتتمثل **طريقة "الكرة والحلقة"** في وضع كرة قياسية من فولاذ على حلقة من حديد مليئة بالبيتومين. الكل يتم تسخنه بسرعة ثابتة إلى غاية بلوغ المادة البيتومينية درجة من الليونة حيث تقوم الكرة بفعل ثقلها بانحراف النموذج وإسقاطه عموديا. لذلك فإن نقطة التلين هي تعبير عن الثبات الحراري للبيتومين وتحديدا هي درجة الحرارة التي عندها تبلغ المادة البيتومينية درجة معينة من الليونة في ظروف محددة. وبعبارة أخرى يتحول البيتومين من حالة الصلابة إلى حالة الليونة. هذه الحرارة ترتفع بازدياد محتوى الراتنجات والأسفلتين في البيتومين وتنخفض بتكاثر محتوى الزيت.

5.5.8 الخصائص الأخرى للبيتومين

توجد خصائص أخرى للبيتومين لا تقل أهمية عن الخصائص التي ذكرناها سابقا ونذكر منها:

مدة صلاحية البيتومين، هشاشة البيتومين، تعتيق البيتومين، الذوبانية للبيتومين ومحتوى البرافين:

أ- مدة صلاحية البيتومين Service life of bitumen

من المعروف أن المادة البيتومينية في كل استعمالاتها هي على اتصال دائم بالبيئة التي تحيط بها وقد يتأثر البيتومين عن

طريق عوامل مناخية عديدة كالمطر والرياح والحرارة والرطوبة وغيرهم، لذلك فإن مدة صلاحية هذه المادة تعتمد بالأساس على مقاومتها للتصلب والتيبيس اللذان يأتيان عن طريق التأكسد والمواد الطيارة وعوامل مناخية أخرى. وهذه الخاصية تتغير بشكل واضح تبعا لنوعية البيتومين المنتج وعلى تطبيق المواصفات الأساسية، ومهما يكون من أمر، فإن للمنتجات البيتومينية الحالية مدة صلاحياتها أكثر بكثير من مدد لمواد بيتوميتية أخرى استعملت لنفس الغرض.

ب- هشاشة البيتومين AFNOR (T 66-026)

تعرف هذه الخاصية باسم نقطة التقصف، Brittle point أو Point de fragilité وتعرف أيضا باسم بنقطة فراس Point de Fraass. ويطلق اسم نقطة التقصف على درجة الحرارة المنخفظة التي عندها يبدأ ظهور تشققات على طبقة رقيقة من مادة البيتومين منشورة على صفيحة معدنية خاضعة للتواءات متكررة.

والحقيقة يعتبر هذا الاختبار صعبا جدا من حيث إجرائه، وصحته تبقى قابلة للاعتراض ولكنه يبقى الوحيد الذي يحدد مرونة البيتومين عند انخفاض درجة الحرارة.

ج- تعتيق البيتومين أي التصلد بمرور الزمن أو Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) (ASTM D 2872, T 66-032) هذا الاختبار يسمح بمتابعة التطورات اصطناعيا التي يمكن أن تحدث لبيتومين ما عند صناعته أو عند إكساء الطرق بالإسفلت. ويتم في جهاز خاص يخضع لهذه التطورات بحيث يوضع نموذج من مادة البيتومين على شكل فلم رقيق في هذا الجهاز ثم يسخن عند درجة 163 °C بحضور هواء خلال 75 mn. الفرق بين مختلف القيم الفيزيائية كالاختراقية ونقطة التلين قبل وبعد الاختبار يحدد مستوى التعتيق.

د- محتوى البرافين (NF T 66-015)

تحديد محتوى البرافين يعتمد على ترشيح البرافين التي تصبح غير مذابة عند درجة حرارة منخفضة (20 °C -) في خليط من الكحول والأثير.

هـ- الذوبان أو قابلية الذوبان للبيتومينات Solubility (NF T 66-012, ASTM D 4, IP 47)

الذوبان للبيتومينات هي النسبة المؤوية للمادة الذائبة في البيتومين في بعض المذيبات مثل إثيلين رباعي الكلور Tetrachloroethylene ورابع كلوريد الكربون Carbone tetrachloride أو كما يسمى ميتان رباعي الكلور Tetrachloromethane وإثيلين ثلاثي الكلور Trichloroethylene وثاني كبريتيد الكربون Carbon bisulfide. وكلما كثر الذوبان كانت كمية الشوائب غير الذائبة في البيتومينات ضعيفة. وفي كل الأحوال يبقى ثاني كبريتيد الكربون هو المذيب المرجعي.

و- التطايرية: Volatilité

ويقصد بها المركبات الخفيفة المتطايرة من البيتومين ويمكن أن تقاس بطرق مختلفة:

- نقطة الوميض Flash point (NF T 66-009, IP 113) أو ما يسمى بنقطة الانفجار بواسطة مخبار الكوب المفتوح.

- فقدان الوزن عند التسخين Perte de masse au chauffage (ASTM D 6, NF T 66-011).ويتم هذا الاختبار عند 163 °C في مدة خمسة (5) ساعات.

ومن خلال هذه الاختبارات يتم قياس

• تغيير وزن النموذج ويكون عادة أقل من % 1 ؛

• انخفاض الإختراقية: وتكون أقل من % 30 ،

بالإضافة إلى هذه المواصفات هناك اختبارات أخرى تعطي للبيتومين خصوصياته نذكر من بينها:

• اختبار اللزوجة عند درجات الحرارة المختلفة،

• اختبار المطيلة عند درجة حرارة منخفضة،

• التقطير بواسطة الكروماتوغرافية سائل- غاز.

6.5.8 تصنيف المواد البيتومينية

توجد أربع أصناف كبيرة لاستخدام المواد البيتومينية تخضع لمواصفات جد محددة وهي:

1- البيتومينات لتعبيد الطرق

2- البيتومينات للتطبيقات الصناعية

3- البيتومينات الخاصة.

4- البيتومينات المعدلة.

1.6.5.8 البيتومينات لتعبيد الطرق

من وظائفها الأساسية ملأ الفواصل في الحصباء الخرسانة والتي تتكون على شكل طبقات مختلفة سواء كان ذلك لبناء الطرق أو لصيانتها، وكما هو معروف فإن البيتومينات مواد صلبة في الظروف العادية ولذلك فإنه من الضروري أن يكون البيتومين مائعا أي على شكل سائل عند تفريشه. هناك ثلاث طرق لجعل البيتومين سائلا وهي:

1- طريقة التسخين وهي الإجراء المستعمل مع البيتومينات النقية.

2- تخفيف البيتومينات بالمنتجات البترولية ونحصل بهذا الطريقة على نوعين من البيتومينات:

أ- البيتومينات المميعة وتسمى بالإنجليزية Cut back bitumen وبالأمريكية Cut back asphalt وبالفرنسية Bitumes fluidifiés حيث يسعمل للتخفيف البنزين، زيت المصابيح أي كيروسين الإنارة وزيت الغاز.

ب- البيتومينات المصهورة أو المسيلة وتسمى بالإنجليزية Fluxed bitumen وبالأمريكية Fluxed asphalt وبالفرنسية Bitumes fluxés حيث تنخفض اللزوجة عن طريق إضافة ما يسمى بالصَهور أو عامل الصهر Fluxing agent.

3 - تحول البيتومين إلى بيتومين مستحلب في الماء.وكما هو معروف فإن البيتومين لا يتحول إلى مستحلب في الماء النقي، لذلك من الضروري إضافة كاشف أي مفاعل كيماوي Reagent. وتجدر الملاحظة هنا أن المستحلبات تستعمل عادة في درجات الحرارة العادية.

يدخل ضمن البيتومينات لتعبيد الطرق ثلاثة أنواع وهي :

• البيتومينات العادية أو الصافية.

• البيتومينات المميعة.

• البيتومينات المستحلبة.

1- البيتومينات العادية لتعبيد الطرقات وهي البيتومينات المحصل عليها من التقطير المباشر وتعين برقمين يمثلان حدي النفاذية أو الاختراقية كما موضح في الجدول 6.8 مثلا البيتومين 180 /220 ، 80 /100 ...الخ.

وتنتج شركة شال Shell (69) بيتومينات باسم :

ميكسفالت MEXPHALTE و سبرامكس SPRAMEX.

- سبرامكس SPRAMEX 220/180
- ميكسفالت MEXPHALTE 100/80
- ميكسفالت MEXPHALTE 70/60
- ميكسفالت MEXPHALTE 50/40

الجدول 6.8 البيتومينات العادية أو الصافية لرصف الطرق

الخصائص / الدرجة		220 /180	120 /100	100 /80	70 /60	50 /40	30 /20
الاختراقية المتوسطة	1/10 mm	180 إلى 220	100 إلى 120	80 إلى 100	60 إلى 70	40 إلى 50	20 إلى 30
نقطة التلين	(°C)	34 إلى 43	39 إلى 47	42 إلى 48	45 إلى 51	50 إلى 56	52 إلى 65
المطيلية الأدنى	(mm) 25°C	100 <	100 <	100 <	80 <	60 <	25 <
الكثافة عند	25°C	1.00 إلي 1.07	1.00 إلي 1.07	1.00 إلي 1.07	1.00 إلي 1.10	1.00 إلي 1.10	1.00 إلي 1.10
فقدان الوزن عند التسخين	(%)	2 >	2 >	2 >	1 >	1 >	1 >
النسبة المؤوية للاختراق بعد الفقد		70 % <	70 % <	70 % <	70 % <	70% <	70 % <
نقطة الوميض	(°C)	230 <	230 <	230 <	230 <	250 <	250 <
الذوبان في	(%) CS_2	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <
محتوى البرافين	(%)	5. 4 <	4.5 <	4.5 <	4.5 <	4.5 <	4.5 <
الاستخدامات		لتغليف الحصباء على الساخن أي طريق مرصوفة بالحصباء تحمل اسم بيتومين (ماك آدم)*			للاستخدام في الأقطار الساخنة		

* "بيتومين ماك آدم" محضر على طريقة المهندس جون ماك آدم.

1.2- البيتومينات المميعة Cut back Bitumen

أو ما يسمى عند الأمريكيين بالبيتومينات المخففة Cut back asphalt أنظر الجدول 7.8. وهي بيتومينات منخفضة اللزوجة نسبيا. يتم الحصول عليها بخلط بيتومينات من نوع 100/80 مع مادة أخرى تسمى مخفف الدهان قليلة التطاير، وبنسب معينة، عادة البنزين، كيروسين الإنارة وزيت الغاز، مما يسمح بسهولة نقلها وإمكانية الانسكاب عند إنشاء الطرقات ولا تحتاج إلى تسخين.

وبعد عملية الإكساء تتبخر المادة الممددة ويبقى البيتومين قويا صلبا ومتماسكا وحسب ميوعة وسيولة البيتومين نحصل على الأنواع التالية من البيتومين وهي:

- بيتومين مخ 0-1.
- بيتومين مخفف 10- 15 .
- بيتومين مخفف 50- 100 .
- بيتومين مخفف 150- 250 .
- بيتومين مخفف 400- 600.
- بيتومين مخفف 800- 1400 .

الجدول 7.8 البيتومينات المميعة أو المخففة Cut back asphalt

الدرجة / الخصائص الهامة	1 - 0 مائع كثيرا	15 - 10 مائع	100- 50 نصف لزج	250 - 150 لزج	600 - 400 لزج كثيرا	1400 – 800 لزج أكثر
اللزوجة وفق طريقة BRTA في (s)						
– فتحة قطرها 4 mm عند 25°C	30 >	-	-	-	-	-
– فتحة قطرها 10 mm عند 25°C	-	10 إلى 15	50 إلى 100	150 إلى 250	400 إلى 600	-
– فتحة قطرها 10 mm عند 40°C	-	-	-	-	-	80 إلى 200
الكثافة النسبية عند 25°C	1.02 – 0.90	1.02-0.90	1.04- 0.92	1.04-0.92	1.04 – 0.92	1.04- 0.92
التقطير التجزيئي (نتائج معبرة بـ %)	9 max					
المقطر اقل من درجة 190°C		-	-	-	-	-
المقطر أقل من درجة 225°C	10 إلى 27	11 max	6 max	3 max	2 max	2 max
درجة المقطر أقل 315°C	30 إلى 45	16 إلى 28	6 إلى 20	6 إلى 15	5 إلى 12	5 إلى 11
المقطر أقل من درجة 360°C	< 47	< 32	< 25	< 20	< 15	< 13
الاختراقية عند 25°C للمتبقي من التقطير عند 60°C 1/10mm	80 إلى 250	80 إلى 250	80 إلى 250	80 إلى 200	80 إلى 200	80 إلى 200
نوع المذيب المضاف	كيروسين	كيروسين	كيروسين	كيروسين	كيروسين	كيروسين
% المتوسطة من المذيب المضاف	38	24.5	-	15	12.5	10
الإستخدام	إشراب الأرض	إشراب الأرض	الاستعمال الجزئي	تغليف الحصباء على البارد والاستعمال الجزئي	إكساء الطرقات الأقل سيرا	إكساء الطرقات الأكثر سيرا في الجو الساخن

للتطبيقات على الطرق يستعمل حاليا في الولايات المتحدة الأميركية وفي دول أخرى ثلاثة أصناف من البيتومينات المميعة حسب سرعة تجفيفها ونوعية المخفف.

بيتومينات ذات التجفيف البطئ (SC : slow curing)

بيتومينات ذات التجفيف المتوسط (MC : medium curing)

بيتومينات ذات التجفيف السريع (RC : rapid curing)

من أهم خصائص البيتومينات المميعة هي:

– اللزوجة عند درجة 25°C حسب طريقة الجمعية البريطانية لقار الطرق British Road Tar Association (BRTA) التي تستخدم ملزاج خاص بالبيتومين يدعى ملزاج القار المعياري(Standard Tar Viscosimeter (STV،

– التقطير حتى درجة حرارة 360 °C،

– الإختراقية للمتبق من التقطير أكثر من 360 °C عند الدرجة 25 °C.

2.2- البيتومينات المصهورة أو المسيلة Fluxed bitumen

وهي البيتومينات التي يستعمل فيها مذيبات بترولية أو مواد مستخرجة من كيمياء الفحم الحجري الغرض من ذلك تليين البيتومين أثناء تخزينه واستخدامه. وقد صنفت البيتومينات المصهورة حسب اللزوجة الكاذبة أو ما يسمى بشبه اللزوجة ووفق القياس NF T 65 003. وتستعمل هذه البيتومينات بشكل خاص للتغليف وللتغطية السطحية في الطرق ذات حركة السير المتوسطة.

3- البيتومينات المستحلبة

المستحلب بصفه عامة هو عبارة عن تشتت غرواني Colloidal dispersion لمادتين غير قابلة للامتزاج تتبعثر الواحدة في الأخرى. يتشكل المستحلب من طورين.

- طور مشتت (بفتح التاء) أو غير متواصل أو الطور المبعثر أي (كريات البيتومين)؛
- طور مشتت (بكسر التاء) أو متواصل أو وسط التشتيت أي (الماء).

إذن لإنشاء مستحلب ثابت يجب أن يتوفر لذلك مادتان غير قابلة للامتزاج و طاقة للتشتيت ومستحلب (بكسر اللام) أو عامل الاستحلاب. هذا الأخير وجوده ضروري حيث ينقص من التوتر البيني بين الطورين ويثبت الاستحلاب من خلال ترسيخ الكريات المبعثرة على المحيط مانعا بذلك التحامهم (أي بداية الكسر). إذن يمكن استخدام البيتومين على شكل مستحلب.

أما البيتومينات المستحلبة هي عبارة عن بيتومين في الماء على شكل تشتت غرواني وهو مزيج متكون من 50- % 70 من البيتومين المشتت و 30- % 50 ماء مع إضافة مادة ملائمة تساعد على الاستحلاب تسمى عامل الاستحلاب Emulsifying agent بنسبة لا تزيد عن % 1 وقد تكون هذه المواد المضافة حامضية أو قاعدية.

لذلك تسمى مستحلبات البيتومين هذه زيت في الماء وعلى هذا الأساس يعتبر البيتومين الطور المشتت (بفتح التاء) والماء الطور المشتت (بكسر التاء).

توجد مجموعتان من مستحلبات البيتومين:

- مستحلبات قاعدية أو أنيونية؛
- مستحلبات حامضية أو كاتيونية.

أ- المستحلبات القاعدية أو الأنيونية

سميت هكذا وفق طبيعة عامل الاستحلاب وقد يكون صابونا قلويا قاعديا مع (pH basic) من حامض دهني وتكون صيغته العامة RCOONa.

ب- المستحلبات الحامضية أو الكاتيونية

في هذا النوع عامل الاستحلاب هو صابون من ملح أميني أو أمونيوم رباعي. مثال ذلك أمين أحادي مع حامض الكلوريك يعطي ملح حسب الصيغة التالية $R - NH_3 - Cl$.

يتم انحلال الاستحلاب عند بدء التنفيذ في استعمال البيتومين وعندئذ يسترجع البيتومين كل خصائصه.

هناك طريقتان لانحلال الاستحلاب:

- الإنحلال عند تبخر الماء،
- الإنحلال كيماويا عن طريق التماس مع الدعم وحبيبات الحصا.

يمكن تصنيف المستحلبات حسب محتوى البيتومين الموجود بها واستخداماتها. منها مستحلب الاكساء أو التفريش.

ومن مميزات **البيتومينات المستحلبة** أنها تستعمل على البارد في إكساء الطرق ولا يحتاج إلى التسخين لتمييعها بحيث بعد التفريش يتبخر الماء ويبقى البيتومين قويا صلبا. وتستعمل في أي فصل من فصول السنة، أنظر الجدول 8.8.

الجدول 8.8 بعض خصائص البيتومينات المستحلبة

الصنف / الخصائص الهامة		لزج	نصف مائع	مائع
لزوجة حسب طريقة أنقلر عند درجة الحرارة	20°C	20-15	15-6	6-2
الحد الأدنى من البيتومين في	%	60	55	50

أهم الفحوص المخبرية لهذه البيتومينات هي: اللزوجة عند درجة الحرارة 20 °C حسب طريقة أنقلرEngler ومحتوى الماء. كذلك التجانس، الثبات عند التخزين، التأثرية للبرودة هي عوامل أخرى من الضروري مراقبتها.

2.6.5.8 البيتومينات للتطبيقات الصناعية

للتطبيقات الصناعية يستعمل

1- البيتومينات النقية

ويرمز لها من C1 إلى C7 حيث خصائصها موضحة في الجدول 9.8 البعض منها يوجد في فئة البيتومينات الخاصة لتبليط الطرق والتي سبق ذكرها.

2- البيتومينات المؤكسدة أو المنفوخة

البيتومينات المؤكسدة وتسمى أيضا بالبيتومينات المنفوخة (Blown Bitumens) أنظر الجدول 10.8 وهي عبارة عن بيتومينات عادية يتم أكسدتها بنفخ مناسب للهواء الساخن في ظروف خاصة من درجات الحرارة والضغط بهدف:

1- مقاومة الظروف المناخية؛

2- الحصول على نفاذية (إختراقية) واطئة أي أشد؛

3- نقطة تلين أعلى؛

4– المطيلية أو التمدد في درجة الحرارة الواطئة أي قابلية السحب في درجات الحرارة المنخفضة.

هذا النوع من البيتومين له تركيبة غروانية من نوع "جل" حيث أن قابليتها للتأثير بالحرارة ضعيفة، خاصية مطلوبة عندما يتعلق الأمر بالمجالات الصناعية وبشكل خاص المسيكية والهيدروليك.

الجدول 9.8 خصائص البيتومينات النقية الصناعية

الخصائص الهامة / الدرجة		C1 220/180	C2 100/80	C3 50/40	C4 40/30	C5 20/10	C6 100/70	C7 130/100
نقطة التلين	(°C)	43–34	51–41	60–47	62–50	68–55	100–70	130–100
الاختراقية المتوسطة	1/10mm	220–180	100–80	50–40	40–30	20–10		
الكثافة عند	25°C	1.00 إلى 1.07	1.00 إلى 1.07	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10		
فقدان الوزن عند التسخين	163°C	2 % >	2 % >	1% >	1 %>	1 %>		
النسبة المؤوية للاختراق بعد الفقد		70 % <	70 % <	% < 70	70% <	70 % <		
نقطة الوميض	(°C)	230 <	230 <	250 <	250 <	250 <		
المطيلية الأدنى عند	25°C (mm)	100 <	100 <	60 <	60 <	60 <		
قابلية الذوبان في	CS_2	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <		

وتستخدم البيتومينات المنفوخة في تطبيقات صناعية مختلفة وكثيرة، منها:

أ– أشغال الكتوم أو المسيكية أي منع تسرب المياه والرطوبة في السقوف والسطوح والسدود.

ب– حماية ووقاية أنابيب نقل البترول والغاز من التآكل والإتلاف عن طريق إكسائهم بهذه البيتومينات.

ج– وصلات لسد التشققات والإنشطارات بشكل خاص في الطرق الخرسانية.

د– عوازل الكهرباء كالكابل الكهربائي وأغلفة المكثفات والخلايا الكهربائية، والبطاريات.

هـ– كذلك يستخدم كمادة مطوعة أوملدنة Plasticizer لصناعة الإطارات المطاطية.

و– بعض أنواع الأصباغ والورنيش البيتوميني Varwish التي يدخل في تركيبها البيتومين الصلب المؤكسد مع مذيب خفيف، تستعمل بشكل أساس في حماية هياكل السفن، والمنشآت البحرية والنهرية وفي أبراج أسلاك الفولطية العالية.

هذا وتسوق البيتومينات المنفوخة في السوق بأسماء تجارية مختلفة مثل الإسم التجاري لشركة شال SHELL مثل اسم MEXPHALTE ويرمز لها بحرف D أو R متبوعة برقمين:

- **الحرف الأول** (D) يخص درجة الحرارة المتوسطة لنقطة التلين (كرة وحلقة) معبرة بـ (°C).
- الحرف**الثاني** (R) يمثل الإختراقية المتوسطة عند 25°C معبرة بـ (1/10 mm) .

كذلك يدخل البيتومين الصناعي في تركيبة قوالب الفلين ومواد أخرى لإنجاز العوازل الحرارية Heat insulator.

بالإضافة إلى استعمالات أخرى في عزل الصوت في المساكن وهياكل السيارات.

هذا، فضلا عن التطبيقات المختلفة المذكورة آنفا فإن للبيتومين الصناعي دورا كبيرا في الصناعة الكيميائية، لمنع رشح المياه وأخيرا وليس أخرا في إنتاج بعض الشحوم الصناعية. الجدول 10.8 يعطي بعض خصائص البيتومينات المنفوخة أو المؤكسدة.

الجدول 10.8 بعض خصائص البيتومينات المنفوخة أو المؤكسدة (أنواع نموذجية)

الخصائص / الدرجة		D1 30/75	D1 25/85	D1 40/85	D1 40/90	D2 15/105	D2 15/115	D3 10/135
النفاذية عند الدرجة 25°C (1/10 mm)		35-25	30-20	45-35	45-35	20-10	20-10	12-7
نقطة التلين	(°C)	80-70	90-80	90-80	95-85	110-100	120-110	140-130
المطيلية عند	25 °C	-	3 ≤	3 ≤	3 ≤	-	-	-
الذوبان في	% CS_2	99 ≤	99 ≤	99 ≤	99 ≤	99 ≤	99 ≤	99 ≤

13.6.5.8 البيتومينات الخاصة

- **البيتومينات المصبوغة** Pigment Bitumen

تتميز هذه البيتومينات بمحتوى ضعيف من الاسفلتين، وتنتج حسب إجراء خاص. تستخدم في تغليف الحصاء وإنشاء الإسفلت الملون. لها نفس المميزات التي تتمتع بها البيتومينات لرصف الطرق.

شركة شال SHELL تصنع من هذا النوع ثلاثة منتجات هي:

- سبراميكس SPRAMEX 180/220 PIG
- ميكسفالت MEXPHALTE 80/100 PIG
- ميكسفالت MEXPHALTE 100/130 PIG

2- البيتومينات الفاتحة أو ميكسفالت MEXPHALTES C

كذلك تقوم شركة شال SHELL بإنتاج ما يسمى بـ(ميكسفالت MEXPHALTES C) وهو عبارة عن طبقة ربط بيتومينية فاتحة على شكل فلم شفاف، لا يحتوي على الاسفلتين. فهو بعد إدماج له كمية قليلة من الأصباغ من (1 إلى 2 %) أقل بكثير من تلك المستعملة في البيتومينات المصبوغة يسمح بإنتاج مجموعة واسعة من الألوان لاستعمالها في اكساء الحصاء على الساخن و الإسفلت والمستحلبات.

خصائص **البيتومينات الفاتحة أو** ميكسفالت MEXPHALTES C موضحة في الجدول 11.8.

4.6.5.8 بيتومينات الاسترجاع Bitumen of Regeneration

وهي البيتومينات التي يتم فيها تجديد خصائص البيتومين الأولية حيث تتغير خصائص البيتومينات مع مرور الزمن، وبشكل خاص:

- انخفاض في الاختراقية،
- ارتفاع درجة حرارة التلين "كرة وحلقة"،
- نقص في التأثرية للحرارة.

هذا التطور في تغيير الخصائص ينتج عنه تغيير في تركيبة البيتومين، من ذلك:

• زيادة في محتوى الاسفلتين،

• انخفاض في محتوى المركبات الآروماتية.

الجدول 11.8 خصائص البيتومينات الفاتحة أو ميكسفالت C MEXPHALTES

الخصائص \ الدرجة	C30/20	C50 /40	C70 /60	C100 /80	*CP1	*CP2
النفاذية عند الدرجة عند 25° C (1/10 mm)	20 إلى 30	40 إلى 50	60 إلى 70	80 إلى 100	45 إلى 55	35 إلى 45
نقطة التلين °C	50 إلى 53	47 إلى 49	45 إلى 47	44 إلى 45	51 إلى 54	57 إلى 60
الكثافة عند 25°C	0.997-1.004	0.997-1.004	0.997-1.004	0.997-1.004		
الوزن الحجمي kg/m^3						
عند 150°C	936 إلى 946	936 إلى 946	936 إلى 946	936 إلى 946	930 إلى 940	927 إلى 937
عند 200°C	905 إلى 915	905 إلى 915	905 إلى 915	905 إلى 915	900 إلى 910	900 إلى 910
نقطة الوميض °C	250 <	250 <	250 <	250 <	250 <	250 <
درجة الحرارة النهائية لقابلية الضخ °C	105	100	100-95	95	135	140

ملاحظة: * CP1 * CP2 MEXPHALTES يستعملان لتطبيقات خاصة حيث يتمتع بضعف قابلية التأثر للحرارة.

خصائص بيتومينات الاسترجاع Bitumen of Regeneration موضحة في الجدول 12.8.

الجدول 12.8 خصائص بيتومينات الاسترجاع Bitumen of Regeneration

الخصائص \ الدرجة	MEXPHALTE		SPRAMEX			
	RJO 90	RJO 100	RJO 200	RJO 400	RJO 800	RJO 1002
النفاذية عند 25°C	100 - 80	130 - 100	220 - 180	450 - 350	[1]200 – 150	-
نقطة التلين (كرةحلقة)	51 - 41	48 - 39	43 - 34	36 - 26	27 - 22	
الكثافة عند 25°C	1.07 – 1.00	1.07 – 1.00	1.07 – 1.00	1.07 – 1.00	1.07 – 1.00	1.025 – 1.00
اللزوجة عند 100°C (cST)	-	-	-	-	-	20 - 15
درجة حرارة[2] اللزوجة 200 mm^2/s (°C)	140	130	125	120	115	55
نقطة الوميض (°C)	230 <	230 <	230 <	230 <	230 <	230 <
المطيلية عند 25°C (cm)	100 <	100 <	100 <	100 <		
الذوبان في (C_2Cl_4) (%)	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <
الفقد بالتسخين عند 163°C (5ساعات) (%)	2 >	2 >	2 >	2 >	2 >	2 >

[1] النفاذية عند 10°C.

[2] درجةالحرارة الضرورية للحصول على لزوجة قدرها 200 mm^2/s أي ما يعدل 200 cSt.

لذلك يجب إضافة ما يسمى بعامل الربط Liant التي لها قدرة الميوعة أو السيولة بحيث ترجع للبيتومين القديم خصائصه الأولية. وسمي هذا النوع بيتومين الاسترجاع ويرمز له بـ RJO، ومنها:

البيتومينات 90 , 100 , 200 RJO التي تستعمل عادة في تقنيات الاسترجاع على الساخن في مراكز الاكساء.

البيتومينات 200 , 400 , 800 , 1002 RJO فهي مخصصة في تقنيات الاسترجاع في نفس مكان العمل.

5.6.5.8 بيتومينات للتطبيقات الصناعية

وضعت شركة شال Shell قائمة لعدد من البيتومينات الخاصة أطلق عليها اسم ميكسفالت MEXPHALTE تستعمل في بعض التطبيقات الصناعية ذات الاحتياج الخصوصي، خصائصها موضحة في الجدول 13.8 وهي كالتالي:

1- MEXPHALTE 25/35 و40/50 MEXPHALTE يستعملان في صناعة الإسفلت. يتمتعان بصفة الحموضة مما يجعلهما سهل الاستعمال عند التطبيق.

2- MEXPHALTE 100/130 حيث أن الحموضة لا وجود لها فإن هذا البيتومين يستخدم لصناعة المستحلبات الأنيونية الصناعية.

3- MEXPHALTE H 80/90 و MEXPHALTE H 120/130 يتمتعان بصلابة كبيرة، بدليل وجود حرف (H أي Hard)، وبنقطة تلين عالية.لذلك فهما يستعملان لصياغة بعض أنواع من الإسفلت من أجل تصلبهم، وكذلك في صناعة الطلاء والبرنبيق البيتوميني.

4 - MEXPHALTE 80/100 Y بيتومين خاص للإشراب الأولى للباد Felt لتمليسه مع البيتومين المنفوخ لصناعة اللباد البيتوميني.

5- MEXPHALTE 100/130 PX بيتومين مخصص لصناعة مزيج من البيتومين وبوليمير نوع (SBS كوبوليمير ستيران وبوتاديين) يستخدم لإنشاء غطاء المسيكية أي طبقة رقيقة من هذا الخليط لمنع التسرب.

6 - MEXPHALTE 90/3 يستخدم هذا البيتومين أساسا على شكل مستحلبات لغطاء لوحات العزل مما يحسن الخصائص الميكانيكية والعزل الصوتي.

7 – MEXPHALTE 85/2 تم إنشاء هذا من البيتومين من طرف شركة شال خصوصا لتجميع حبيبات الفحم على شكل بيضي. يستخدم لتكديس المنتجات الثانوية والنفايات.

8- البيتومينات المعدلة أو الكاريفلت CARIPHALTE

أطلق على هذا النوع من البيتومينات اسم كاريفلت CARIPHALTE وهي مجموعة من البيتومينات معدلة عن طريق ضم مواد إيلاستومر Elastomer لدينة حرارية مختارة. وهو اسم عام للبوليمرات العالية الشبيهة بالمطاط.

خصائصها الأصلية، هي:

- اللدانة وقابلية المرونة على البارد،
- مقاومة الانسياب.

تستخدم هذه البيتومينات لإنشاء الخرسانية الإسفلتية لتطبيقها على الطرق ذات السير الصعب.

الجدول 13.8 خصائص بعض البيتومينات في التطبيقات الصناعية الخاصة

الدرجة / الخصائص	MEXPHALTE								
	35 /25	50 /40	130 /100	90 /80H	130/120H	Y100 /80	130/100 PX	3 /90	2 /85
النفاذية عند 25°C (1/10mm)	35 - 25	50 -35	130-100	12 - 6	6 -2	100 - 80	130-100	6-2	8-2
نقطة التلين كرة وحلقة في (°C)	61 - 53	56 -50	47 - 38	90 - 80	130 -120	51- 41	47 -38	95-85	80-88
الكثافة عند 25°C	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10		
نقطة الوميض في (°C)	250 <	250 <	250 <	300 <	300 <	230 <	230 <	250 <	> 250
الـــذوبان في (C_2Cl_4) (%)	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	> 99.5
درجة الحرارة النهائية لقابلية الضخ (°C)	135	125	120	160	215	120	120	165	155

6.8 الشموع البرافينية المختلفة Paraffin

البرافينات أو (الشمع) يقصد بها هيدركربونات ذات وزن عال تستخلص من البترول أثناء عمليات التكرير تستخدم في جملة من الصناعات المختلفة. وهي عبارة عن خليط من الهيدروكربونات البرافينية الثقيلة تظهر على شكل مواد صلبة عند درجة الحرارة العادية وذات لون أبيض، ويطلق علي الشمع المعدني اسم أوزوكيريت Ozokerite.

وتعتبر كناتج ثانوي يجب إزالتها من زيوت التزييت في وحدة تسمى وحدة إزالة الشمع (Deparaffinage)، إذ نحصل في أول الأمر على ما يسمى بالشمع الخام أي فضالة برافينية. وقد تكون هذه الفضالة ما يسمى بالقاتش Gatsch إذا كانت مستخرجة من مستقطرات زيت أساس خفيفة، وهي تحوي على كمية كبيرة من الزيت تصل إلى 30 %. أما إذا كانت هذه الفضالة مصدرها قطفات زيت أساس متوسطة أو ثقيلة ذات لزوجة كبيرة مثل البراي ستوك Bright stock فإنها تسمى شمع البترولاتوم Petrolatum wax.

وانطلاقا من هذا وبعد عملية إزالة الزيت من القاتش Gatsch، فإننا نحصل على شمع وزنه الجزيئي يتراوح ما بين 320 و 400، عديم اللون في الطور السائل، أبيض نصف شفاف عند تصلبه يسمى بالشمع البرافيني Paraffin wax.

الشمع البرافيني Paraffin wax هو عديم الطعم والرائحة، زلق عند لمسه، يتمتع بنقاوة ويتميز بنقطة الانصهار تتراوح بين 30-70 °C يحتوى على زيت لا يتعدى 0.5 % وتبلوره يكون على شكل صفيحات رقيقة أو إبر.

الهيدروكربونات التي يتكوَن منها، هي ألكانات عادية ممزوجة بنسب قليلة من إيزو ألكانات والألكانات الحلقية و كذلك من الهيدروكربونات الآروماتية على شكل آثار.

أما إذا كان مصدر هذه الفضالة شمع البترولاتوم Petrolatum wax، فإنه يمكن إنتاج ما يسمى بالشمع الأصفر Wax أو

الشمع دقيق التبلور Microcristalline wax، درجة ذوبانه عالية حيث لا ترى بلوراته بالعين المجردة.

يتشكل هذا الشمع من هيدروكربونات ذات وزن جزيئي بين 500 إلى 800 وحتى 1200 أساسها ألكانات عادية، إيزو ألكانات، سيكلو ألكانات والهيدروكربونات الأروماتية ذات السلاسل الجانبية الطويلة وقد تكون متفرعة بنسب متغيرة. ويتميز هذا النوع من الشمع بلون أصفر أو يميل إلى البني درجة حرارة الانصهار من 85 °C - 60 ويحتوي على زيت أقل من 3 % .

هذا وتسلَم المواد الشمعية بعد إجراء عمليات التنقية اللازمة إما على شكل سائل لشحنها في شاحنات صهريجيه وإما تجهز في ببراميل سعتها 200 كم أو على شكل قوالب بصناديق كرتونية ذات وزن معين لحملها في عربات شحن.

استعمالات المواد الشمعية

لقد لقيت هذه المواد الشمعية رواجا كبيرا بعدما كانت في السابق تعتبر مواد ثانوية، فقد وجدت استعمالات متعددة وفي صناعات مختلفة. وأول ما يذكر في هذا المجال هو الاستعمال التقليدي للشمع في الإنارة. كذلك يستعمل الشمع في صناعة الورق كعامل للإشراب لمنع تسرب الرطوبة عند تغليف المواد الغذائية حيث تضمن السد المحكم، وفي صناعة عوازل الكبلات الكهربائية و طلي عود الثقاب أي عود الكبريت وذلك لمنع إطفاء الشعلة. كما يستعمل كمادة أولية في صناعة مواد صيدلانية مختلفة أو مواد الزينة مثل مسحوقات التجميل.

للإشارة فإن الاستخدام المعمم للمواد الشمعية لغرض حماية المواد الغذائية والاستعمالات المتعددة في مستحضرات التجميل وخلطه مع بعض الأدوية (كإدخاله في المعدة) يتطلب تنقية عالية ودقيقة وفق المواصفات العالمية. كذلك يستخدم الشمع في إنتاج أحماض دهنية وفي صناعات كيماوية مختلفة.

7.8 المنتجات البترولية الخاصة

2.7.8 المستخلصات الأروماتية Aromatic extracts

المستخلصات الأروماتية هي عبارة عن مركبات ثقيلة سوداء اللون تتكون من عدة حلقات أروماتية مكثفة وأخرى تضم ذرات النيتروجين أو الكبريت وهي نتاج إحدى مراحل عملية تنقية زيوت التزييت بهدف رفع قرينة اللزوجة أولا وتحسين عملية التزييت ثانيا التي سبق وإن تعرضنا لها وهي عملية استخلاص الهيدروكربونات الآروماتية بالمذيبات الانتقائية حيث أن هذه المركبات غير مرغوب فيها وهي مواد غير ثابتة، أنظر الشكل 1.8.

وبما أنهم يتميزون بسمة العطرية العالية فلهم قدرة إذابة كبيرة لذا فهم يستعملون في التحاليل عند فصل المجموعات.

تستخدم المستخلصات الأروماتية في صناعة الأصباغ وأحبار المطابع وفي صناعة المطاط كعامل للتليين وكذلك صناعة اللدائن أي مواد بلاسيكية وأخيرا وليس آخرا مواد أولية لإنتاج أسود الكربون.

3.7.8 الكوك البترولي

يحصل على الكوك البترولي كمنتج ثانوي أثناء ما يسمى بعملية التفحيم أوالتكويك Coking لمنتجات سوداء ثقيلة كالأسفلت الرخو (قطران) ومتبقيات التكسير، والبيروليز. والحقيقة أن عملية التكويك هذه تستخدم أساساً لتثمين وتقويم

المتبقيات، ومن خلالها رفع الإنتاج من المستقطرات الخفيفة والمتوسطة كالغازات والبنزين وزيت الغاز. وتوجد وحدات قليلة للتفحيم في العالم وأغلبها تقع في الولايات المتحدة الأمريكية.

توجد طريقتان لعملية التكويك:

• طريقة التكويك المؤجل Delayed coking الذي يعتبر إجراء نصف متواصل Semi continuous طور في أواخر الثلاثينات. درجة حرارة التفاعل حوالي 450 – 500 °C وضغط لا يتعدى 4 atm.

• طريقة التكويك الانسيابي أو السائلي Fluid coking والذي تم تطويره في سنة 1953، ويجري في ظروف درجة حرارة 500 – 550 °C وفي ضغط تقريبا يساوي الضغط الجوي.

وتختلف جودة الكوك تبعا لنوعية المادة المغذية والتكنولوجيا المستخدمة وظروف التشغيل وطرق استعمالاته.

ويعتبر الفحم البترولي أحسن وقود مناسب للأفران الصغيرة ومكائن الطوب بدل المنتجات البترولية الأخرى المعروفة. وللكوك البترولي استخدامات أخرى وخاصة الكوك المتكلس Calcified coke الذي ينتج منه الإلكترودات المستعملة في صناعة الألومنيوم. كذلك يستعمل الكوك في صناعة الغرافيت والأصباغ ..الخ

وأهم خصائص هذا المنتج هو أن لا تزيد نسبة الكبريت الكلي على 1 %، والمواد المتطايرة 7 %، كما يجب أن يتمتع بمقاومة ميكانيكية عالية للبلى.

4.7.8 أسود الكربون (السناج) Carbon black

عبارة عن مسحوق خفيف ذي لون أسود وقطر حبيباته 300 – 400 °A أي (0.00003 – 0.00004 مم) ويتم الحصول عليه عن طريق الاحتراق غير التام أو الانحلال الحراري للغازات الطبيعية أو المواد الهيدروكربونية السائلة. وهو من ناحية تركيبه الكيميائي عبارة عن كربون غير متبلور، وتبعا لطريقة إنتاجه وجودته ينقسم أسود الكربون إلى نوعين:

• كربون القناة Channel black ويجرى تصنيعه من الاحتراق غير الكامل للغازات الطبيعية بلهب يصطدم بقنوات من الحديد مبردة ومتحركة، فتنخفض درجة الحرارة بشكل سريع من 1200 °C إلى 500 °C فيترسب الكربون.

• كربون الفرن Furnace black وينتج من الغازات الطبيعية أو من متبقيات تحتوي على نسبة عالية من العطريات وذلك بالاحتراق الجزيئي بالأوكسجين.

يستخدم أسود الكربون على نطاق واسع في صناعة المطاط لإطارات السيارات حيث يمزج بالمطاط بنسبة 50 % لجعل الإطار صلبا ومتماسكا من جهة، ومقاوما لحرارة الاحتكاك من جهة أخرى. كما يستخدم كمادة حشو في صناعة البويات وكصبغ في إنتاج الحبر. وأهم الشروط المطلوبة في أسود الكربون هي التشتت ، قدرة التلون، القدرة الإمتزازية Adsorption capacity، خلوه من الشوائب الغريبة وسلوكه في المخاليط المطاطية.

الفصل التاسع

الإضافات للوقود وزيوت التزييت

مما لاشك فيه أن منتجات التكرير التي يتم الحصول عليها في المصافي لا تستجيب على الفور لكل الشروط والمواصفات المطلوبة، وبالتالي فهي لا تفي بالغرض المنشود عند استخدامها. وبناء على هذا فإن رجال المصافي يقومون في أغلب الأحيان بتصحيح خلل أو عطل أو تحسين خاصية ما، بإضافة كمية قليلة من الإضافات الكيماوية بدل القيام بإعادة تنظيم أو صياغة إجراء تقني ما، وهذا يتطلب جهود أخرى وأموال طائلة.

وانطلاقا من هذا فإن كلمة إضافة تطلق على مادة أو مواد أو خليط من مواد كيماوية تضاف إلى المنتج البترولي قادرة على تصحيح أو تحسين بشكل ملموس خاصية ما دون المساس ببقية الخواص.

لقد أصبحت عملية تطوير المواد المضافة من القطاعات المهمة في الصناعات النفطية التي تجري فيها البحوث بكثرة، وتكسب من خلالها الشركات الكبرى عائدات طائلة.

يوجد عدد هائل من المواد المضافة ولا يمكننا في هذا المجال سرد كل المركبات التي تم تحضيرها إلى يومنا هذا، وإنما سنقتصر فقط على ذكر نوع من هذه الإضافات والأهداف المنشودة من استخدامها.

يمكن تصنيف هذه الإضافات إلى قسمين رئيسيين:

أ- إضافات لمختلف أنواع الوقود: البنزين، زيت الغاز،

ب- إضافات لزيوت التزييت.

1.9 إضافات لوقود البنزين (15)

مما لاشك فيه أن هناك ربط عضوي بين المحرك ونوعية الوقود المستعمل فيه، وكلما ظهرت الحاجة إلى تحسين أداء المحرك، كلما زادت متطلبات النوعية وتحديد المواصفات القياسية لأنواع الوقود.

1.1.9 إضافات لتحسين العدد الأوكتاني أو مواد مانعة للدق Antiknock additives

لقد شكل وجود إضافات ألكيلات الرصاص بنوعيها المعروفين رابع إيثيل الرصاص Tetra Ethyl Lead ورابع ميثيل الرصاص Tetra Methyl Lead والتي بدء في تجارتها سنة 1922، منعطفا أساسيا في أداء محركات الاحتراق الداخلي البنزين، إذ هي ترفع العدد الأوكتاني بنقاط محدودة، للحد من عملية الخبط، وبالتالي تحسن مردودية المحرك. (أنظر في الفصل الخامس العدد الأوكتاني لوقود السيارات). إلا أن هذه المواد خلقت من ناحية أخرى مشكلة خطيرة لم تكن في الحسبان، وهي مشكلة تلوث البيئة الناشئة من السموم التي تنفثها غازات العادم في الهواء الجوي. وزادت هذه المشكلة تعقيدا مع النمو الهائل في عدد السيارات الموجودة في الشوارع والطرق السريعة، وخاصة في الدول الصناعية.

والحقيقة أن كل خلل لشوط السحب Admission System في المحرك قد يحدث تغييرا في غزارة الخليط وبالتالي سيترجم هذا بتعديل في الاستهلاك من جهة، وفي طبيعة وكمية المواد السامة المنفوثة وهي أوكسيد الكربون CO وأكاسيد الأزوت NO_x والهيدروكربونات HC غير المحترقة من جهة أخرى.

وقد ثبت أن كلا من صناعة السيارات وصناعة تكرير النفط لم تكونا قادرتين على معالجة مشكلة التلوث بشكل منفرد.

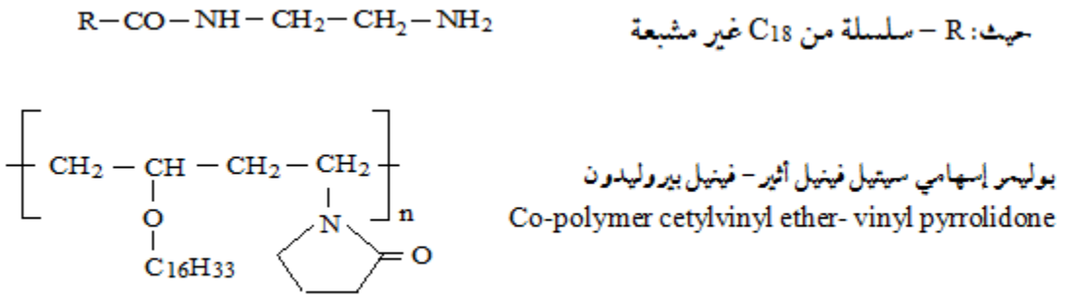
وفعلا تم التنسيق بينهما وبدأت معالجة أزمة التلوث بضبط أداء المحرك ومعايرة أجهزته المختلفة للحد من كميات الغازات المسمومة المنفوثة من العادم. ومن جهة أخرى حاول مهندسو مصافي التكرير إيجاد وسائل وإجراءات جديدة لتأمين الوقود المناسب مع أحكام السيطرة على تركيب الغازات المنطلقة في الجو.

ومع ذلك وبالرغم من كل هذه المجهودات الجبارة والبحوث المكثفة التي تم إجراؤها، فإن عملية إضافات الرصاص كانت شيئا لابد منه أو بعبارة أخرى (شرا لابد منه) كما يسميها البعض، وبقيت منذ زمن طويل السبيل الوحيد لملء الفرق الموجود بين العدد الأوكتاني المباشر المحصل عليه من عمليات التكرير أي الخالي من الرصاص والعدد الأوكتاني المطلوب حسب المواصفات القياسية. ولم يتخذ من إجراء حاسم بشأنه باستثناء التوصيات الناصحة بضرورة التقليل من كميته (أنظر دور الإضافات - ألكيلات الرصاص- في تحسين العدد الأوكتاني تاريخيا).

2.1.9 إضافات مانع تراكم الكهربائية الساكنة أو المستقرة Antistatic additives

تحتوي الهيدروكربونات عادة على توصيلية كهربائية ضعيفة جدا، والتعامل مع المنتجات النفطية قد يحدث شحنات كهربائية التي تظهر من الاحتكاك بجدران الأنابيب أو عند خلط المنتجات، وفي ظروف معينة تستطيع هذه الشحنات أن تكون مصدرا لانفجارات وحرائق.

يوجد عدد كبير من المركبات التي تسمح بزيادة التوصيلية الكهربائية للهيدروكربونات ومن بينها الأملاح العضوية مثل أملاح الأمينات العضوية، الأملاح المعدنية للحوامض الكربوكسيلية بالإضافة إلى مشتقات أمينية والتي تحتوي على خصائص المؤثرات على التوتر السطحي التنظيفي. الشكل 1.9 يبين بعض إضافات مانع تراكم الكهربائية الساكنة لوقود البنزين.



الشكل 1.9 أمثلة بعض إضافات مانع تراكم الكهربائية الساكنة

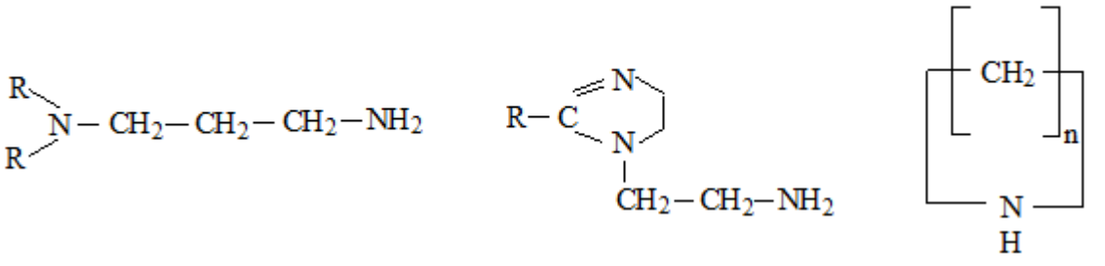
3.1.9 إضافات بيوسيد[1] لمنع نمو البكتيريا Biocide additives

يعرف عن مشتقات الرصاص العضوية أنها بالإضافة إلى خواصها ضد الدق أو الفرقعة تتمتع بخصائص مبيدات الجراثيم (مبيد بكتيري) وقد ثبت أن وقود البنزين المضاف إليه مادة الرصاص يمنع نمو البكتيريا أثناء التخزين عند تلامسها مع الماء. وكما سبق ذكره، ينتج حاليا وقود بنزين خالي من الرصاص لذلك خوفا من تكوين البكتيريا أو نموها وجب إدماج ما يسمى بمادة البيوسيد. وتصنع هذه المادة من عائلة الإيمين الحلقي كالبيبريدين والبيروليدين....إلخ، وعائلة ألكيل بروبيلان ثنائي أمين و المعروف بإميدازولين. الشكل رقم 2.9 يبين أمثلة بيوسيد المستعملة كإضافات لوقود البنزين.

[1] البيوسيد : المادة التي تحطم الحيوي الدقيق المجهري.

4.1.9 إضافات منظفة Detergent additives

تتعرض أنابيب التغذية للمحرك إلى الانغلاق والانسداد في الجو الرطب والبارد نتيجة تشكل جليد بسبب تكثيف وتبلور الماء عند تبخر الوقود. وتتشكل بلورات الجليد على جدران الأسطوانة والمكبس وقد تؤدي هذه الظاهرة إلى صعوبة بدء تشغيل المحرك أو التوقف الحتمي. ومن ناحية أخرى فقد تتشكل على سطح المكبس وجدران الأسطوانة مركبات ومخلفات نتيجة الاحتراق غير الكامل فتتحول إلى ترسبات عضوية صلبة (70).



N- ألكيل بروبان ثنائي أمين
N-alkylpropanediamine

إميدازولين
Imida zolines

الإيمينات حلقية
Imines cycliques

الشكل 2.9 أمثلة بيوسيد المستعملة كإضافات لوقود البنزين

وللتخلص من كل هذا فقد طورت إضافات قادرة في نفس الوقت على تنظيف السطوح من كل هذه المواد، تسمى بخافضات التوتر السطحي Surfactants ولها تأثير مزدوج.

- من ناحية، إذا كان التعامل مع دوائر المحرك وآلاته، جديدة ونظيفة، فإن أول وظيفة تقوم بها هذه المواد هي عملية تفريش طبقة عضوية على جدران الآلات والأقسام المعدنية تمنع من خلالها التصاق بلورات الجليد والترسبات الفحمية على الجدران وأنابيب التغذية وغيرها.

- ومن ناحية ثانية، فهي تعمل على ذوبان هذه الترسبات إذا كانت الآلات ودوائر المحرك ملوثة بسبب العجز وطول مدة التشغيل.

لهذه الأسباب يجب على هذه الإضافات أن تتمتع بنشاط سطحي كبير وقادرة على تنظيف الأجزاء الساخنة بدءا من دائرة السحب إلى مقعد الصمام.

يوجد لهذا النوع من الإضافات المنظفة ثلاث مجموعات كيماوية من خافضات التوتر السطحي ثبتت فاعلتها على دوائر السحب.

المجموعة الأولى تتمثل في أميدات الأحماض الدهنية Fatty acid amide مثل أميدات ثاني أمين البروبيلين Amides propylene diamine التي تظهر في الشكل 3.9 (أ).

(أ)

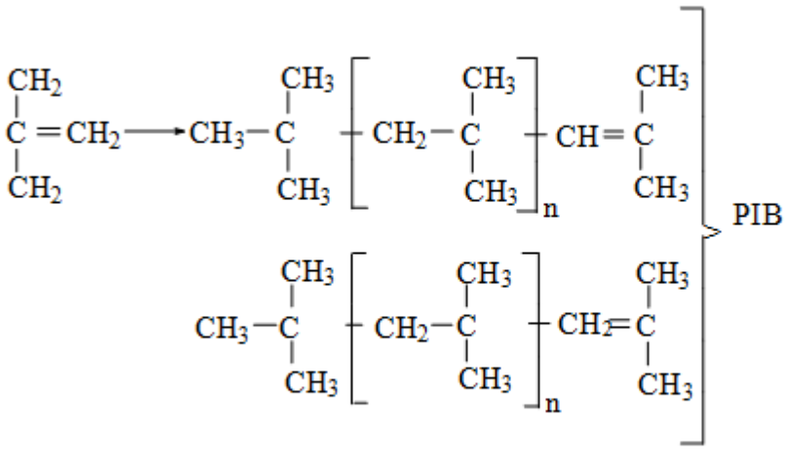
$$C_{17}H_{33} - CO - NH - (CH_2)_3 - NH_2$$

$$C_{17}H_{33} - CO - NH - (CH_2)_3 - NH - CO - C_{17}H_{33}$$

الشكل 3.9 (أ)إضافات منظفة أميدات ثاني أمين البروبيلين

المجموعة الثانية عبارة عن مركبات تشكلت من مشتقات بولمير إزوبوتين PIB ذات الكتلة الجزيئية من 600 إلى 2000 المحصل عليه عن طريق البلمرة الكاتيونية Cationic polymerization لإزوبوتين (الشكل4.9 بـ1) أيونات ذات الشحنة الموجبة والتي قد تكون أيضا مواد أولية لصنع الإضافات المنظفة.

بـ1 . مشتقات بولي إيزوبوتيلين سوكسونيد الأندريدي (لا مائي)



الشكل 4.9 (بـ1)البلمرة الكاتيونية Cationic polymerization.

وحتى تصبح هذه المركبات أكثر فاعلية مع الجزء الهيدروفيلي أي الجزء المحب للماء فهي تتفاعل مع الماليك الأندريدي أي ماليك بلا ماء إما:

- عن طريق تنشيط حراري للتفاعل التركيبي (الشكل 5.9 بـ 1.2).
- أو بواسطة البولي إيزوبوتين المكلور (الشكل 5.9 ب 2.2) لتكون ما يسمى بمركبات السكسنيد الأحادية أو الثنائية أي بولي إزوبوتيلين سكسينيك الأندريدي. للإشارة فإن السكسنيد الأحادية تستعمل كإضافات للبنزين المختلفة، أما السكسنيد الثنائية فهي إضافات مبعثرة تستخدم في زيوت التزييت.

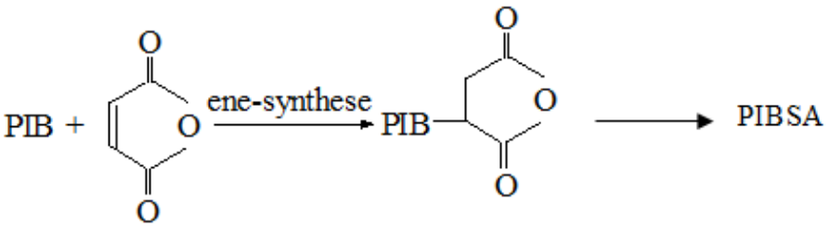
المجموعة الثالثة وتعتبر أقل انتشارا وهي مركبات مشتقة من ألكيلات الفينول مثل بولي بروبيل فينول Polypropylphenol المحصل عليها عن طريق تفاعل مانيخ .

2.9 الإضافات لوقود زيت الغاز (الغاز أويل) (15)

نفس الشيء الذي قيل بالنسبة لوقود البنزين يقال أيضا في وقود زيت الغاز، هذا الأخير لـه إضـافات تتـدخل في عمليـة الاحتراق. وهي مواد محسنة للعدد السيتاني وتشمل أيضا مواد منظفة لدائرة الحقن، ومركبات لتحسين الجريان عند درجـات الحرارة المنخفضة وأخيرا مواد لخفض الانبعاثات الدقيقة من غاز العادم.

بـ 2. تفاعل الأنهدريد الماليك يتم إما :

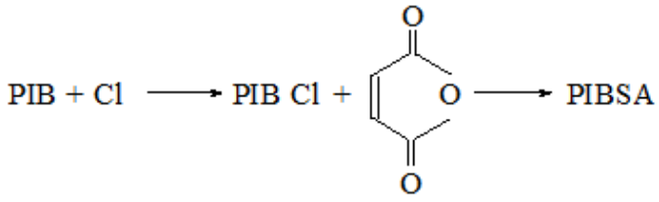
بـ 1.2. بواسطة التنشيط الحراري لتفاعل التركيب الاصطناعي



أنهدريد بولي إزوبوتيلين سكسينيك

Polyisobutenylsuccinique anhydride PIBSA

بـ 2.2. أو بواسطة البولي إيزوبوتين المكلور



الشكل 5.9 (بـ 2)تفاعل مشتقات بوليمير إزوبوتين PIB مع الماليك الأندريدي

1.2.9 إضافات لتحسين العدد السيتاني لزيت الغاز

يعتبر زيت الغاز المنتج من وحدات التكرير مباشرة وقودا ذات جودة عالية لاحتوائـه علـى نسـبة عاليـة مـن البرافينـات ويكون عدده السيتاني بحدود 50 - 55، أما زيت الغاز الآتي من وحدات التكسير فقد يكون العدد السـيتاني منخفضـا 32 - 35، إذ يحتوي على نسبة عالية من العطريات و النافتينات. ولتحسين العدد السيتاني لهـذه الأنـواع مـن زيـت الغـاز يضـاف إليها مواد كيميائية. المركب الوحيد المستعمل حاليا هو نترات الإيثيل-2- هكسيل.

2.2.9 إضافات منظفة

تعمل الإضافات المنظفة على بقاء الحاقن نظيفا حتى تضمن التوزيـع الأحسـن أي التذريـة لزيـت الغـاز في الأسـطوانة. المركبات المكونة لهذه المنظفات لا تختلف عن المركبات المضافة لوقود البنزين فهي من عائلة السكسنيدات، كـذلك بالإضـافة إلى دورها في تحسين عملية التذرية فهي تلعب دورا مهما في خفض الانبعاثات الشكل5.9 (بـ 2).

3.2.9 إضافات مخفضة الدخان وأسود الكربون وتحسين عملية الاحتراق

لهذه المواد دوران، الأول تحسين عملية الاحتراق في المحرك، والثاني تخفيض الـدخان وأسـود الكربـون أو السـناج النـاتج عن عملية الاحتراق. فقد لوحظ أن إدماج مركبات معدنية عضوية كأملاح البـاريوم أو الحديـد في زيـت الغـاز تـؤثر تـأثيرا

مباشرا في عملية الاحتراق وخفض الدخان إلا أنها تحدث ترسبات قد تضر بالمحرك، نظرا لاستخدامها بكميات معتبرة (0.6 – 0.8 % وزنا) حتى تكون ذات فعالية.

4.2.9 إضافات لتحسين الجريان عند انخفاض درجات الحرارة لزيت الغاز

المعروف عن زيت الغاز الآتي من التقطير المباشر أنه يحتوي على نسبة كبيرة من البرافينات الثقيلة أي عدد الكربون قد يفوق C_{24}. طبيعة هذه البرافينات وتكدسها في زيت الغاز تؤثر تأثيرا مباشرا على سلوك الوقود من ناحية قدرته على

الجريان والسيلان و الضخ والترشيح عند درجات الحرارة المنخفضة (71). هذه العوامل المذكورة تتمثل في ثلاث نقاط حرارية وهي نقطة الضباب والتي يعبر عنها بدرجة الحرارة التي يبدأ عندها ظهور التعكر أي تشكيل بلورات البرافين، ونقطة انسداد المرشح CFPP والتي تمثل درجة الحرارة الدنيا التي يتوقف فيها جريان زيت الوقود عبر جهاز الترشيح، وأخيرا نقطة الانصباب والمتمثلة في أدنى درجة يفقد فيها زيت الوقود قدرته على الانسكاب بتأثير وزنه في أنبوب قياسي. ولتحسين الجريان عند هذه النقاط تم إنتاج ثلاثة أنواع من المحسنات.

بالنسبة لنقطة الضباب فقد وجد أن بعض البوليميرات ذات الفروع البرافينية يمكن أن تسحب معها نظيراتها من البرافينات الفرعية الموجودة في زيت الوقود وإبقائها في المحلول وبذلك يمكن خفض نقطة الضباب من 3 إلى 4 °C.

أما المحسنات لنقطة انسداد المرشح فقد تبين أن البوليميرات المساعدة (الإسهامية) الأوليفينية وأستيرات الفينيل إيثيلين خلاّت الفينيل Ethylene vinyl acetate تمنع من نمو وتطوير البلورات البرافينية وتغير في شكلها الأول بحيث تستطيع النفاذ خلال المرشح.

أما بالنسبة لإضافات نقطة الانصباب فهي تتمثل أيضا في البوليميرات الإسهامية مع أجزاء من أستيرات الفينيل وأكريلات الألكيل، تعمل على تغيير حجم البلورات من ناحية، ومن ناحية أخرى فهي تنقص من قوة التماسك بين البلورات مما يسمح لها بالجريان عند درجات الحرارة المنخفضة.

ورغم هذه المحسنات الموجودة والمستعملة حاليا، فإن الأبحاث جارية لإيجاد وقود سواء كان لمحرك البنزين أو لمحرك الديزل ذات تركيبة نوعية وفق المواصفات العالمية، يسمح للمحرك العمل بانتظام وبأداء جيد ومع المحافظة على البيئة سواء عن طريق إجراءات تكنولوجية متطورة أو إنتاج إضافات جديدة وبكلفة أقل ما يمكن.

3.9 إضافات زيوت التزييت Lubricant Additives

عمل المحرك وأداؤه الجيد مرهون بنوعية زيوت التزييت المستعملة والمدة الزمنية التي تستخدم فيها. فظروف التشغيل القاسية بدءا من درجات الحرارة المنخفضة إلى درجات الحرارة العالية والضغوط المرتفعة، زد على ذلك رغبة وإلحاح مستعملي المحركات على التباعد الواسع لتفريغ الزيوت العاجزة وتبديلها بالجديد، جعلت الشروط والمواصفات المطلوبة تزداد بشدة يوما بعد يوم. لذلك فإن على زيوت التزييت أن تتميز بلزوجة تحت درجات الحرارة المنخفظة وذلك لضمان سهولة بدء التشغيل في أية درجة حرارة بيئية. وانطلاقا من هذا فإن زيوت التزييت الحالية بالرغم من أنها أنجزت بتقنيات عالية فإنه يضاف إليها من 15 إلي 20 % من مواد محسنة مناسبة تساعدها على رفع كفاءتها لمواجهة الظروف القاسية

وتكون مطابقة للمواصفات التسويقية والشهادات المعتمدة دوليا ويمكن تصنيف المواد المضافة إلى زيوت التزييت إلى ثلاث فئات كبيرة حسب طريقة عملها:

الفئة الأولى ينحصر دورها فيزيائيا إذ تتدخل فيما يسمى بمبحث الانسياب أي الجريان Rheology عند درجات الحرارة المنخفضة والعالية والذي يشمل نقطة الانصباب و اللزوجة.

ملاحظة: Rheology وتعني مبحث الانسياب أي المرونة واللزوجة واللدانة.

الفئة الثانية يكون نشاطها أساسا على مستوى سطح التماس كأن تعمل على تخفيض نقطة الانصباب ورفع اللزوجة.

الفئة الثالثة تتدخل في الزيوت عن طريق إجراء ذي طابع كيماوي كإضافات مانعة الأكسدة ومانعة التآكل.

1.3.9 إضافات تغيير خصائص الانسياب للزيت

ويدخل ضمن هذه المنتجات مواد محسنة لمعامل اللزوجة وأخرى لخفض نقطة الانصباب وهي كالتالي.

أ- إضافات تحسين معامل اللزوجة

إن التباعد المرغوب من طرف مستعملي السيارات في تفريغ الزيوت المستعملة يستوجب على هذه الأخيرة العمل لمدة أطول عند درجات الحرارة المنخفضة مثلما هو الحال عند درجات الحرارة العالية وفي مجال واسع جدا من درجات الحرارة، بدءا من (40 °C- ÷ 60 °C - إلى أكثر من 200 ÷ 250 °C) مع الحفاظ على وظائفها المختلفة كلية.

وبالفعل فإن على زيوت التزييت أن تتميز بلزوجتين، واحدة تقاس عند درجة حرارة واطئة وذلك لضمان بدء تشغيل المحرك وخاصة في المحيط البارد، والأخرى عند درجات الحرارة العالية عندما يبلغ المحرك درجات الحرارة اللازمة للعمل بكفاءة عالية.

يجب التذكير في هذا الصدد أن من متطلبات زيوت التزييت التمتع بلزوجة لا تتغير بتغير درجات الحرارة أو على الأقل تتغير بأقصر قدر ممكن، وأن أي زيت ذو معامل لزوجة عال يشير إلى التغير الطفيف للزوجة بين درجات الحرارة المنخفضة والعالية.

عادة كل الزيوت المنتجة عن طريق السلسلة الكلاسيكية لإنتاج الزيوت ورغم استعمال كل الوسائل الحديثة لها معامل لزوجة (VI) قريب من 100. بعض المعالجات بالهدرجة توصل معامل اللزوجة إلى 130 وحتى 150، إلا أن أغلب زيوت التزييت المحصل عليها لا يتعدى معامل لزوجتها 100.

إذن أول وظيفة تقوم بها محسنات معامل اللزوجة هي من ناحية، التقليل من الفارق في قيم اللزوجة نتيجة التغيير في درجة الحرارة، حيث يرتفع معامل اللزوجة، وفي هذه الحالة يجب استعمال هذه المواد بحيث لا ترفع من لزوجة الزيت عند انخفاض درجات الحرارة إلا قليلا، وتقاوم في وقت واحد انخفاض اللزوجة عند ارتفاع درجات الحرارة، وبهذه الطريقة نحصل على زيوت، معامل لزوجتها عال ويطلق علي هذه الزيوت زيوت متعددة الدرجة (Multigrade Oils).

ومن ناحية أخرى تسهل هذه المضافات على جريان الزيوت وذلك برفع اللزوجة قليلا عند درجات الحرارة المنخفضة.

المواد المضافة لتحسين معامل اللزوجة هي من نوع البوليميرات البرافينية ذات الجزيئات الضخمة حيث السلسلة الأساسية لينة، وقد حاول بعض الباحثين دراسة آلية وميكانيزمات تأثير هذه المحسنات في الزيت، ورأوا أن السبب في تغيير اللزوجة عند إضافة هذه البوليميرات، يرجع إلى تغيير الحالة الفيزيائية لهذه المواد عند انحلالها في زيوت التزييت، إذ أن البوليمير يأخذ شكل كبة غزل عند انحلاله في الزيت الرديء بسبب التفاعل القوي الموجود بين العناصر المكونة لسلسلة

البوليمير. وفي نفس الوقت تحيط بالكبة الكروية الجزيئات الضخمة المكونة للزيوت مشكلة بذلك أحجاما صغيرة، وفي هذه الحالة يكون تأثير البوليمير على اللزوجة في الزيت الرديء ضعيفا.

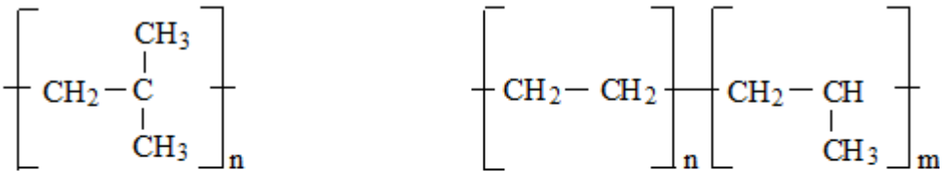
والحقيقة أن زيت التزييت عند درجات الحرارة المنخفضة يعتبر من المذيبات السيئة لسلسلة البوليميرات. وعند ارتفاع درجة الحرارة يضعف التفاعل بين سلاسل البوليميرات وعندئذ تكبر الكبات وتحتل أحجاما كبيرة وبالتالي فإن انخفاض لزوجة الزيت عند ارتفاع درجة الحرارة يعوضه انتشار السلسلة البوليميرية.

وانطلاقا من هذا ينقص الفرق بين اللزوجة عند درجة الحرارة المنخفضة ودرجة الحرارة المرتفعة وكلما زاد هذا الفرق في النقصان ازدادت فعالية محسن اللزوجة ويرتفع معامل اللزوجة.

إلا أنه نتج عن استعمال هذه المواد المضافة مشكلا يكمن في تأثير هذه الأخيرة على المحرك ذاته، وقد يؤدي ذلك إلى إتلافه وخاصة عند استخدام بوليميرات حساسة للتأثيرات الميكانيكية بفعل قوى القص، هذه الأخيرة تقطع جزيئات البوليمير إلى قطع صغيرة مخفضة بذلك فعالية اللزوجة. وقد ثبت أن الجزيئات أكثر تفرعا تتأثر أكثر بالقص من الجزيئات الأقل تفرعا. ومن جهة أخرى كلما كانت الجزيئة أكثر وزنا كلما كان البوليمير أكثر حساسية لقوى القص الميكانيكي.

لتحسين لزوجة زيوت التزييت يستخدم مجموعتان كبيرتان من الإضافات: هما البوليميرات الهيدروكربونية والبوليميرات ذات الوظيفة الأستيرية (72).

الفئة الأولى: نوع بولي إيزوبوتيلين الذي يتحصل عليه عن طريق البلمرة الكاتيونية لإزوبوتلين تحت درجات الحرارة المنخفظة. كذلك الكوبوليميرات إيثيلين بروبيلين Co-Polymers ethylene propylene or OCVP وهي منتجات يحصل عليها عن طريق بلمرة إسهامية أي مشتركة بين الإيثيلين والبروبيلين بواسطة عملية حفز باستعمال مشتقات الفاناديوم وألكيلات ألومينيوم الشكل 6.9.



كوبوليمير إيتيلين بروبيلين
Copolymer ethylene propylene

بولي إزوبوتيلين
Polyisobutylene

الشكل 6.9 بعض أمثلة إضافات اللزوجة.

منتجات أخرى تستخدم كإضافات يطلق عليها الكوبوليميرات الخاصة وهي كوبوليميرات البوتاديين وستيران.

الفئة الثانية: بوليمرات ذات الوظيفة الاستيرية يحصل عليها عن طريق البلمرة الجذرية Radical polymerization لمونومير Monomer (أي مركب أحادي البنية قابل للبلمرة) من نوع الأكريليك أو ميتاكريليك. للإشارة تستعمل هذه المواد في نفس الوقت كإضافات لخفض نقطة الانصباب الشكل رقم 7.9.

R – سلسلة ألكيل من C_1 إلى C_{20} — بولي ماليات Polymaleate

Copolymetacrylate كوبولي متاكريلات.

الشكل 7.9 بعض أمثلة إضافات اللزوجة ذات الوظيفة الإستيرية .

ب- إضافات مقاومة التجمد (إضافات خافضة لنقطة الإنصباب)

أو **إضافات مانعة التجمد** Antifreeze Additives، أي لتحسين الجريان عند درجات الحرارة المنخفضة لزيوت التزييت (73).

تفقد زيوت التزييت حركيتها عند درجات الحرارة المنخفضة إما بظهور هيدروكربونات صلبة مشكلة بذلك بلورات، وإما بارتفاع مفاجئ للزوجة عندما تنخفض درجة الحرارة. ولمنع هذه الظواهر يلجأ رجال المصافي إلى معالجة هذه الزيوت في وحدة تسمى بوحدة إزالة الشمع أو البرافينات، وذلك للتخلص من المقاطع البرافينية الموجودة في هذه الزيوت بهدف التمتع بسيولة كافية في درجات الحرارة المنخفضة أو بعبارة أخرى خفض نقطة الانصباب، حتى تكون صالحة للاستعمال.

ورغم هذه المعالجة فإن هذه الزيوت تبقى تحتوي على بعض الهيدروكربونات والتي لا يمكن التخلص منها، بل بالعكس وجودها في هذه الزيوت أساسي ومفيد في عملية التزييت، مما يجعل نقطة انصبابها ترتفع إلى حد ما. والواقع أنه عند درجات الحرارة المنخفضة تتشكل بلورات البرافين بأشكال مسطحة تتجمع مع بعضها مكونة بذلك ما يشبه الإسفنج، هذا الأخير يمتص الزيت ويعيق سيولته. ومن أجل أن يصير الزيت يسيل في الدرجات الحرارية المنخفضة جدا، يضاف إليه مواد تعمل على خفض نقطة الانصباب، حيث تعمل هذه المواد الكيميائية على منع تشكيل بلورات هذه الهيدروكربونات وتطورها في المحيط الزيتي وبالتالي خفض نقطة الانصباب مما يعطي للزيت حركية متزايدة، فيسهل نقلها وتتحسن ظروف بدء تشغيل المحرك في الجو البارد.

تدخل المواد المخفضة لنقطة الانصباب يكون:

أولا: عن طريق ما يسمى بالتأثير السطحي ويتمثل في تحول جسيمات هذه المادة المضافة إلى مراكز تعمل على تغليف بلورات الشمع الدقيقة بطريقة تمنع تجاذبها والتصاقها ببعضها، وبالتالي منعها من تشكيل هذا الإسفنج البرافيني.

ثانيا: وهو التأثير الحجمي الذي بفضل عملية تتشتت جزيئات المادة المضافة في بلورات البرافين، تقوم بتدمير هذه البلورات وبالتالي تعطي للزيت حريتها في التحرك مما يجعلها تقوم بالدور المنوط بها.

هذا وتختلف كمية مخفض نقطة الانصباب باختلاف الزيت ومدى التخفيض المطلوب.

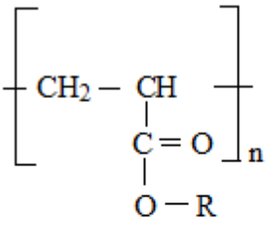
تستعمل كمخفضات نقطة الانصباب ثلاث فئات من مواد أثبتت فعاليتها الكبيرة وهي كالتالي:

- البرافلو Paraflow الذي هو نتاج تكاثف النفتالين مع برافينات مكلورة بحضور كلوريد الألومينيوم، مثل بولي ألكيل نفتالين الشكل 8.9 .
- السنتبور Santopour الذي ينتج بتكاثف البرافين المكلور مع الفينول أوحمض الفتاليك.
- الأكرولايد Acrolaide ويحضر عن طريق بلمرة استر حمض متيل الأكريليك وهو مركب بولي ألكيل ميتاكربلات الشكل 8.9.

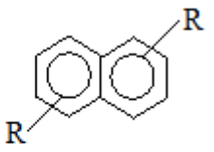
والجدير بالملاحظة أن هذه المواد لها أوزان جزيئية تتراوح بين 2000 و 10000 أي أقل من المواد المحسنة لقرينة اللزوجة (100000) إذ تضاف بنسب قليلة جدا وزنا من 0.01 إلى % 0.3 وتستطيع أن تخفض نقطة الانصباب بمقدار °C 30.

ت- إضافات مانعة التأكسد Antioxidant additives

يتعرض الزيت الموجود في حوض الماكينة إلى التأكسد بمرور الزمن نتيجة ارتفاع الحرارة بدءا من °C 50 إلى حوالي °C 120 (للإشارة تزداد سرعة التأكسد للهيدركربون مرتين كل 10 درجات مئوية) والسرعات العالية المستمرة أو بتأثير المواد المختلفة المحيطة مثل المعادن كالحديد والنحاس واللذان يعتبران من أشد الوسطاء للتأكسد.



بولي ألكيل ميتاكريلات (الأكرولايد)
Polyalkylmethacrylates



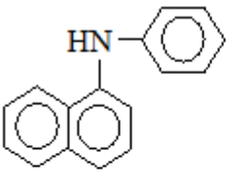
بولي ألكيل نفتالين (البرافلو)
Polyalkylnaphtalene

الشكل 8.9 بعض الإظافات كمخفضات نقطة الانصباب.

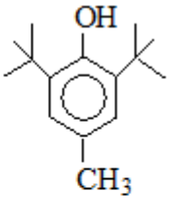
وقد أطلق على حالة الزيت هذه عبارة عجز الزيت أو كلله أي أن الزيت يصبح عاجزا عن أداء مهامه، وينتج عن هذا التأكسد مواد أوكسجينية وأحماض عضوية ذات أوزان جزيئية عالية تتراوح ما بين 500 و 3000 قابلة للذوبان في الزيت، ترفع اللزوجة في مراحلها الأولى مكونة بذلك منتجات بلمرة وتكاثف لتشكل في آخر الأمر رواسب مسببة في ذلك تآكل أجزاء الماكينة.

وبما أن تأكسد الزيت يتم وفق نظرية تشكل الجذور الحرة (الآلية الجذرية) فالمواد المضافة إليه تعمل على كسر التفاعل السلسلي للتأكسد أي توقيف عملية تشكيل الجذور بالاستيلاء على الحوامل المنشطة لهذا التفاعل، أو على انحلال ما يسمى بمواد فوق الأكسيد البيروكسيدات التي قد تتشكل من احتراق الوقود، أو على تعطل الفاعلية الكيماوية للمعادن وذلك من خلال تفاعل هذه الإضافات مع الشوارد المعدنية، مشكلة بذلك مركبات تعيق تفاعلها الوساطي.

يوجد العديد من الإضافات المانعة للتأكسد إلا أن المستعملة بشكل أوسع هي الفينولات الأكثر تفرعا مثل ثنائي ثالثي البوتيل فينول والأمينات مثل فينيل نفتيل أمين الشكل 9.9.



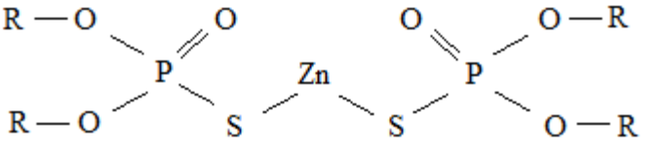
ألف نفتيل أمينَ
Alpha naphtylamine



ثنائي ثالثي البوتيل فينول
Ditertiobutylphenol

الشكل 9.9 بعض إضافات المانعة للتأكسد.

غير أن المواد المستعملة بكثرة في الوقت الراهن هي مشتقات كبريتية فوسفورية الزنك مثل ثنائي ألكيل ثنائي تيوفوسفات الزنك الذي هو بالإضافة إلى عمله كمانع للتأكسد له تأثير فعال ضد البلي (التلف) الشكل 11.9.



ثنائي ألكيل ثنائي تيوفوسفات الزنك
Dialkyldithiophosphates de zinc

الشكل 10.9 إضافات مانعة التأكسد.

ث- إضافات التشتيت ومنظّفة Dispersant and Detergent Additives

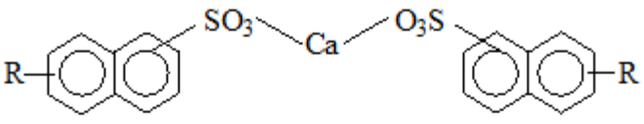
بالرغم من وجود الإضافات المانعة للتأكسد في زيوت التزليق إلا أن هذا لا يمنع من تشكل كمية معتبرة من مواد مؤكسدة غير قابلة للذوبان نتيجة الثبات غير الكافي للزيوت وبشكل خاص أثناء عملية تشغيل هذه الأخيرة.

هذه المواد عبارة عن ترساب تسمى كالامين (خام يحوي الزنك) Calamine وبرنيق Varnish، تتجمع على سطوح أجزاء الماكينة وعلى جدران المكبس والأسطوانة، فتنشط ثم تتحول عند المناطق الساخنة إلى مواد صلبة تمنع انتقال الحرارة تاركة التآكل ينخر أجزاء الماكينة لتؤدي في الآخر إلى فقدان حركيتها بل وإلى بلى الأجزاء الأسطوانية والمكبسية للمحرك.

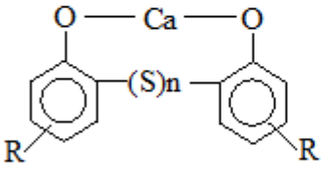
لذلك من الأجدر أن تبقى هذه المواد الضارة عالقة بالزيت لحين تبديله. وللوصول إلى هذه الحالة طور نوعان من الإضافات حيث يلعب كل نوع دوره في زيوت التزليق، إنها المنظفات والمبعثرات. فالأولى مهمتها تنظيف سطوح أجزاء الماكينة من الملوثات لتحملها الزيت فتجعلها عالقة. أما الثانية فتقوم بتوزيعها بسهولة في نظام التزييت.

تتألف هذه الإضافات من مركبات ذات مجموعات قطبية تتشكل من ما يسمى بخافضات للتوتر السطحي Agents tensio-actifs أو Surfactant قابلة للذوبان في وسط عضوي. وتتكون من جزء هيدروكربوني إلف الزيت أو أوليوفيلي (أي ماص للزيت) وجزء قطبي إلف الماء أو هيدروفيلي (أي يألف الماء) ،مما يجعلها تتمتع بنشاط سطحي كبير من جهة، وكذلك القدرة على تعديل الأحماض في أول تكوينها والناتجة من تأكسد الزيت من جهة أخرى.

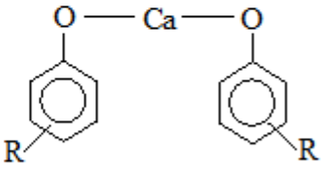
بالنسبة للمنظفات فإن هذه الأخيرة يحصل عليها من أحماض السلفونيك مثل أملاح الصوديوم لحامض السلفونيك مع عطريات ألكيلانية. ومن الفينولات مثل أملاح الكالسيوم لفينولات ألكيلانية، الشكل 11.9.



ألكيل سلفونات الكالسيوم
Alkyl sulfonate de calcium



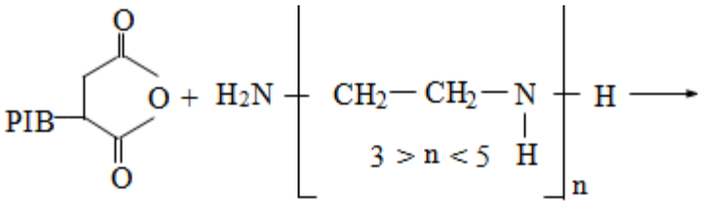
ألكيل فينات الكالسيوم الكبريتي
Alkylphenate de calcium sulfuré



ألكيل فينات الكالسيوم
Alkylphenate de calcium

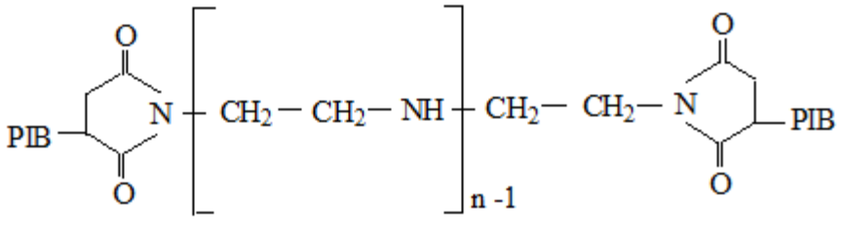
الشكل 11.9 بعض إضافات التشتيت والمنظفات .

أما المبعثرات فقد تم الحصول عليها عن طريق استبدال البولي إيزوبوتانات (PIB) بالأنهدريد الماليك، والأنهدريد البولي إيزوبيوتين السوكسنيك المحصل عليه تم تعديله بالبولي إيتيلين- بولي أمين لنحصل على مادة معقدة يكون تركيبها كالتالي، الشكل 12.9.



أنهدريد بولي إزوبوتيلين سكسينيك
Polyisobutenylsuccinique anhydride

بولي إيتيلين بولي أمين
Polyethylene polyamines

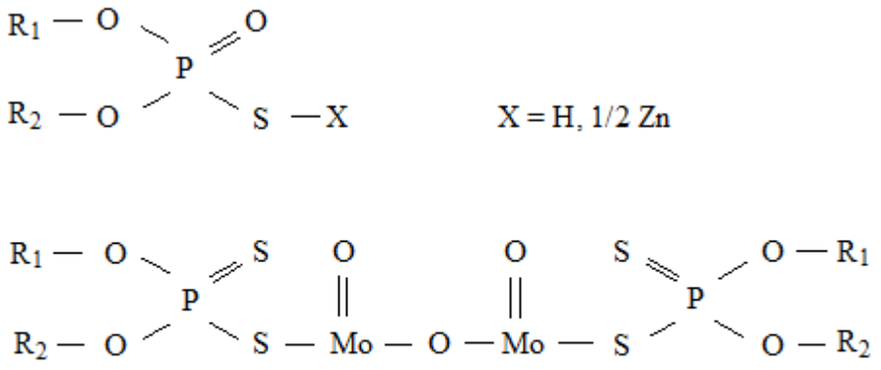


الشكل 12.9 بعض أمثلة من المبعثرات.

ج- إضافات الضغط الأقصى وضد البلى extreme pressure and anti wear additives

من الخواص المطلوبة لزيت التزليق هي الزيتية أو ما يسمى بالدبقية وهي كما أشرنا إليها سابقا، القدرة على تشكيل غشاء أو طبقة ثانية من الزيت تلتصق بالسطح مانعة التلامس المباشر بين سطحين معدنيين حتى يكون التزييت سهلا دائما.

إلا أنه في حالة الضغوط العالية ينقص ثخن الغشاء وترتفع درجة حرارته وتتغير لزوجة الزيت وهنا يبدأ الاحتكاك بين أجزاء المعادن وقد يحدث البلى وحتى اقتلاع المعدن. ولتجنب هذه الظواهر، يضاف إلى الزيوت وخاصة تلك التي تعمل تحت الضغوط العالية مثل زيوت علب السرعة، مواد مهمتها الأساسية إنشاء عند سطح التماس طبقة من زيت صلب عن طريق التفاعل الكيماوي. هذه الإضافات تحتوي على مركبات نشطة كيماويا تتفكك تحت تأثير الحرارة وتحرر جزيئات لتتفاعل مع السطوح المعدنية. هذه الأخيرة تمتز الجزيئات المحررة فتنشأ عند ذلك طبقة تزليق ثابتة وبالتالي يقوى تماسك الزيوت.



الشكل 13.9 أمثلة من مشتقات ثاني تيوفوسفورية مستعملة كإضافات الضغط الأقصى وضد البلى.

تستعمل حاليا كإضافات مركبات عضوية فوسفورية كبريتية مثل ثاني تيوفوسفومولبدات المصنوعة من طرف شركة موبيل Mobil (74) أو ثاني تيوفوسفات الكحول المستعملة من طرف شركة شال Shell (75) و منتجات كبريتات الأولفين (76).

والجدير بالملاحظة فإن هذه المواد المضافة تمتاز أيضا بخواص ضد التأكسد بالإضافة إلى خواصها ضد البلى الشكل 13.9.

د- إضافات مانعة الرغوة Anti-foam additives

هي مواد كيميائية تضاف إلى الزيوت تعمل على منع حدوث الرغوة نتيجة اشتغال الماكينة أو حتى عند مزج زيوت التزليق المختلفة. وتتشكل الرغوة عن طريق فقاعات هوائية تبقى عالقة على التوتر السطحي للزيت فتؤثر سلبا على عملية التزييت، لذلك تعمل هذه المواد على تخفيض التوتر السطحي للزيت وبالتالي خروج هذه الفقاعات من الزيت. تعد إضافات مانعة الرغوة من خليط يتكون أساسا من سيليكون سائل ومشتقات بولي الإيتيلين غليكول.

و- إضافات مانعة الصدأ والتآكل Rust-proof and anti corrosive additives

تظهر في كثير من الأحيان عند خزن الزيت لفترات طويلة أو خلال نقله، آثار نخر وتآكل على السطوح المعدنية للآلات، نتيجة الصدأ الذي يتعرض له الزيت بسبب التلامس مع الهواء الرطب أو الحرارة، بالإضافة إلى تكوين جزيئات من الماء من جراء التفاعل أثناء عملية الاحتراق في المحرك. لذلك تضاف إلى الزيت مواد قطبية تعمل على تشكيل طبقة رقيقة على السطوح المعدنية مانعة بذلك تأثير الماء ومعدلة للأحماض التي تشجع على حدوث الصدأ، فتقيها من الصدأ والتآكل في آن واحد، وهي مواد تتألف من مركبات آزوتية كالآمينات الثالثية وأملاحها، إستيرات الحموض الدسمة، الأحماض النافثينية والأحماض ثنائية الكربوكسيل مع ثلاثي الأيتانول أمين وكذلك مشتقات حمض الفوسفور أي ثنائي أريل الفوسفات والمركبات الكبريتية مثل سلفونات المعادن القلوية.

الفصل العاشر

تقويم النفوط الخام

تتباين الخواص الطبيعية والكيميائية للنفط من منطقة إلى أخرى ومن حقل إلى آخر، ويعود هذا الاختلاف أساسا إلى عمر هذه النفوط المتكونة ، ومراحل تطور إنشائها أي تطور الكيروجين[1] (77) وبالتالي إلى التركيبة الكيماوية لهذه النفوط كما ونوعا، ومن ثم إلى النسب المختلفة لمكوناتها.

لذلك من الضروري جدا قبل إجراء أية عملية تصدير أو تكرير، القيام بعملية تقويم شاملة تشمل دراسة أولية تقوم على مجموعة من التحاليل لبعض الخواص الأساسية الفيزيائية و الكيميائبة للنفوط نفسها والقطفات الممكن استخراجها، تسمح بمعرفة مكونات وطبيعة النفط الخام المنتج من الآبار، وتحديد المنتجات التجارية عددا ونسبا.

كما أن هذا التحليل الأولي يسمح من جهة للزبون المحتمل تقدير سعره المقترح ولرجال المصافي من جهة أخرى السماح باختيار أفضل السبل التقنية والإقتصادية لعملية المعالجة والتكرير وتحديد الطرائق والشروط التشغيلية المثلى للحصول على منتجات ذات المواصفات المطلوبة سوقيا.

1.10 الفحوصات المخبرية الأساسية لعملية تقويم النفوط الخام ومنتجاتها

قبل أي إجراء لعملية تقويم النفط الخام يجب أن تكون عملية أخذ العينة من البئر بصورة صحيحة وبمعدات نظيفة ثم تجرى عملية تعيين الخواص العامة للنفط الخام بإجراء الفحوصات المختلفة بشكل دقيق وفق المقاييس العالمية والمبينة في الجدول 11.10.

1.1.10 الكثافة أو الوزن النوعي

يجب القول أن الكثافة أو الوزن النوعي هي المؤشر الأول لمعرفة نوعية النفط الخام حيث يصنف إلى خفيف، متوسط وثقيل، فمن خلالها تحدد القيمة التجارية لأي نوع من النفوط. وتقاس الكثافة عند شحن البترول في الناقلات الخاصة أو عند التفريغ منها لمعرفة مدى تطابق المواصفات المطلوبة في دفتر الشروط التي وضعها الزبون. وقد سبق أن قلنا أنه حاليا يستعمل عالميا درجة المعهد الأمريكي للبترول API° لتحديد سعر النفط.

الكثافة لنفط خام تعبر بصفة عامة عن التوزيع النسبي ومردود المكونات المختلفة :غاز، بنزين، القطفات المتوسطة والثقيلة (أنظر الباب الثاني).

وقد تختلف كثافة النفط من حقل لآخر حتى ولو كان ذلك في منطقة جغرافية واحدة فمثلا في المملكة العربية السعودية كثافة نفط حقل غوار Ghowar في حدود 0.850 (أي API° 34) بينما تبلغ كثافة نفط حقل صفانية Safaniya[1] القريب منه في حدود 0.893 (أي API° 27). وقد نجد في حقل واحد تغيير في الكثافة من بئر لآخر كحقل غوار مثلا، بئر كثافته 0.848 (أي API° 38.4) وبئر آخر كثافته 0.861 (أي API° 32.8) (15).

وبصفة عامة تتراوح كثافة النفوط الخام ما بين 0.800 و 0.950 وقد تصل إلى 1.000 وأكثر كما هو موضح في الجدول 1.10 (15) وقد نستثني بعض الزيوت الخام عن هذه القاعدة كنفوط ألاسكا بالولايات المتحدة الأمريكية ونفوط سانة روزا

[1] الكيروجين مادة بيتومينية أي قار الصخور الصفائح.

SantaRoza بفنـزويلا حيث كثافتها 0.787 (أي 48.2 °API) ونفوط برادلي Bradley بالولايـات المتحـدة الأمريكيـة حيـث كثافتها 1.028 (أي 6 °API).

والجدير بالملاحظة أن النفوط الخفيفة تكون أكثر إنتاجا للبنزين، أما الثقيلة منها فإن إنتاجها يكون أكثر لزيوت التزليق والبيتومينات.

الجدول 1.10 الكثافة المتوسطة لبعض نفوط العالم

اسم النفط	البلد الأصلي	الكثافة d_4^{15}
حاسي مسعود	الجزائر	0.804
بوعتيفال	ليبيا	0.822
عرجونة	أندونيسيا	0.836
بوني خفيف	نيجيريا	0.837
كركوك	العراق	0.845
ميناس	أندونيسيا	0.845
إبكوفيسك	بحر الشمال النرويج	0.846
عربي خفيف	العربية السعودية	0.858
الكويت	الكويت	0.870
سيروس	إيران	0.940
بوسكان	فنزويلا	0.997

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

2.1.10 نقطة الإنصباب أوالانسكاب للنفوط الخام ASTM D 97 أو NF T 60 -105

إن الزيت الخام عبارة عن مخلوط متعدد المركبات معقد نظرا للعدد الهائل من الهيدروكربونات التي تدخل ضـمن تكوينـه. وفي بعض الحالات فإن تغير حالة مركبات هذا المخلوط قد يؤثر على تغير المنتج ككل. فمثلا عندما يتعرض النفط الخـام إلى درجات الحرارة المنخفضة، فإننا لا نلاحظ الانتقال الواضح والسريع من الطور السائل إلى الطور الصلب مثلمـا هـو الشـأن بالنسبة لمادة نقية. وهذا لسبب بسيط وهو تركيبـه المشـكل مـن مركبـات عديـدة ومعقـدة. وإذا اسـتمرت درجـة الحـرارة في الانخفاض فإننا نرى الزيت الخام يبدأ بفقد الحركية ويقترب من حالة الصلابة بغض النظر عن احتوائه على بعـض المركبـات التي تبقى سائلة عند نفس درجة الحرارة، وهذا يرجع إلى كون الخام مخلوط معقد كما ذكرنا أعلاه، إذ يشـمل علـى مركبـات غالبيتها ليست مواد قابلة للتبلور، وإنما تحولها إلى حالة الصلابة لا يكون عند درجة حرارة ثابتة وإنما في مجال درجة الحـرارة، بحيث حدي هذه الحرارة يعتمد على المعالجات اللاحقة للنفوط.

إن قياس نقطة الانصباب للزيت الخام يمثل أهمية كبيرة للحصول على أقل درجة حرارية يخزن عنـدها الزيـت، ومؤشـر تقريبي لعمليتي الضخ والجريان الجدول 2.10 (15) وضح نقاط الانصباب لمجموعة من النفوط الخام لبعض دول العالم والـتي تقع في مجال درجتي حرارة 30 °C + 60 °C – .

الجدول 2.10 نقاط الانصباب لبعض نفوط العالم

اسم الخام	البلد الأصلي	نقطة الانصباب °C
حاسي مسعود	الجزائر	60 -
زرزايتين	الجزائر	24 -
الظهرة	ليبيا	1-
أوزري	غابون	16 -
أبكائيك	العربية السعودية	24 -
الكويت	الكويت	42 -
قاش ساران	إيران	12-
باشاكيرو	فنزويلا	15 +
بوسكان	فنزويلا	15 +

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

3.1.10 لزوجة النفوط الخام

يعتبر قياس اللزوجة لدرجات حرارة مختلفة خاصية أساسية في عملية التقويم نظرا لأهميتها عند التعامل مع الزيوت الخام أثناء الضخ والنقل عبر شبكة الأنابيب من الآبار إلى المصافي أو للتصدير أو غير ذلك. فهي تتدخل في حسابات ما يسمى بفقد الضغط في خطوط الأنابيب واختيار المضخات والمبادلات الحرارية.

وتختلف اللزوجة من خام لآخر مع درجات الحرارة تبعا للتركيب الكيماوي للنفط، من ذلك أن لزوجة النفط البرافيني ترتفع بسرعة عند انخفاض درجة الحرارة، بينما لزوجة النفوط النافثينية أو المختلطة تزداد بشكل تدريجي. ويمكن للقارئ الكريم أن يرجع إلى باب« طرق قياس النفط ومنتجاته » لمعرفة تعريف اللزوجة، أنواع اللزوجة ومختلف الأجهزة القياسية لتحديد اللزوجة في الصناعة النفطية.

للتذكير فقط تقاس اللزوجة الحركية وفق المواصفات الأمريكية ASTM D 445 أو الفرنسية NFT 60.100 أو لزوجة سيبولت حسب المواصفة ASTM D 88.

توجد رسومات وجداول تحويل بين مختلف الوحدات لايجاد لزوجة معينة إذا تعذر إيجادها عن طريق جهاز معين.

للإشارة هناك بعض الأجهزة لها فتحة قياسية نوع Engler مثلا، تسمح بقياس لزوجة عند درجة حرارة أقل من نقطة الانصباب، حيث يتمتع هذا الجهاز بخاصية يمكن من خلالها تحريك المادة مانعة بذلك عقد (أي تصلب) هذه المادة المعنية بينما عند قياس نقطة الانصباب لا تخضع العينة للتحريك. مثال ذلك خام الظهرة بليبيا له لزوجة 2.4 °E أي 16 mm^2 عند درجة 0 بينما نقطة الانصباب تساوي 1- °C كما هو مبين في الجدول 2.10. الجدول 3.10 (15) يعطي حصيلة بعض اللزوجات لبعض نفوط خام عند درجة 20 °C.

4.1.10 الضغط البخاري ونقطة الوميض للنفوط الخام

للضغط البخاري لنفط خام علاقة قوية بمحتوى الهيدروكربونات الخفيفة الموجودة فيه. فعند خروج النفط الخام من رأس البئر يمكن للضغط البخاري أن يصل إلى 20 بار بسبب وجود هذه المركبات الخفيفة. ومن ناحية أخرى وفي انتظار

معالجته في معامل التكرير، يخزن النفط أو ينقل لمسافات بعيدة، أضف إلى ذلك عمليتي الشحن والتفريغ. كل هذه العوامل قد تسبب في فقد كميات كبيرة من الغازات. وقد تكون هذه الغازات ذات قيمة ومفيدة في بعض المنتجات البترولية كالبنزين مثلا. لذلك يخفض الضغط إلى أقل من 1 بار وهذا عن طريق فصل الغازات ذات الضغط البخاري العالي من النفط الخام بواسطة التمدد متعدد المراحل (من 1 إلى 4 وأحيانا 7) في أجهزة تسمى بالمصايد أو العازلات وبالتالي ينفصل الطور البخاري عن الطور السائل.

الجدول 3.10 لزوجة بعض النفوط الخام عند درجة 20°C

اسم النفط الخام	البلد الأصلي	اللزوجة cSt
زرزيتين	الجزائر	5
نيجيري	نيجيريا	9
الظهرة	ليبيا	6
صفانية	العربية السعودية	48
بشاكيرو	فنزويلا	5500
تياخوانا	فنزويلا	70

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

أطلق على الطور البخاري اسم "الغاز المصاحب"، أما الطور السائل فيبقى النفط الخام. ويعتبر إنتاج الغاز المصاحب شيء لا مفر منه، إذ كما هو معروف أي حقل نفط في العالم ينتج معه غاز مصاحب وبكمية معتبرة. ومن المفارقات العجيبة أن جزءا بسيطا من هذا الغاز يعالج للاستعمال مستقبلا والباقي يحرق في شعلة. غير أنه يجب القول أنه في السنوات الأخيرة بدأ التفكير جديا في معالجة هذا الباقي المحروق واستخدامه. للعلم حقول الشرق الأوسط تنتج ما يقارب 0.15 طن مقابل 1 طن نفط (15).

تجدر الإشارة في هذا الصدد أن بعض الخامات في الجزائر مثلا ضغطها البخاري قريب من الضغط البخاري للبنزين.

هناك علاقة مباشرة بين الضغط البخاري ونقطة الوميض للنفط الخام، فكما أن الضغط البخاري للنفط يبين وجود غاز في النفط كذلك تشير نقطة الوميض إلى كمية هائلة من المنتجات البترولية الخفيفة المتطايرة في النفط. لذا قياس هاتين الخاصيتين مهم جدا ومعرفتهما ضرورية أيضا.

توجد لوائح خاصة بالسلامة تنظم وتحدد ظروف النقل والتخزين للنفط والمنتجات البترولية تتعلق مباشرة بالضغط البخاري ونقطة الوميض. وحسب اللوائح فإن الزيوت الخام ذات الضغط البخاري أكثر من 0.2 bar حسب درجة حرارة (100 °F) لها نقطة وميض أقل من 20 °C. الجدول 4.10 (15) يبين العلاقة بين الضغط البخاري ونقطة الوميض لبعض النفوط في العالم.

وقد ينتج أثناء عمليات الشحن والتفريغ والنقل وغيرها فقد بعض المنتجات البترولية، ولحساب هذا الفقد اقترح نلسون صيغة لذلك وهي:

$$\text{الفقد \% حجما} = \frac{1 - TVR}{6}$$

حيث : TVR – الضغط البخاري بطريقة ريد ويعبر عنها pound square inch (psi) أي باوند/ إنج^2.

قياس الضغط البخاري بطريقة ريد حسب المواصفات ASTM D 323 أو NF M 07-007.
أما قياس نقطة الوميض فسيكون حسب المواصفات ASTM D 56 أو NF M 07-011.
ولتقليل هذا الفقد يخزن عادة النفط الخام في خزانات ذات السقف العائم.

الجدول 4.10 الضغط البخاري ونقطة الوميض لبعض النفوط في العالم

اسم النفط الخام	البلد الأصلي	الضغط البخاري (bar)	نقطة الوميض (°C)
حاسي مسعود	الجزائر	0.75	20 >
النيجيري	نيجيريا	0.26	20 >
كركوك	العراق	0.29	20 >
قطر	قطر	0.50	20 >
الكويت	الكويت	0.51	20 >
باشاكيرو	فنزويلا	0.06	46

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

5.1.10 محتوى الكبريت في النفوط الخام

من المؤكد أن عنصر الكبريت أو بالأحرى مركبات الكبريت العضوية، شوائب غير مرغوبة في الزيت الخام أو في منتجاته، لما تسببه كما ذكرنا سابقا في حدوث ظاهرة تآكل في الأجزاء المعدنية سواء كان ذلك أثناء عمليات تقطير الزيت الخام أو عند استخدام منتجاته إذا لم تتخذ الإجراءات اللازمة لتفادي هذا التآكل. وقد يكون الضرر أكثر عندما يتم تكرير النفط أو منتجاته الثقيلة في درجات حرارة عالية، كذلك وكما هو ذكر سابقا فإن جودة النفط وبالتالي سعره يتأثر تأثيرا بالغا بمحتوى الكبريت الموجود فيه.

انطلاقا من هذا فمعرفة نوعية وكمية مركبات الكبريت الموجودة في النفط الخام وفي القطفات النفطية بالنسبة لرجل المصافي ذو أهمية بالغة إذ تشكل عائقا كبيرا عند دراسة وتخطيط مصفى والطرائق لصناعة المنتجات النهائية. وفعلا فهذه المركبات الكبريتية تشكل أثناء عمليات التكرير المختلفة مركبات ذات طبيعة تآكلي منها انخفاض مدة صلاحية العمل للوسيط الحافز، تغيير وإتلاف جودة المنتجات النهائية. لذا فإن إزالة الكبريت من النفط الخام ومن المنتجات النهائية تعتبر الشغل الشاغل بالنسبة لرجال المصافي.

يتكون الكبريت أصلا نتيجة تفكك بقايا عضوية إذ يتواجد في جميع النفوط الخام بكميات مختلفة على شكل مركبات غازية في الغاز المصاحب للبترول كغاز كبريتيد (أوكبريتور) الهيدروجين المذاب أو سوائل كالتييول أو المركبتانات Thiols or Mercaptans، مجموعة الكبريتيدات Sulphides و مجموعة ثاني الكبريتيد أو كبريتور Di-Sulphides وغيرها. وقد يوجد عنصر الكبريت حرا مذابا في حالة مستعلق.

محتوى الكبريت الكلي بشكل عام يتراوح ما بين 0.05 و % 5 وزنا حسب مناطق إنتاج النفط الخام كما هو موضح في الجدول 5.10 (15).

غير أنه هناك حالات خاصة نجد فيها محتوى الكبريت الكلي يفوق بكثير النسب السالفة الذكر منها خام روزل بوانت Rozel Point في الولايات المتحدة الأمريكية حوالي % 13.95، خام إتزال Etzel بألمانيا % 9.6 أو خام جيلا بصقلية

Gel (Sicile) بإيطاليا % 7.8 (15).

للعلم الكبريت كما هو موجود في البترول يوجد أيضا في النباتات (0.1 - % 0.4)، في جسم الإنسان % 0.4 ولكن النسبة الأكثر كثرة هي في الطحاليب البحرية مثلا في مايسمى مكروسيتيس بيريلار Macrocytis pyrilera % 13 ، وفي بعض البكتيريات حيث يصل محتواه إلى % 25 .

الجدول 5.10 محتوى الكبريت لبعض النفوط الخام في بعض دول العالم

اسم الخام	البلد الأصلي	الكبريت % وزنا
بوعتيفال	ليبيا	0.10
عرجونة	أندونيسيا	0.12
بوني الخفيف	نيجيريا	0.13
حاسي مسعود	الجزائر	0.14
إيكوفيسك	بحر الشمال (النرويج)	0.18
العربي الخفيف	العربية السعودية	1.80
كركوك	العراق	1.95
الكويت	الكويت	2.50
سيروس	إيران	3.48
يوسكان	فنزويلا	5.40

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

يتوزع الكبريت في القطفات البترولية داخل النفط الخام من القطفات الخفيفة إلى الثقيلة حيث تزداد نسبة وجوده مع ارتفاع درجة حرارة الغليان كما هو مبين في الجدول 6.10 (15). إذ يتركز الجزء الأكبر منه في القطفات الثقيلة والمتبقي على شكل مركبات كبريتية ذات حلقة واحدة أو أكثر نافثينية أو أروماتية والتي تحتوي عادة على ذرة واحدة من الكبريت مثل نافتينو فينانترين، نافتينو أنتراسين أو على شكل بنزوتيوفين.

إن معرفة طبيعة وكمية المركبات الكبريتية الحاوية للنفوط الخام والمنتجات البترولية أمر هام جدا بالنسبة لرجل المصافي، فهي تعتبر ضرورية بل إلزامية عند وضع مخططات لتكرير خام ما والوصول إلى منتجات نهائية.

للتذكير يمكن قياس الكبريت الكلي (بأشكاله المختلفة) في الزيت الخام محتوى الكبريت الكلي(أنظر الباب السادس) بتحديد كمية ثاني أوكسيد الكبريت SO_2 المكون عن طريق حرق عينة من الزيت الخام.

الجدول 6.10 توزيع الكبريت الكلي على مختلف القطفات لخام عربي خفيف

القطفة	بنزين خفيف	بنزين ثقيل	كيروسين	زيت الغاز	المتبقي	خام عربي خفيف
مدى درجات الحرارة °C	70 - 20	180 -70	260 - 180	370 -260	$^{+}$370	-
الكثافة d_4^{15}	0.648	0.741	0.801	0.856	0.957	-
الوزن الجزيئي المتوسط	75	117	175	255	400	-
الكبريت الكلي % وزنا	0.024	0.032	0.202	1.436	3.167	1.80

6.1.10 محتوى النتروجين في الزيوت الخام

يحتوي النفط الخام على مركبات النيتروجين بنوعيه القاعدي مثل الكينولين والإيزوكينولين والبيريدين ومتعادل مثل

البايرول والأندول والكربازول. وتعتبر هذه المركبات شوائب غير مرغوبة في المنتجات البترولية، إذ عند تخزينها لفترة من الزمن تتكون مركبات ملونة نتيجة تعرض هذه الزيوت الخام أو منتجاتها للأوكسيجين فتتأكسد تأكسدا بطيئا، لتتسبب فيما بعد في تغيير خاصية ثبات اللون وخاصة في المنتجات البيضاء. كذلك تتفكك هذه المركبات تحت تأثير الحرارة لتشكل مواد قاعدية عضوية أو غاز النشادر الذي يؤدي إلى تآكل المعدات والأجهزة والتقليل من حموضة الوسيط في وحدات التحويل كالإصلاح الوساطي والتكسر الوساطي.، بالإضافة إلى ذلك فإن وجودها في الزيت الخام أو المنتجات يساعد على تشكيل رواسب وأصماغ قد تحدث مشاكل أثناء التخزين وفي مراحل التكرير.

غالبية النفوط تحتوي على مركبات النيتروجين بنسبة % 0.1 وقد تصل هذه النسبة إلى % 0.9 مثل خام كاليفورنيا. وتزداد هذه النسبة في القطفات ذات درجات الغليان المرتفعة، مما يفسر ارتفاع نسبة النيتروجين في المادة المتبقية من عملية التقطير. الجدول 7.10 (15). يعطي كمية النيتروجين الموجودة في بعض نفوط العالم بعض مركبات النيتروجين لها رائحة كريهة مثل الكينولين وأخرى ذات رائحة طيبة كالأندول.

الجدول 7.10 كمية النيتروجين في بعض نفوط العالم

اسم الخام	البلد الأصلي	النيتروجين N %
كركوك	العراق	0.1
الكويت	الكويت	0.15
غاش صران	إيران	0.23

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

7.1.10 محتويات الماء، الرواسب والأملاح

من الأهمية بمكان معرفة كميات الماء والرواسب والأملاح الموجودة في النفط الخام، حتى وإن كانت بنسب قليلة، إذ تعتبر هذه المواد من الشوائب غير مذابة أو مذابة جزئيا في النفط، والتي يمكن أن تساعد على تعطيل وإتلاف الأجهزة أثناء مراحل التكرير كالتآكل والبلى والانسداد، بالإضافة إلى تسمم عامل الوسيط أثناء عمليات التحويل. لذلك من الضروري عزل هذه المواد من البترول قبل تسويقه أو تخزينه أو تكريره. وسندرس ذلك بالتفصيل عند الكلام على إعداد النفط للتكرير وكيفية إزالة هذه المواد. وقد يحتوي النفط الخام عند تجميعه في الحقول على نسب متفاوتة من الغازات والماء المالح، الذي يحتوي بدوره على نسب متفاوتة من الأملاح، وذلك حسب طبيعة وعمر البئر وأسلوب الإنتاج المتبع لقياس محتويات الماء، الرواسب والأملاح أنظر الباب السادس .

أ- محتوى الماء

يوجد الماء في النفط مذابا جزئيا والجزء الآخر على شكل مستحلب ذي استقرارية كبيرة نسبيا، وترجع هذه الإستقرارية إلى وجود في الخام بعض المواد الخافضة للتوتر السطحي (Tensio actif -Surfactant)، وكذلك المواد الأسفلتينية والأحماض النافثينية. ويعتبر الماء من المواد غير المرغوب فيه لما يحدثه من ضرر أثناء إجراء عملية التقطير. فالماء المعلق بالنفط الخام يتبخر بشدة عند تسخين الزيت في الأفران فيزيد حجمه ويرتفع الضغط في الأجهزة وخاصة في أبراج التقطير مما يؤدي إلى الإخلال بالمعدات والأجهزة وأحيانا إلى الانفجار.

ب- محتوى الرواسب

وأطلق عليها رواسب القاع Bottom sediments وهي عبارة عن جزيئات دقيقة صلبة غير مذابة متناثرة في النفط الخام أو الماء المصاحب للبترول عند استخراجه أو محمولة في قطرات المحلول الملحي. وهي تتكون من مواد رملية وطين الحفر، نتيجة استعمال سوائل الحفر أو فتات الصخور المتكونة أثناء عملية حفر الآبار. وقد تكون أيضا معادن على شكل فلزات معدنية، أو في حالة الوجود الحر مثل الحديد، النحاس، الرصاص، النيكل، الفناديون وغيرهم، نتيجة الحت أو تآكل الأنابيب وصهاريج التخزين والصمامات أو أية وصلة يمر عليها النفط.

وتعتبر هذه المواد شوائب غير مرغوب فيها إذ وجودها في النفط الخام قد يتسبب في إحداث انسداد الأنابيب وتآكل المعدات و إفساد جودة المشتقات النفطية.

يتم إزالة هذه الرواسب مع الماء بشكل مبدئي عند تخزين النفط في خزانات حيث تترسب هذه المواد في قاع الخزان على شكل كتلة عجينة لتنصرف فيما بعد عن طريق فتحة. للإشارة يجب معرفة مستوى الفصل بين هذه المواد والنفط الخام حتى لا تسحب مع النفط الخام أثناء ضخه، ولتجنب هذا العائق يوضع في صهاريج التخزين حاجز وقائي أو ما يسمى بالوصلة المفصلية تلتقط هذه الشوائب.

الجدول 8.10 (15). يبين محتوى الماء والرواسب لبعض النفوط في العالم يتم قياس محتوى الرواسب في النفط الخام وفق المواصفات التالية ASTM D 96 و ASTM D 1796 أو NF M 07020.

ج- محتوى الأملاح في النفوط الخام

إن الماء المصاحب للبترول عند استخراجه يحتوي على كمية ليست بالكبيرة جدا من الأملاح، في حدود العشرات من الأجزاء من المليون ppm، أنظر الجدول 9.10 (15) غير أن هذه الأخيرة قد تخلق مشاكل عديدة عند معالجة النفوط الخام. وقد تختلف نسبة الأملاح من حيث تركيزها ونوعها من منطقة إلى أخرى ومن بئر إلى أخر. ويتراوح تركيز أملاح مياه النفط في المحاليل الملحية الخفيفة من 1000 إلى 3000 ppm، والمحاليل الملحية المشبعة إلى أكثر من 270 ppm.

توجد هذه الأملاح بشكل أساسي على هيئة كلوريدات الصوديوم NaCl والكالسيوم $CaCl_2$ والمغنيزيوم $MgCl_2$. وقد تتشكل في النفط الخام إما طبيعيا أثناء تكوين هذا الأخير في باطن الأرض وفي أزمنة مختلفة، أو أثناء إنتاجه في الحقل نتيجة استخدام السوائل المختلفة أثناء الحفر، أو حتى عند عملية نقل الزيت الخام إلى المصافي بعد اختلاطه بكميات من المياه أثناء عمليات الشحن والتفريغ. وتشكل الأملاح في النفط الخام إزعاجات واضطرابات في مختلف مراحل الصناعة النفطية بدءا بالبئر المنتج حيث يمكن للأملاح أن تترسب على جوانب أنابيب التغليف مما قد يؤدي إلى نقص في قطر البئر وبالتالي إلى ضعف في الإنتاج. ولتجنب هذه المشاكل يزود البئر عادة بالماء العذب أو بعض المركبات الكيميائية كاليوريا.

كذلك على مستوى وحدات التكرير، يمكن للأملاح أن تترسب عند مختلف الأنابيب العاملة في المصافي كأنابيب المبادلات الحرارية والأفران وغيرها مما يؤدي إلى نقص في انتقال الحرارة، وبالتالي خفض في كفاءة هذه الأجهزة والمعدات الأخرى والتقليل من الكفاءة الإنتاجية مما يسهل على إنشاء نقاط ساخنة والتشجيع على وجود الكوك وبالتالي سببا في تآكل هذه الأجهزة. وقد يتسبب ذلك في إيقاف هذه الأخيرة وأحيانا وحدات التكرير نفسها لتنظيفها وصيانتها مما يجعل

تكلفة هذه العمليات غالية جدا.

الجدول 8.10 محتوى الماء والرواسب لبعض النفوط في العالم

اسم النفط الخام	البلد الأصلي	محتوى الماء والرواسب % حجما
نيجيري	نيجيريا	0.10
العربي الخفيف	العربية السعدية	010
الظهرة	ليبيا	0.60
منجي	القابون	0.80
باشاكيرو	فنزويلا	2.00

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

كذلك تتحلل أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم مثال كلوريد المغنيزيوم بالماء أثناء تسخين الزيت الخام بدءا من 120°C وخاصة عند ارتفاع درجة الحرارة حسب المعادلة التالية :

$$MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2HCL$$

لتعطي هيدروكسيد المغنيزيوم وغاز حامض الكلورهيدريك الذي هو بدوره يتكثف مع الماء أثناء عملية تبريد المنتجات الخفيفة بالمكثفات، وهو ما يتسبب، عند هذا المستوى في تآكل الأجهزة بشدة، مما اضطر رجال المصافي إلى حقن مادة قاعدية كغاز الأمونيا على مستوى رأس برج التقطير.

حمض الكلورهيدريك ليس نشطا إذا كان جافا، ولكن بوجود الرطوبة فإنه يدخل في التفاعل مع الحديد ليعطي كبريتور الحديد وبعد تفاعل هذا الأخير مع حامض الكلورهيدريك ُيتحصل على كلوريد الحديد حسب المعادلتين التاليتين:

$$Fe + H_2S \longrightarrow FeS + H_2$$

$$FeS + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$$

الجدول 9.10 نسبة الأملاح في بعض النفوط الخام

اسم النفط الخام	البلد الأصلي	كلوريد الصوديوم NaCl (وزنا ppm) mg/kg
العربي الخفيف	العربية السعودية	25
أغاجاري	إيران	25
حاسي مسعود	الجزائر	30
كويت	الكويت	35
بوسكان	فنزويلا	60
بوني	نيجيريا	135
بريقة	ليبيا	155
صفانية	العربية السعودية	280
صرير	ليبيا	345

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

ويعتبر النفط الخام مناسبا لعملية التكرير إذا كانت نسبة الأملاح فيه لا تتجاوز 10 ppm أي 10 جزء من المليون أي 0.001 %.

ويتضح مما سبق أن البترول بعد استخراجه من الآبار وحتى يكون في مأمن من هذه المشاكل والأخطار السالفة الذكر يجب أن يخضع لعملية التنقية المطلوبة أو ما يسمى بعملية إزالة الأملاح في وحدات إضافية خاصة والتي سنتطرق إليها لاحقا.

8.1.10 دليل الحموضة للنفوط الخام

تحتوي النفوط الخام على أحماض كربوكسيلية R – COOH ووجودها في الزيت الخام أو في قطفات بترولية ينتج عنه تأثيرات ضارة على المنتجات أثناء عمليات التكرير حيث يكونون مستحلبات ثابتة مع الصودا الكاوية هيدروكسيد الصوديوم NaOH أثناء عملية إزالة الأملاح أو تصنيع زيوت التزييت. فهم عند درجات الحرارة المرتفعة أكثر من 350 °C تسببون في تآكل الأنابيب المصنوعة من فولاذ كربوني عادي، مما يستلزم استخدام أنابيب من فولاذ سبيكي Alloy steel، أنظر الجدول 10.10 (15).

الجدول 10.10 يعطي نسبة الحموضة لبعض النفوط في العالم mg KOH/g

اسم الخام	البلد الأصلي	mg KOH/g of petroleum
حاسي مسعود	الجزائر	0
العربي الخفيف	العربية السعودية	0.07
النيجيري	نيجيريا	0.15
أغاجاري	إيران	0.22
باشاكيرو	فنزويلا	2.90

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

ويعرف دليل الحموضة بعدد الميليغرامات من البوتاس الكاوية (KOH) الضرورية لتعديل الحموضة الحرة الموجودة في غرام واحد من النفط mg KOH/g of petroleum.

تجدر الإشارة هنا أن توزيع الأحماض غير منتظم في نفس الخام. ومن ناحية أخرى فإننا نجد في القطفات الخفيفة أو المتوسطة أحماض خطية مثل حامض الستياريك Stearic acid $CH_3 –(CH_2)_{16}– COOH$ والحامض البنتانوي Valeric acid $CH_3 – (CH_2)_3 – COOH$.

أما في قطفات زيت الغاز (الغازأويل) فالأحماض تكون أغلبيتهم على شكل حلقي ومشتقة من البتان الحلقي والهكسان الحلقي والمعروفة تحت اسم الأحماض النافثينية. الجدول 11.10 يجمع أهم الفحوصات للنفط الخام وفق المقاييس الأمريكية والفرنسية.

الجدول 11.10 أهم الفحوصات التي تجري في المختبر لتعيين الخواص العامة للنفط الخام.

إسم الخاصية بالعربي		اسم الخاصية بلإنجليزي	المقاييس الأمريكية	المقاييس الفرنسية
الكثافة أودرجات المعهد الأمريكي لبترول		Specific gravity or API	ASTM D 1298, D 4052	NF T60 172
اللزوجة:		Kinematic viscosity	ASTM D 445 ASTM D 88	NF T 60-100
- عند 20°C	(cSt)	at 20°C		
- عند 37,8°C	(cSt)	at 37.8 °C		
نقطة الانسكاب	(°C)	Pour point	ASTM D 97	NF T 60-105
نقطة الوميض	(°C)	Flash point	ASTM D 56	NF M 07- 011
ضغط ريد البخار عند 7.8°C	(bar)	Reid vapor pressure	ASTM D 323	NF M 07- 007
نسبة الماء	% حجما	Water by distillation	ASTM D 1744	NF T 60-154
نسبة الرواسب و الماء	% حجما	Bottom sediments and water by centrifuge	ASTM D 96 ASTM D 1796	NF M 07- 020
نسبة الكبريت الإجمالية	% وزنا	Total sulfur	ASTM D 2774	NF T 60-142
نسبة كبريت مركبتان	% وزنا	Mercaptan sulfur	ASTM D 1219	NF M 07 022
نسبة الأملاح	% وزنا	Salt content (NaCl)	ASTM D 3230	NF M 07-023
نسبة الملوحة الكلية	% وزنا	Total salinity	ASTM D 3230	NF M 07-023
العدد الحمضي الاجمالي	mg KOH/g of petroleum	Total acid number	ASTM D 3242	NF T 60-110
العدد الحمضي القوي	mg KOH/g of petroleum	Strong acid number	ASTM D 94-62	NF T 60-110
نسبة الرماد	% وزنا	Ash content	ASTM D 482-63	NF M 07-037
نسبة الكربون المتبقي	% وزنا	Conradson carbon residue	ASTM D 189-65	NF T 60-116
نسبة الاسفلت	% وزنا	Asphalt content	IP 143-57	NF T 60-115
نسبة الشمع	% وزنا	Wax content		NF T 66-015
نسبة النيتروجين	% وزنا	Nitrogen content		

الجدول 12.10 بعض الخصائص لخامات مختلفة في العالم ومنتجاتها

اسم النفط	العربي الخفيف	صفانية	زكوم	الكويت	كركوك	إيران الخفيف	إيران الثقيل	السويدية
مصدر الخام / الخصائص	العربية السعودية	العربية السعودية	أبوظبي	الكويت	العراق	إيران	إيران	سوريا
الكثافة d_4^{15}	0.855	0.888	0.822	0.869	0.844	0.856	0.871	0.909
اللزوجة								
عند 20°C (cSt)	10	37	4.3		13*	11	17	150*
عند 37.8°C (cSt)				10				
نقطة الانسكاب (°C)	43 -	29 -	21 -	15 -	22 -	29 -	21 -	
نسبة الكبريت (%) وزنا	1.79	2.85	1.05	2.52	1.97	1.35	1.65	
المردود % حجما								
غاز وبنزين	21	18	28	20	23	20	18	
كيروسين وغاز أويل	35	27	37	33	32	35	34	
متبقي جوي	45	55	35	47	45	45	48	
محتوى الكبريت للمتبقي (350 °C) % وزنا	3.1	4.3	2.2	4.1	3.8	2.4	2.53	

* أخذت هذه اللزوجة عند **(10 °C)**.

تابع **الجدول 12.10**

اسم النفط	زرزيتين	حاسي مسعود	السيدر	بريقا	Statjord	Tia juana	Bachaquero	Rainbow
مصدر الخام / الخصائص	الجزائر	الجزائر	ليبيا	ليبيا	النرويج وبريطانيا	فنزويلا	فنزويلا	كندا
الكثافة d_4^{15}	0.811	0.888	0.841	0.823	0.833	0.865	0.954	0.822
اللزوجة								
عند 20°C (cSt)	6.9*	37		5.6	7.3**			
عند 37,8°C (cSt)			5			11	300	3.8***
نقطة الانسكاب (°C)	12 -	29 -	7+	1 -	4 +	43 -	23 -	2.5 +
نسبة الكبريت (%) وزنا	0.07	2.85	0.37	0.21	0.27	1.1	2.4	0.5
المردود % حجما								
غاز وبنزين	28	18	25	27	32	21	7	40
كيروسين وغاز أويل	40	27	37	34	33	30	20	22
متبقي جوي	32	55	38	39	35	49	73	38
محتوى الكبريت للمتبقي (350°C) % وزنا	0.15	4.3	0.78	0.41	0.51	1.87	3.0	0.8

المصدر: ENSPM Formation-industrie .

* أخذت هذه اللزوجة عند (10 °C).

** أخذت هذه اللزوجة عند (15 °C).

*** أخذت هذه اللزوجة عند (40 °C).

2.10 التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية True Boiling Point Distillation (TBP)

كما سبق ذكره من قبل فإن النفط الخام عبارة عن سائل مزيج معقد من الهيدروكربونات ذات التركيب الكيماوي المختلف. هذه الهيدروكربونات المكونة لهذا النفط تختلف خصائصها عن بعضها البعض كالكثافة، الوزن الجزيئي وغيرها وبشكل خاص درجات غليانها بحيث ترتفع درجة الغليان الهيدروكربون كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب وبالتالي تتغير خصائص هذه الهيدروكربونات. ولمعرفة خصائص هذه الأخيرة بشكل دقيق يتم في المختبر تجزئة الخام عن طريق ما يسمى بعملية التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP.

إذن عملية التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP هذه تعتبر القاعدة الرئيسية التي تبنى عليها عملية التكرير الابتدائي لأي زيت خام، وتسمح بمعرفة مكونات النفط الخام بشكل جيد وتحديد نسب أو مردود القطفات والمشتقات البترولية حسب درجات غليان المركبات التي تكونه. وسنتطرق إلى هذه العملية من حيث أجهزتها الخاصة وطريقة التشغيل في الفصل 13.

هي عملية تقطير تعمل بكفاءة عالية للتجزئة بحيث نحصل في الأخير في الجزء العلوي من البرج أو ما يسمى برأس البرج على مكونات النفط الخام الواحد بعد الأحر بشكل ترتيبي وفق درجات حرارة غليانها. نتيجة هذا التحليل يترجم بمنحنى للتقطير يجمع بين درجات الغليان المسجلة عند رأس البرج والكميات المقطرة.

يتم أولا تقطير النفط الخام إلى قطارات عديدة، كل قطارة لها مدى نطاق الغليان ضيق، أي ذات درجات الغليان الابتدائية (t_I) والنهائية (t_f) قريبى من بعضها البعض مما يسمح باعتبار هذه القطارات المختلفة هيدروكربونات صرفة اعتبارية، حيث نقطة غليانها تساوي المتوسط الحسابي لنقطتي الغليان الابتدائية والنهائية للتقطير $T_m = (T_{ini} + T_{fin})/2$.

تدون درجات الغليان الابتدائية (t_I) والنهائية (t_f) لكل قطارة ثم يحسب نسبة وجود هذه القطارات في البترول وزنا أو حجما وبعدها يرسم على أساسها منحنى درجات الغليان الحقيقية ، أين يتم وضع درجات الحرارة على محور الصادات، والنسبة المئوية للمقطر وزنا أو حجما على محور السينات، وبذلك نحصل على منحنى التقطير لدرجات الغليان الحقيقية لهذا الزيت الخام بحيث من خلاله نستطيع إيجاد درجة الغليان لأي مقطع واسع أو منتج نفطي مقطر في حدود نطاق درجات غليان معينة.

تجدر الإشارة هنا أنه بدءا من نقطة بداية الغليان IP إلى 100 °C يحدد مجال التقطير 5 °C ومن 100 °C إلى غاية 400 °C يكون مجال التقطير 10 °C، أما بعد 400 °C فالمجال يتغير.

وبعد عملية التقطير هذه تجرى على هذه القطفات التحاليل المخبرية الأساسية حسب المواصفات العالمية المذكورة آنفا(أنظر الجدول 11.10) مثل الكثافة، الضغط البخاري، الوزن الجزيئي، نسبة الكبريت الكلي، نسبة الهيدروكربونات البرافينية والأولفينية والنافثينية والآروماتية (PONA) للقطارات الخفيفة. أما بالنسبة للقطارات الثقيلة فأهم التحاليل هي نقطة الأنلين، الكثافة، اللزوجة، محتوى الكبريت ومحتوى الأسفلتين.

ويتم تحليل نتائج الفحوصات السابقة الذكر على شكل منحنيات بيانية لإمكانية استغلالها بشكل عقلاني وميسر في عملية تقويم النفط ومشتقاته.

وفي هذا السياق يمكن حساب بعض الخصائص لقطفات بترولية واسعة بدءا من خصائص قطارات صغيرة عندما تكون هذه الخصائص تتمتع بخاصية الجمع وزنا أو حجما أو مولا . إلى أن هذه الخاصية أو الميزة تنطبق فقط على بعض الخصائص كالكثافة، الضغط البخاري، محتوى الكبريت، محتوى الهيدروكربونات الآروماتية. أما بقية الخصائص كاللزوجة، نقطة الوميض، نقطة الانسياب، العدد الأوكتاني والعدد السيناني فيجب قياسها على القطفة الواسعة نفسها. وفي هذه الحالة إنه من الأفضل عند إجراء عملية التقطير (TBP) الحصول على قطفات شبيهة بالمنتجة في المصافي. وانطلاقا من هذا فإن القطفات المسماة بالقطفات الواسعة والتي تنتجها المصافي في أغلب الأحيان هي كالتالي:

الغازات والمركبات الخفيفة المراديد % وزناً و % حجماً

1- غاز الوقود

ويتركب من الميثان Methane و الإيتان Ethane. ويستعمل عادة كوقود للأفران في المصافي.

2- قطفة البروبان Propane **و البيوتان** Butane

بعد عدة معالجات التنقية من الشوائب تستعمل هذه الغازات كمكونات لغازات البترول المسال (LPG) البروبان التجاري، البيوتان التجاري ثم غاز البترول المسال كوقود للسيارات. للتذكير تستعمل قطفة البيوتان كمركب لوقود البنزين لتصحيح الضغط البخاري.

3- فطفة البنزين

من C_5 إلى C_{10} - C_{11}.

مجال غليان 0 °C إلى 200 °C.

وتسمى أيضا بالنفتا ولها اسخدامات عديدة نظرا لضعف عددها الأوكتاني.

يمكن تقسيم هذه القطفة إلى:

• بنزين خفيف أي C_5 - C_6 مجال غليان 0 °C إلى 80 °C أو 100 °C.

- يستخدم كمكون لوقود السيارات ذي العدد الأوكتاني الضعيف بحيث يمكن إضافة لها مادة لتحسين العدد الأوكتاني مثل ألكيل الرصاص.

- استعمالها كنفتا للبتروكيميا.

- إجراء عملية نزع الإيزوبنتان ليصبح هذا الأخير قاعدة لوقود البنزين.

• بنزين ثقيل أي C_6 – C_{10} /C_{11} مجال غليان 80 °C إلى 100 °C إلى 200 °C.

نظرا لعددها الأوكتاني الضعيف يمكن معالجتها عن طريق التهذيب المحفز Catalytic reforming والحصول على ما يسمى بالبنزين المهذب والذي يعتبر رافدا هائلا لوقود البنزين.

وحدة التهذيب المحفز تعمل أساسا على تحويل الهيدروكربونات البرافينية والنافثينية الموجودة في البنزين الثقيل إلى هيدروكربونات أروماتية ذات العدد الأوكتاني العالي.

4- قطفة الكيروسين

من C_9–C_{10} إلى C_{13} - C_{14}.

مجال غليان من 150 °C – 160 °C إلى 220 °C – 240 °C .

هذه القطفة تستخدم :

- كوقود نفاث JET A1

- للإنارة.

- وكمذيب.

5- قطفات الغازأويل الخفيف

C_{13} – C_{14} إلى C_{20} - C_{25}.

مجال غليان من 150 °C - 240 °C إلى 310 °C - 320 °C.

يستعمل كوقود لمحركات الديزل والتدفئة

6- قطفات الغازأويل الثقيل

C_{20} – C_{25} إلى C_{50} تقريبا.

مجال غليان من 310 °C – 320 °C إلى 400 °C - 410 °C.

يستخدم كوقود لمحركات الديزل الثقيلة أو يمزج مع غازأويل التقطير الفراغي كتغذية لوحدات التكسير بالوسيط المحفز

7- قطفات التقطير الفراغي

مجال غليان 350 °C – 500 °C.

375 °C - 350 °C

400 °C - 350 °C

450 °C - 400 °C

500 °C - 450 °C

تستعمل كتغذية لوحدات التكسير بالوسيط المحفز أو مواد أولية لإنتاج زيوت التزييت.

8- متبقيات التقطير الفراغي

ما يقطر فوق 400°C < T

ما يقطر فوق 450°C < T

ما يقطر فوق 500°C < T

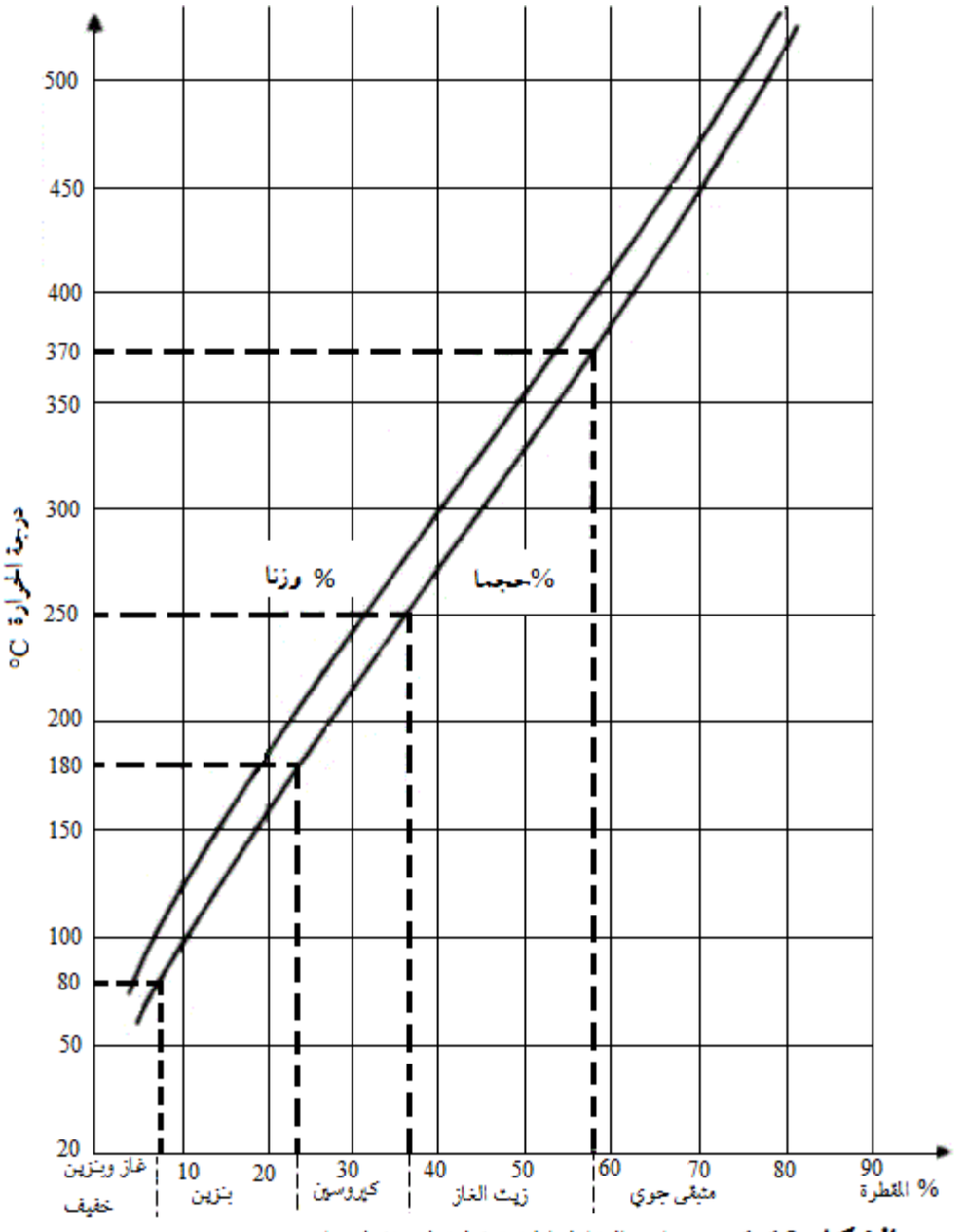
ما يقطر فوق 525°C < T

تستعمل كزيوت التزييت بعد نزع الأسفلت منها وتسمى بالبراستوك.

3.10 المخططات البيانية ونتائج التحاليل

تعتبر منحنيات نتائج الفحوصات السابقة الذكر وبشكل خاص منحنى درجات الغليان الحقيقية TBP من أهم المنحنيات في عملية تكرير النفط، إذ من خلاله نستطيع تحديد مراديد المنتجات النفطية حسب درجات غليانها المعينة وزنا أو حجما كما هو مبين في الشكل 1.10. وهو يعتبر بمثابة الدليل أو البوصلة لرجل المصفى في تعيين المراديد لوحدة التقطير الجوي الحقيقية والذي يسمح له في تحديد الشروط التشغيلية لهذه الوحدة وفق المنتجات المرغوبة.

يتضح من خلال هذه المنحنيات أنه بالإمكان استنباط أية خاصية لأية قطفة بترولية منتقاة، وبالتالي معرفة ما يجب أن يتمتع به هذا المنتج أو ذاك من مواصفات وفق اللوائح الدولية حتى يمكن تسويقه. وانطلاقا من هذا فإن رجل المصفى يستطيع إنشاء وحدة جديدة لمعالجة خاصية ما كإزالة الكبريت من زيت الغاز أو تحديد شروط تشغيلية أخرى لوحدة موجودة للحصول على منتجات يراد تصنيعها وفق مواصفات عالمية جديدة.



الشكل 1.10 منحنيات النقاط الحقيقية لتقطير نفط خام عربي

المصدر: J.P.Wauquier, Pétrole brut, produits pétroliers

الفصل الحادي عشر

إعداد النفط الخام للتكرير

كما سبق ذكره في مواقع عديدة فإن النفط الخام المستخرج من الآبار، بالإضافة إلى الغاز الطليق الموجود فوق طبقة النفط والغاز المذاب في النفط نفسه يرافقه كميات لا بأس بها من الماء والأملاح والشوائب الميكانيكية ذات الأصل غير النفطي، كالرمل والطين. ولا يمكن التعامل مع هذا النفط الخام بمعزل عما يصاحبه من هذه الغازات والشوائب، إذ أن وجودها قد يعقد تشغيل الوحدات الصناعية إلى حد كبير ويخلق مشاكل جد ضارة يصعب حلها في حينها، وقد تكلف ثمنا غاليا لرجال المصافي عند معالجتها.

لذلك يجب على النفط الخام عند وصوله إلى السطح وقبل معالجته في مصافي التكرير أو التصدير أن يخضع لمعالجة مبدئية تجري عموما في مناطق إنتاج النفط نفسها.

هذه المعالجة تشمل أربع مراحل رئيسية :

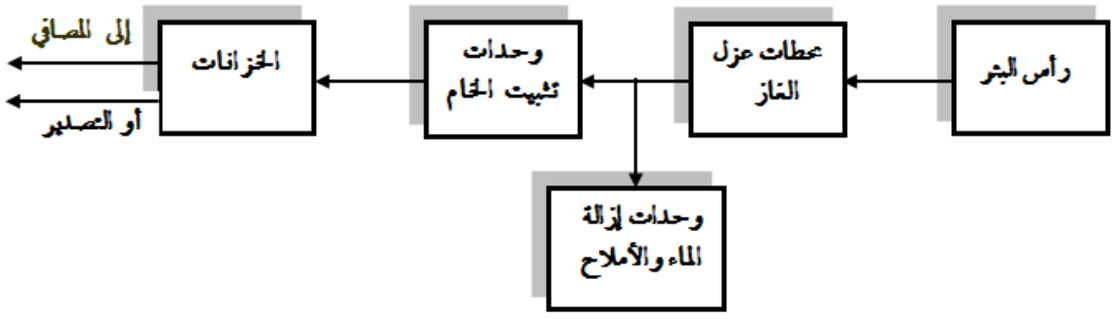
المرحلة الأولى: عملية التحكم والسيطرة على النفط الخام عند رأس البئر؛

المرحلة الثانية: عملية عزل الغازات عن النفط الخام؛

المرحلة الثالثة: : عملية إزالة الماء والأملاح؛

المرحلة الرابعة: عملية تثبيت النفط الخام.

الشكل 1.11 يبين بطريقة بسيطة مراحل إعداد النفط الخام قبل تكريره في المصافي.



الشكل 1.11 مراحل إعداد النفط الخام قبل تكريره في المصافي.

1.11 عملية التحكم والسيطرة على النفط الخام عند رأس البئر (الصورة)

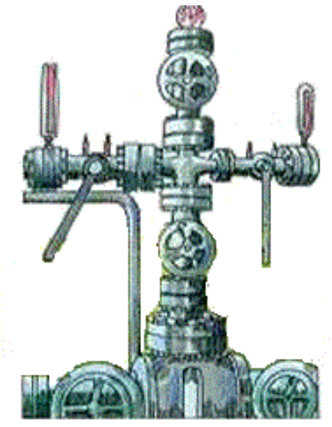
وهي عبارة عن عملية وضع على رأس البئر مجموعة صمامات مجتمعة في كتلة واحدة تستطيع تحمل الضغوط العالية لدى تدفق النفط أو الغاز. توضع هذه الكتلة من الصمامات مباشرة على محور قذف النفط يكون مسبوقا بقذف هائل من ماء وغاز وفق تقنية عالية. بعدها يقوم أحد التقنيين بغلق الصمام الموجود في الأعلى، عندئذ يتوقف النفط عن التدفق إلى الأعلى لتفتح فيما بعد الصمامات الجانبية الموصولة بشبكة أنابيب لتحول النفط المتدفق من البئر إلى صهاريج التخزين. هذه الكتلة من الصمامات يسميها عادة النفطيون بـ « شجرة الميلاد» أو « Christmas tree » وتعني شجرة الصمامات.

تتم عملية التحكم والسيطرة على النفط مباشرة بعد عملية الانتهاء من الحفر حيث تبدأ عملية الإنتاج.

2.11 عملية عزل الغاز عن النفط الخام

كما قلنا سالفا فإن النفط الخام عند استخراجه من البئر يحتوي على نسبة لا بأس بها من ما يسمى بالغاز المصاحب أي الميثان ونظرائه. ويزداد تركيز هذه الهيدروكربونات في النفط كلما كان الضغط في الطبقة النفطية عال. وقد يتبخر الميثان والإيثان والبروبان أثناء تحويل الخام أو نقله من البئر إلى التصدير أو التخزين لتكريره لاحقا آخذا معه البيوتان وبعض الهيدروكربونات السائلة الخفيفة التي تعتبر مركبات ثمينة للبنزين.

كذلك كلما كانت فترة تخزين النفط طويلة كلما كان فقد هذه المركبات أكثر وبالتالي يصبح تركيب القطفات البترولية أقل استقرارا عند وصولها إلى مصافي التكرير. لذلك لمنع حدوث هذه الظواهر والتوقف عن استمرار الفقد تجرى على النفط الخام ما يسمى بعملية عزل الغازات عن النفط الخام Degassing الشكل 2.11.



ومن ناحية أخرى فإنه لا يمكن تخزين النفط ذي الضغط المرتفع في خزانات نظرا للمخاطر الكثيرة التي قد تنجم عن هذا التخزين بالإضافة إلى كلفة هذه الخزانات.

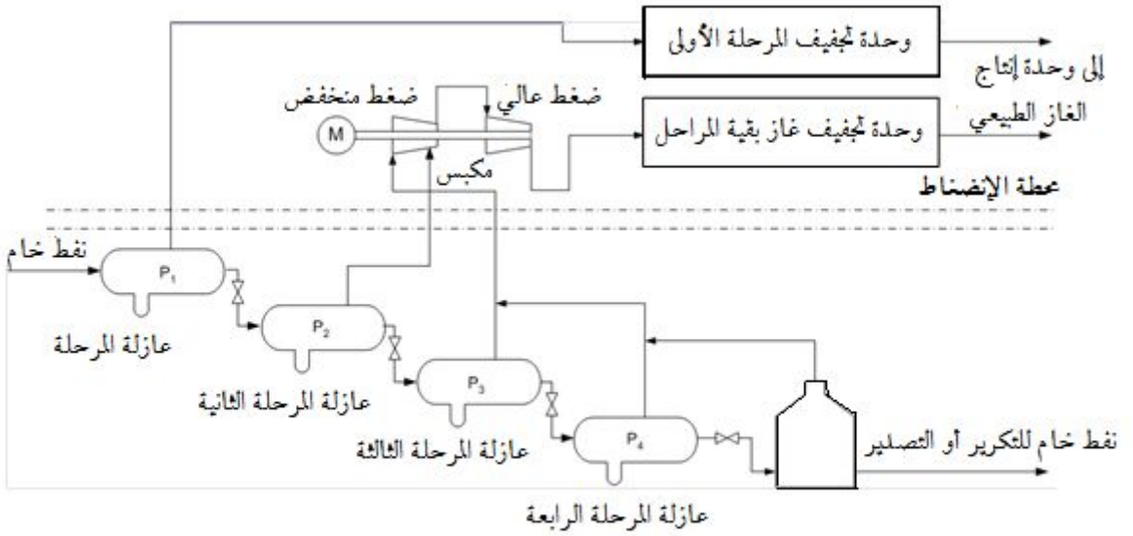
تتلخص العملية في فصل الغاز الحر- الموجود فوق طبقة النفط - والغاز المذاب في النفط مباشرة بعد خروج هذا الأخير من البئر، وذلك عن طريق إمرار النفط عبر أجهزة خاصة تفصل الغاز عن الزيت والماء تسمى عازلات أو فواصل الغاز. وهي عبارة عن أسطوانات عمودية أو أفقية تحتوي على حواجز متعددة لعزل الغاز عن النفط والماء. توجد في منشآت كبيرة تسمى محطات عزل الغاز Degassing station، وذلك بواسطة خفض سرعة حركة مزيج النفط والغاز مع تخفيف الضغط أي التمدد.

تجري عملية عملية عزل الغاز عن النفط الخام عموما على عدة مراحل، يصل عددها إلى أربعة 4 وأحيانا سبعة 7 في حالة وجود ضغط عال في البئر، إذ أن تخفيف الضغط في فاصل واحد قد ينجم عنه نسبة عالية من التبخر وبالتالي سحب القطفات الثقيلة الثمينة. وفي الأخير يصل النفط إلى الخزان المخصص لخزنه حيث يكون الضغط مساويا للضغط الجوي تقريبا.

وفي هذه المرحلة تكون معظم الغازات قد انفصلت فتسحب من أعلى الفواصل بواسطة كابسات ذات عدة مراحل لتوجه إلى أنظمة التجميع ومن ثم إلى مصانع معالجة الغاز.

وتجدر الإشارة هنا أن هذه العملية تسمح بطريقة غير مباشرة إزالة من النفط بعض المواد الآكلة مثل كبريتيد أو (كبريتور) الهيدروجين (H_2S) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) وبعض الأملاح والشوائب.

وتعتبر عملية فصل الغاز على الشكل المذكور غير كافية، إذ تتم بصورة تقريبية فصل كل مكونات النفط الخفيفة من غاز بأنواعه المختلفة الحر والمصاحب و المذاب و أيضا كمية من المياه والشوائب وكذلك يكون قد تم التخلص من أكبر كمية من الغازات الأخرى غير الهيدروكربونية المصاحبة المذكورة آنفا. ويبقي بعد الفصل الأول للغازات كثير من القطفات الخفيفة الثمينة المتطايرة التي قد تتبخر أثناء التخزين في الصهاريج أو عند شحن أو تفريغ البترول والتي قد تسحب معها مواد ثمينة كالبروبان والبيوتان وحتى البنتان، لذلك من الضروري القيام بما يسمى بتثبيت النفط وسندرس لاحقا هذه العملية. أنظر المخطط العام للعمليات الأولية، الشكل 1.11.



الشكل 2.11 مخطط نموذجي لمحطة عزل الغاز وانضغاطه.

3.11 إزالة الماء والأملاح والشوائب العالقة

يصاحب النفط المستخرج من النفط عادة بالإضافة إلى الغاز كمية ليست بالقليلة من الشوائب العالقة غير النفطية على شكل جسيمات صلبة كالرمل والطين، بلورات الأملاح وماء الحفر.

إن وجود الماء والأملاح المذابة في النفط الخام وكذلك الشوائب تعتبر من المواد التي قد تعرقل تشغيل الوحدات الصناعية وقد تحدث ظواهر خطيرة وضارة جدا يصعب حلها وقد تكلف ثمنا باهظا لرجال المصافي أثناء عملية التكرير. ويمكن أن نلخص هذه الظواهر الخطيرة والضارة كالتالي:

• الحت أو تعرية السطوح الداخلية لخطوط الأنابيب؛

• انسداد الأنابيب والمجاري في المبادلات الحرارية والأفران بسبب ترسبات الأملاح والشوائب مما ينجر عنه انخفاض في معامل (coefficient) الانتقال الحراري؛

• تآكل الأجهزة بواسطة تحليل الأملاح بالماء؛

• تسمم الوسائط المحفزة أثناء عمليات التكسير بالحفز؛

• الإسهام في تشكيل المستحلبات الثابتة؛

• خفض جودة المتبقيات البترولية بعد التقطير وزيادة نسبة الرماد فيها؛

• عدم إمكانية الحصول على منتجات مطابقة للمواصفات العالمية؛

• تبخر الماء الموجود في البترول بشدة في أجهزة التسخين ينجم عنه زيادة قوية في حجمه مما يؤدي إلى رفع الضغط في الأجهزة والإخلال بظروف التشغيل مما قد يعرض الوحدة بأكملها إلى خطر الانفجار؛

• أخيرا وليس آخرا عملية إزالة الأملاح غير الجيدة قد تؤدي إلى سحب كمية كبيرة من الهيدروكربونات مع المياه الخارجة من أجهزة الإزالة مما يحدث مشاكل للبيئة يصعب حلها فيما بعد.

• ومن ناحية أخرى عملية نزع الماء والأملاح غير الجيدة تؤدي بالضرورة إلى الحصول على محتوى عالي من الصوديوم في القطفات القليلة حيث تزداد سرعة التكويك في الأفران من ناحية وتتسمم الوسائط المساعدة عند معالجة هذه القطفات من ناحية أخرى.

يعتبر النفط مقبولا للتكرير إذا كانت نسبة المياه فيه لا تتعدى أكثر من 0.3 %، والجسيمات الصلبة محتواها لا يزيد عن1 إلى 1.5 %. وقد لوحظ أنه عندما تكون نسبة الأملاح أكثر من 40 ppm في النفط المعالج، تسارع في الترسبات على مستوى أنابيب المبادلات الحرارية حيث الزيادة في استهلاك المرافق كالماء والكهرباء وغيرها وهذا يعني بداية ظهور تآكل خفيف. لذا يتوجب علي نسبة الأملاح عند مستوى رأس برج التثبيت أن لا تتجاوز 10 ppm.

لهذا من الضروري طرد المياه والأملاح المذابة والشوائب الميكانيكية قبل مرور النفط الخام إلى عمليات التثبيت في وحدة تعتبر أساسية في مقاومة التآكل و هي عملية نزع المياه والأملاح إلكتروستاتيا من النفط الخام، وهو الإجراء الموجود تقريبا في كل وحدات التقطير الجوي.

ومن جهة أخرى فإن الماء المصاحب للنفط الخارج من آبار الإنتاج يحتوي على كمية كبيرة من الأملاح بصورة أساس على شكل كلوريدات مثل كلوريد الصوديوم NaCl، كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$، كلوريد الماغنسيوم $MgCl_2$، وقد تتحلل هذه الكلوريدات بالماء أثناء عملية التقطير معطية بذلك غاز الهيدروكلوريك HCl الذي يتحول بوجود الماء السائل بعد إذابته إلى حمض الهيدروكلوريك المصدر الأساسي للتآكل وبشكل خاص المواد المعدنية. إلا أن هذه الأملاح تختلف في تعاملها مع الماء بشكل انفرادي .

فمثلا كلوريد الصوديوم NaCl لا يتحلل في الماء إلا في درجات عالية من الحرارة بشكل قليل.

كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ فهو يتحلل بنسبة 10 %. أما كلوريد المغنسيوم $MgCl_2$ فهو يتحلل بنسبة كبيرة تصل إلى 90 % مكونا بذلك حمض الهيدروكلوريك الحر ذات فعالية تآكلية قوية حسب المعادلة التالية:

$$MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgOHCl + HCL$$

وكما يحدث التآكل في مناطق ذات حرارة عالية كالأفران والمبخرات وأبراج التجزئة، يحدث أيضا في مناطق حيث تسود درجات الحرارة المنخفضة كالمكثفات والمبردات.

وإذا كان النفط الخام مكبرتا أي به نسبة الكبريت تزيد عن النسبة المقبولة لعملية التكرير، فغاز كبريتور (كبريتيد) الهيدروجين H_2S المتكون أثناء عملية التقطير يدخل في التفاعل مع غاز كلوريد الهيدروجين HCl ليشكلا معا مصدرا قويا لتآكل الأجهزة وخطوط الأنابيب. أما كبريتور الهيدروجين منزوع الماء لا يحدث تآكل لوحده. ولكن بوجود الرطوبة أو عند درجات الحرارة المرتفعة يتفاعل مع الحديد الموجود في أنابيب الأفران والمبادلات الحرارية ومعدات التجزئة، فيتكون كبريتيد الحديد FeS حسب المعادلة التالية (23).

$$Fe + H_2S = FeS + H_2$$

والحقيقة أن كبريتيد الحديد في حد ذاته يشكل غشاء يحمي الحديد ولو جزئيا من التآكل المحتمل. غير أن وجود غاز كلوريد الهيدروجين يسمح لهذا الغشاء FeS الذي يتحلل نتيجة تفاعله مع كلوريد الهيدروجين معطيا كلوريد الحديد $FeCl_2$ وغاز كبريتور الهيدروجين H_2S حسب المعادلة التالية.

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

كلوريد الحديد المتكون يتحلل في محلول مائي بينما كبريتور الهيدروجين المتحرر يدخل من جديد في التفاعل مع الحديد مما يزيد في فعل التآكل. ولمنع خطر التآكل أو على الأقل التقليل منه يحقن ما يسمى بعامل الوقاية من التآكل وهي مادة الأمونيا حيث يتكون كلوريد الأمونيوم NH_4Cl كناتج لتفاعل التعادل. وهذا الأخير قد يسبب أيضا التآكل في المكثفات وأبراج التقطير. لذا من الضروري إزالة الأملاح والماء من النفط الخام أنظر الشكل 8.14 في الفصل 14.

المياه المصاحبة للنفط المتدفق من الآبار توجد على شكل صورتين هما:

1- ماء حر (Free Water) حيث يكون على شكل قطرات أو كميات مختلفة ترافق النفط عند خروجه من البئر.

2- ماء على شكل مستحلب.

بالنسبة للماء الحر والشوائب العالقة مثل الرمل والطين وغيرها فإن فصلها عن النفط الخام يعتبر سهلا نسبيا إذ أن عملية إزالتها تتم في خزانات تعرف بخزانات الترقيد أين يطفو الزيت وتترسب الشوائب والماء في قاع الخزان حيث يمكن إزالتها.

أما بالنسبة للماء على شكل مستحلب فقد تكمن صعوبة فصله لكونه ينتشر على شكل جسيمات صغيرة ويشكل مع الخام بما يسمى بالمستحلب الثابت.

1.3.11 عملية نزع الماء والأملاح من البترول الموجودة على شكل مستحلبات

المستحلب عبارة عن خليط يتكون من سائلين لا يذوبان في بعضهما أو يذوبان جزئيا بحيث يتشتت أحدهما في الآخر على شكل قطرات صغيرة جدا عالقة. والكل يكون مثبتا بعامل الاستحلاب أو مثبت المستحلب.

السائل الذي يشكل هذه القطرات الصغيرة المعلقة يمثل الطور الداخلي ويسمى بالطور المشتت (بفتح التاء)، أما السائل الذي توجد فيه هذه القطرات المعلقة يمثل الطور الخارجي ويسمى بوسط التشتيت.

تعتمد درجة ثبات المستحلبات على طبيعة تعلق أحد السائلين بالآخر أو على أحد الطورين الذي يحوي عامل المستحلب، وعلى طبيعة التركيب الكيميائي لكل من السائلين، بالإضافة إلى لزوجتهما. ومن ناحية أخرى فإن درجة الحرارة تؤثر تأثيرا مباشرا على مدى استقرارية المستحلبات.

أ- المستحلبات البترولية أو الزيتية

هناك نوعان من المستحلبات البترولية: النوع الأول يسمى "الماء في الزيت" Water in Oil Emulsion أي مستحلبات هيدروفوبية Hydrophobic، والنوع الثاني يسمى "الزيت في الماء" Oil in Water Emulsion أي مستحلبات هيدروفيلية Hydrophilic.

المستحلبات "الماء في الزيت" أي المستحلبات الهيدروفوبية Hydrophobic هي أكثر أنواع المستحلبات الموجودة في النفط انتشارا. وهي قطرات صغيرة جدا من الماء تشكل الطور المشتت (بفتح التاء) منتشرة في وسط التشتيت الذي هو الزيت الخام، وكلما قل حجم قطرات الماء كان المستحلب أكثر استقرارا.

أما المستحلبات "الزيت في الماء" فإن قطرات البترول هي الطور المشتت (بفتح التاء) معلقة في وسط مائي.

ثلاثة شروط ضرورية لتشكيل مستحلب ثابت:

- عدم ذوبان السائلين؛
- وجود عامل الاستحلاب الذي بواسطته يستقر المستحلب؛

• طاقة كافية لتشتيت أحد الطورين في الأخر.

أما عامل المستحلب فهو عبارة عن مركبات قد تكون موجودة في النفط الخام أصلا أو قد تضاف أحيانا للنفط لأغراض خاصة. دور هذا العامل يتلخص في كونه يقلل من فعالية التوتر السطحي الموجود على مستوى حدي هذين السائلين، مما يسمح في رفع سطح التماس بين الطورين، بحيث يذوب العامل المستحلب في أحد السائلين مكونا ما يشبه الغشاء. هذا الغشاء يحجب قطرات المادة المشتتة ويمنع اندماجها بل ويشجع على تعلقها. وتعتبر الأسفلتينات وخاصة التي تحتوي على عناصر الكبريت والنيتروجين والأوكسجين والراتنجات والأحماض النافثينية الموجودة في الزيت الخام من أهم عوامل الاستحلاب. وقد تكون هذه المواد مصحوبة بمواد أخرى كالأملاح بالإضافة إلى بعض الشوائب الصلبة التي تجعل المستحلب أكثر ثباتا واتزانا.

كذلك نجد من بين عوامل الاستحلاب البرافينات الذائبة في الزيت وأيضا حبيبات صلبة مقسمة بشكل دقيق والتي تكون مبللة بالبترول أكثر من الماء. مثل كبريتات (سلفات) الحديد، الألومينيوم، الزنك، وكذلك السليكا أي ثاني أكسيد السليكون (رمل الصوان)، الطين، كبريتور الحديد. هذه المواد في الواقع ليس لها نشاط على مستوى السطح، إلا أن تراكمها على سطح التماس بين الزيت والماء يجعل الغشاء أكثر متانة والمستحلب أكثر ثباتا ومن ناحية أخرى، يجب القول أن المستحلب كلما كان أكثر ثباتا واتزانا كلما صعب فصل قطرات الماء عن الزيت أو العكس.

وبالموازاة مع عامل الاستحلاب هناك عوامل أخرى عديدة تعمل على جعل المستحلب أكثر ثباتا وأكثر مقاومة للتحطيم نذكر منها:

• حجم القطرات: وهو أن المستحلب يحتوي على قطرات ذات الأحجام الصغيرة. لذا فإن حجم قطرات الماء يمكن أن يكون من هذه الناحية عاملا لثبات المستحلب.

• عمليات التحريك أو التقليب أو بالأحرى نوع التقليب ودرجة قوته كافية لتحديد حجم قطرات الماء في الزيت أو العكس.

• لزوجة الزيت: للزوجة الزيت دوران، من ناحية فهي تمنع نزوح العامل المستحلب نحو سطح التماس وتحدد في نفس الوقت تكوين القطرات الصغيرة بالتحريك، ومن ناحية أخرى فإن اللزوجة المرتفعة تعتبر عاملا غير ملائم أثناء ترسب قطرات الماء.

• محتوى الماء في المستحلب: عندما تكون نسبة الماء عالية في مستحلب من نوع ماء في الزيت فإن وجود تحريك كبير ضروري لوضع الماء في المستحلب. وبصفة عامة المستحلبات ذات المحتوى العالي من الماء تدعى بالمستحلبات الأقل ثباتا.

• تأثير الشحنات الكهربائية الأستاتية على سطح قطرات الماء والشوائب الصلبة المعلقة يحدث تنافرا متبادلا يمنع تجميع قطرات الماء.

للإشارة يكون المستحلب المتكون من خلط الماء والبترول من نوع "البترول في الماء" إذا كان عامل الاستحلاب يذوب في الماء. أما إذا كان العامل يذوب في الوسط البترولي فيكون المستحلب ذا طابع "ماء في البترول".

إذن يتضح مما سبق أن هذا الغشاء الواقي المتين هو الذي يمنع تجميع هذه القطرات الصغيرة، وبالتالي اندماجها في قطرات كبيرة لتتمكن من السقوط، للترسب حتى يمكن فصلها وإزالتها من النفط الخام. لهذه الأسباب التي ذكرناها يجب إذن كسر هذه الأغشية الواقية حتى يتم فصل الماء والأملاح والحصول على نفط خام بأقل محتوى ممكن من الماء المالح.

ب- آلية إزالة الأملاح والشوائب

بادئ ذي بدء تجدر الإشارة إلا أن آلية إزالة الأملاح والشوائب في النفط الخام تعتمد على الخطوات التالية وبالتتابع وهي:

1- التسخين.
2- الغسل بالماء.
3- الاندماج .
4- الترويق أو الترسيب بفعل الجاذبية.

وكل مرحلة من هذه المراحل المذكورة تؤثر بشكل أو بأخر في إعداد المستحلب للتكسير إلا أن تأثير الجاذبية هو الآلية الأساسية في عملية فصل الماء عن النفط، لذا يجب أن يكون الفرق بين كثافة كل من الماء والزيت بينا جدا حتى تسهل عملية الفصل.

1- التسخين.

للحرارة تأثير مباشر على عملية تحطيم المستحلبات. وبالفعل فإن المعالجة الحرارية للمستحلبات تعجل في فصل الماء عن البترول بحيث في هذه الحالة يزداد ذوبان الغطاء الواقي لعامل الاستحلاب وبعض الهيدروكربونات الصلبة في النفط الخام فتنخفض اللزوجة.

وحسب قانون ستوكس فإن سرعة الترويق Settling Velocity لقطرات الماء في النفط تتناسب عكسيا تبعا للزوجة النفط. فمثلا لو خفضنا لزوجة النفط عشر مرات فإن معدل فصل الماء سيزداد نظريا عشر مرات. وهذا يعني أنه كلما ارتفعت نسبة درجة حرارة النفط قلت لزوجته. لذا فإن استخدام الحرارة العالية سيعزز من معدل الفصل. وتجدر الإشارة هنا أنه مع ارتفاع الحرارة، بالإضافة إلى التأثير المباشر على لزوجة خليط نفط وماء، تزداد أيضا عملية الاندماج (Coalescence).

2- الغسل بالماء

هو طريقة لاستخلاص الأملاح الموجودة في النفط عن طريق انتشار بلورات هذه الأملاح في ماء عذب ذي ملوحة أقل بكثير من ملوحة الماء الموجود في النفط الخام. والغاية من ذلك الحصول على مستحلب رقيق بين خام مملح وماء عذب. تتم عملية الخلط عادة بين ماء الغسيل والمستحلب عن طريق ما يسمى بصمام الخلط يوضع عند مدخل وعاء المعالجة. ومن أجل تحسين عملية انتشار بلورات الملح يحقن أحيانا جزءا من الماء مباشرة في صمام الخلط والجزء الأخر عند طرف التفريغ لمضخة التصريف. وكلما قلت درجة ملوحة الماء في النفط الخام كلما قل حجم الماء المستعمل. وفي حالة النفوط الخام التي تحتوي على بلورات ملحية صلبة، يجب زيادة ماء الغسيل بنسب محددة.

3- الاندماج (Coalescence)

كما سبق ذكره فإن المستحلب هو عبارة عن خليط وثيق لا امتزاجي بين سائلين يتكون من طور مستمر أو مشتت (بكسر التاء) وهو النفط الخام وطور مشتت (بفتح التاء) وهو الماء على شكل قطرات حيث الأبعاد تتغير من 1 إلى 10 µm. وثبات المستحلب يكمن في قوة التجاذب لدى الغشاء الواقي المتكون من مواد تسمى بالعوامل المستحلبة والموجود على السطح البيني (Interface) بين النفط الخام وقطرات المادة المشتتة أي الماء. هذه العوامل هي في العادة هي الاسفلتينات والراتنجات وبعض الحبيبات الصلبة الدقيقة والمعلقة ككبريتات الحديد وكبريتات الزنك وكبريتات الالومينيوم وكربونات الكالسيوم والسيليكا تجعل هذا الغشاء الواقي أكثر متانة والمستحلب أكثر ثباتا يحجب قطرات الماء ويمنع اندماجها.

بالإضافة إلى ذلك وكما سبق ذكره فإنه تحت تأثير شحنات الكهرباء الاستاتية التي تتراكم على سطح قطرات الماء والعوامل المستحلبة يحدث تنافر متبادل يمنع اندماج جسيمات الماء.

لذلك وللحصول على الاندماج بين جسيمات الماء يستعمل المجال الالكتروستاتي ذو الجهد العالي. وعن طريق قوة التجاذب F للقطرات تتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال في الاتجاه المناسب وفق القطبية أولا ثم ثانيا الرج المحدث بالمجال الكهربائي، الأمر الذي يؤدي إلى تصادم القطرات الصغيرة بعضها البعض مما يساعد على اندماجها.

$$F = KE^2r^2\left(\frac{r}{d}\right)^4$$

حيث:

r – شعاع قطرة الماء (m)؛

d – المسافة بين مراكز القطرات؛

E – ممال أو تدرج التوتر الكهربائي؛

K – ثابت.

4– **الترويق أو الترسيب** Settling

وتسمى أيضا عملية التصفيق وتعتبر أخر محطة لإزالة الماء والأملاح قبل فصل الماء عن البترول الخام بحيث تستخدم هذه الأخيرة في كل الطرق المستعملة في الظروف الصناعية.

تخضع عملية الترويق قانون ستكوس Stokes Law التالي :

$$V_d = \frac{2}{9}\left\{\frac{r^2(\rho_1-\rho_2)\,g}{\mu_2}\right\}$$

حيث : V_d – سرعة الترويق (m/s) ،

r – شعاع قطرة الماء (m)؛

ρ_1 – الكتلة الحجمية للطور المشتت بفتح التاء (الماء) (kg/m^3)؛

ρ_2 – الكتلة الحجمية للطور المستمر أو المشتت بكسر التاء (النفط الخام) (kg/m^3)؛

g – تسارع الجاذبية ($9.81m/s^2$)؛

μ_2 – اللزوجة الدينامية للطور المستمر (Pa.s)؛

تجدر الإشارة أن مدة الترويق تكون بين 20 و 30 ثانية.

نستنتج من هذه المعادلة أن إجراء عملية الترويق هذا يكون بطيئا بقدر ما تكون جسيمات الماء (الطور المشتت) صغيرة جدا، بحيث يكون الفرق بين الكثافتين صغيرا هو الآخر، ولزوجة الزيت الخام كبيرة. ومن ناحية أخرى وحسب المعادلة فإن سرعة الترويق لقطرات الماء في الخام تتناسب عكسيا مع لزوجة النفط، لذلك ولتكثيف هذه السرعة يجب التقليل من لزوجة النفط، وذلك عن طريق استخدام التسخين. وفي هذه الحالة يزداد الذوبان للغشاء الحاجز فتنخفض لزوجة الزيت وتتحرك قطرات الماء ويزداد الفرق بين الكثافتين، وبالتالي يسهل الفصل بين الماء والخام.

ج- الطرق الرئيسية لعملية تحطيم المستحلبات

صناعيا تتم عملية تحطيم المستحلبات عن طريق ثلاث طرق رئيسية إما منفردة أو مجتمعة معا وهي الأكثر شيوعا وهي:

1- الطرق الميكانيكية.

2- الطرق الكيماوية.

3- الطرق الكهربائية.

كل واحدة من هذه الطرق المذكورة تمر عبر مراحل أربعة:

- تحطيم الغشاء الواقي لجسيمات المادة المشتتة أي الماء؛
- تجميع هذه الجسيمات لاندماجها في قطرات كبيرة؛
- تعرض هذه القطرات المجتمعة للترويق؛
- وأخيرا فصلها عن الزيت الخام.

إلا أن استخدام إحدى هذه الطرق يتوقف بالدرجة الأولى على طبيعة المستحلب وثانيا على اعتبارات ذات طابع اقتصادي.

1- الطرق الميكانيكية

من بين هذه الطرق نذكر:

أ- الترويق Settling

وتعتمد هذه الطريقة على ترك المستحلبات لمدة طويلة من الزمن دون خلط أو حركة في الخزان وعن طريق الفرق في الكثافة بين الطور المشتت (بفتح التاء) أي الماء والطور الوسط أو المستمر أو المشتت (بكسر التاء) أي الزيت يتم الفصل بينهما، وتعد هذه الطريقة ناجحة بالنسبة للمستحلبات غير المستقرة.

وتستخدم هذه الطريقة عادة في خزانات الترويق بعد خروج النفط من البئر.

ب- تعتمد هذه الطريقة على قانون ستوكس المذكور آنفا بشرط يتم تغيير (g) أي تسارع الجاذبية في المعادلة السابقة بالقوة الطاردة المركزية (F) إذ تساوي :

$$F = \frac{m\ V^2}{R}$$

حيث

$$V = \frac{2\ \pi\ R\ n}{60}$$

وبعد التغيير يصبح F كالتالي :

$$F = \left(\frac{2\pi Rn}{60}\right)^2\ \frac{m}{R}$$

أو

$$F = \left(\frac{2\pi}{60}\right)^2 mn^2 \frac{R^2}{R}$$

وإذا سمينا المجموعة $\left(\frac{2\pi}{60}\right)^2$ بـ k ، فإن المعادلة السابقة و بعد الاختصار تصبح كالتالي: $F = k\ m\ R\ n^2$.

حيث :

V- السرعة الخطية للجسم (m/s)؛

m- كتلة الجسم في الدورة (kg)؛

R- شعاع الدائرة في الدورة (m)؛

n- في (دورة في الدقيقة) أي (R.P.M. revolution per minute).

ينجم عن هذه المعادلة أن قوة الطرد المركزي هو تناسب تربيعي لسرعة الدوران (n)، ومن ثم فإن هذه القوة المركزية تعتمد أساسا على شعاع الدائرة (R). لذلك يعتبر كل من (R و n) قاعدتان أساسيتان لعملية الطرد المركزي.

ويضاف إلى المستحلب عادة 5 إلى % 10 من الماء ثم يسخن الخليط إلى درجة حرارة لا تتعدى 80 °C فيخلط الكل ثم يوجه إلى عملية الطرد المركزي للفصل.

وتعد هذه الطريقة من العمليات المحدودة في الاستخدام، والسبب في ذلك يرجع إلى ضعف الجريان في جهاز الطرد المركزي، والتكلفة الباهضة التي يسبب فيها استغلال هذه الطريقة، ومع هذا كله فإن هذه الطريقة تسمح بالوصول إلى نزع الماء والأملاح نزعا كاملا تقريبا حوالي 99.7% .

ج- الترشيح Filtering

تخضع هذه الطريقة لفصل الماء الموجود في الزيت الخام لما يعرف بظاهرة التبليل أو الترطيب الانتقائي، بمعنى آخر، أن النفط عند إمراره على مقاطع من أخشاب غير راتنجية، عادة من الصفصاف، في صهاريج فصل الماء، تلتصق الجسيمات الصغيرة من الماء على الحوافي الماضية لهذه المقاطع، فتتجمع هذه الجسيمات لتكون قطرات كبيرة من الماء لتسقط بعد ذلك بسهولة في قاع الصهريج عن طريق الجاذبية.

لقد أعطت هذه العملية مردودا كبيرا نسبيا، ولازالت مستخدمة لحد الآن، إلا أن العائق الكبير لهذه الطريقة، يوجد في الانسداد السريع للمساحة المرشحة بالشوائب، لذلك تبديل المقاطع داخل الخزان ضروري كلما دعت الحاجة لذلك.

وتستعمل حاليا مواد أخرى كالقطن والنسيج البلاستيكي كمواد معوضة لأخشاب الصفصاف.

2- الطرق الكيميائية

تعتمد هذه الطرق على استخدام مواد كيماوية يطلق عليها كاسرات المستحلب التي تتدخل بين طبقة الماء والزيت لتحطيم الغشاء الرقيق المحيط بالسطح الخارجي لقطرة الماء في المستحلب. وتعتبر هذه الطريقة مماثلة تماما لطريقة تشكيل المستحلب إلا أن تأثيرها يكون على سطح التماس بين السائل والشوائب سواء كان السائل ماءا أو زيتا.

وأثناء العملية يستبدل السطح وتتحرر قطرات الماء لتندمج في بعضها وتكون ما يشبه العناقيد. وتتم هذه العملية عادة باستخدام التسخين لتقليل لزوجة النفط والتعجيل في عملية كسر الاستحلاب فيسهل تحرك القطرات فتقل استقراريتها وثباتها ومن ثم يزداد حجمها فتضغط على السطح الخارجي لقطرة المستحلب فتحطمه، لتتمكن في الأخير الخروج من الغشاء الحاجز الذي يغلف المستحلب.

تدخل مانعات الاستحلاب يمكن أن يكون في مواقع مختلفة:

• في الأنبوب المؤدي إلى الوحدة الخاصة بتحطيم الاستحلاب مثلا في خزان إزالة الأملاح والماء،
• حقنها في خزانات الترويق بعد خروج النفط من البئر،
• أو ضخها مباشرة في آبار البترول.

الغرض من هذه الطريقة الأخيرة هو معالجة المستحلب المتكون جديدا، بحيث لا يسمح له بالعيش مدة زمنية طويلة، وبالتالي منعه من الاستقرار الطويل أثناء التخزين. ويعتمد اختيار المادة المانعة للاستحلاب على طبيعة النفط، كمية وتركيبة الطور المائي، درجة الحرارة وسرعة الترويق.

كاسرات الاستحلاب عبارة عن خليط متكون من مركبات عديدة تسمى بالمواد المنشطة سطحيا Surfactant agents .

ولكل حالة يوجد أكثر من امتزاج لهذه المواد. وقد تكون هذه المواد ذات طبيعة سالب الأيونية أي مواد أنيونية Anionic أو مواد ذات طبيعة موجب الأيونية أي مواد كاتيونية Cationic. وقد تكون ذات طبيعة غير أيونية، لذا من الضروري قبل استعمال هذه المواد، إجراء بعض الفحوصات المخبرية على الخليط المستحلب للتعرف على طبيعته الأيونية.

وتعتبر أفضل مانعات الاستحلاب تلك المواد التي يسهل الحصول عليها وذات فعالية كافية، وبتكاليف قليلة، والتي لا تتسبب في تآكل المعدات والأجهزة، ولا تغير خصائص النفط الخام.

لقد وجدت الطرق الكيميائية رواجا واسعا لكونها تتميز بالبساطة والليونة. عيوب هذه الطريقة يتمثل في استهلاك كبير للمواد الكاسرة للاستحلاب، إتلاف بعض قطفات البنزين الخفيفة، ضرورة استخدام عدد كبير من الخزانات، وأخيرا تلوث المياه الصناعية.

3- الطرق الكهربائية

تعتبر الطرق الكهربائية قديمة في حد ذاتها، إذ يرجع استعمال التيار الكهربائي المتردد إلى بداية القرن العشرين، ويرجع سبب هذا الاستخدام الواسع لهذه الطريقة، لعدم بلوغ النتائج المرجوة من الطرق السابقة الذكر.

فقد يصاحب النفط الخام عند إنتاجه من الآبار أملاح غير التي ذكرت سابقا، وهي أملاح غير عضوية كأملاح البيروم، اليود، النحاس، المنغنيز، الفضة، القصدير، الفناديوم، الحديد، ... إلخ، بحيث لا يمكن فصل هذه المياه والأملاح بالطرق الميكانيكية أو الكيماوية.

وتعتمد هذه الطريقة الشكل 3.11 على استخدام مجال كهربائي متردد ذي جهد عال على قطرات المستحلب المشحون، فيتأثر هذا الأخير وينكسر، فتتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال، وتتجه إلى الالكترودات ويتغير اتجاه حركة القطرات مع تردد المجال بحيث أن القطرات ذات الشحنات الموجبة تتجاذبقرب الإلكترود (القطب) السالب لتنمو، والقطرات ذات الشحنات السالبة تتكدس قرب الإلكترود (القطب) الموجب، الأمر الذي يؤدي إلى تصادم القطرات بعضها ببعض، فتندمج مع بعضها، ومن ثم يزداد حجمها، فيسهل سقوطها، ثم فصلها. أما القطرات غير المشحونة فبدخولها المجال الكهربائي تتحول إلى جزيئات ثنائي القطب، وعندما تكون قوة المجال الكهربائي كافية ينكسر الغشاء الوقائي ليسمح للقطرات بالاندماج والاتحاد ومن ثم سقوطها وفصلها. ولزيادة سرعة الإجراء يضاف للمستحلب قبل إجراء العملية، قليل من المحلول القلوي الكاوي أي هيدروكسيد الصوديوم NaOH لتعادل الأحماض العضوية، أي

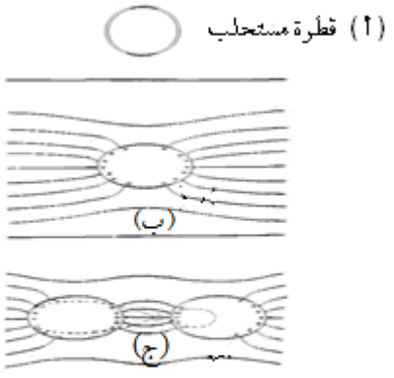
إبطال مفعولها، ورفع الموصلية الكهربائية للماء.

ومع أن هذه الطريقة هامة في حد ذاتها إلا أن لها عيوب أهمها:

1- انخفاض إنتاجيتها وخاصة إذا كان المستحلب يحتوي على كمية كبيرة من الماء؛

2- في حالة تغيير نسبة الماء في المستحلب يتأثر نظام التشغيل ويصعب المحافظة عليه.

عملية إزالة الماء والأملاح عن طريق أوعية أو صهاريج إلكتروستاية يمكن أن تتم على مرحلة واحدة أو أكثر (مرحلتين أو ثلاث) باستخدام أكثر من صهريج إلكتروستاتي واحد يوضعون بالتتابع حسب محتوى الأملاح الموجودة أصلا في الخام و نسبة الأملاح المسموح بوجودها في النفط الخام المعالج.



الشكل 3.11 رسم تخطيطي يبين دور التيار الكهربائي في تجميع قطرات المستحلب.

وفي هذه الحالة فالعملية، بالإضافة إلى ما سبق ذكره تمتاز بفائدتين اثنتين هما:

1- أن هذه الصهاريج أو الأوعية تحتاج إلى وقت مهم للصيانة، نظافة وتنقية دورية نظرا للترسبات التي تنزل إلى قاع الوعاء. لذا فإن العملية تتم على مرحلتين أو أكثر إذ تسمح بالعمل في وعاء أولي بينما يكون الوعاء الثانوي أو الثالث تحت عملية الصيانة.

2- أن كمية الماء المضافة للغسيل، في حالة العملية متعددة المراحل ، يمكن أن تنقص بالنسبة للعملية ذات المرحلة الواحدة.

هذا وقد تكون عملية إزالة الماء والأملاح في وعاء واحد به عدة مستويات.

وكل مستوى يتميز بإلكترودات مسطحة ونفاذية.

2.3.11 عملية إزالة الماء والأملاح بواسطة الطرق الثلاثة مجتمعة

تعتمد هذه العملية على استخدام الطرق الثلاثة المذكورة آنفا مجتمعة في وحدة مركزية، بحيث تطبق حاليا بشكل واسع في الحقول النفطية مثلما في مصافي التكرير لنزع الماء والأملاح من النفط الخام. الشكل 4.11 يشرح بوضوح عملية إزالة الماء والأملاح باستخدام الطرق الثلاثة السالفة الذكر.

يضخ النفط الخام المستحلب المنزوع منه الغاز من فواصل الغاز إلى المبادلات الحرارية، حيث يسخن مسبقا إلى الدرجة الحرارية المطلوبة لتقليل اللزوجة، ليتجه بعدئذ إلى صمام الخلط. تدفع المادة الكاسرة للاستحلاب إلى خط سحب النفط عن طريق مضخة تنسيب (أي مضخة مزج نسبي)، يضاف ماء صافي قبل أو بعد المبادل الحراري، ثم يمرر المزيج المكون من النفط الخام، المستحلب، الماء الصافي، والمادة الكاسرة للاستحلاب خلال صمام الخلط، لتوفير التلامس التام بين البترول المستحلب والمادة الكاسرة للاستحلاب ليدخل بعد ذلك في وعاء نزع الأملاح، حيث يمرر فيه مجال كهربائي ذي جهد عال.

الشكل 5.11 يبين منظر قطاعي لوعاء إزالة الماء والأملاح يوضح بداخله العلاقة بين المستحلب ماء - خام والمجال الكهربائي العام والذي يشتمل على مجالين اثنين وهما:

أ- مجال بفولتية ضعيفة حوالي 200 V/cm يسمى"مجال أولي" يعمل بين السطح البيني الضاغط على النفط الخام وقطرات الماء والإلكترود الأول.

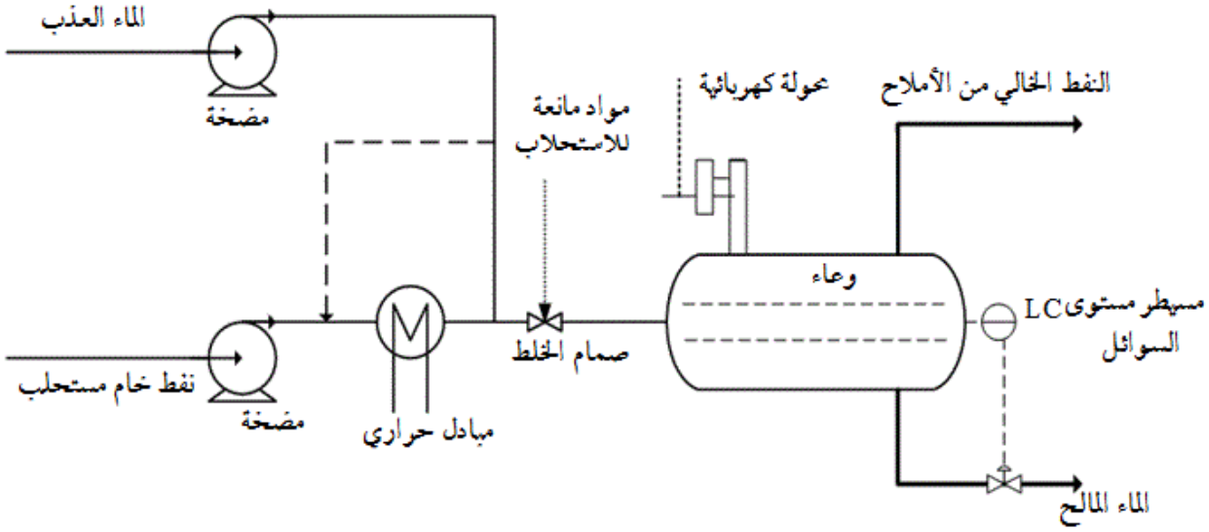
ب- مجال كهربائي أخر حيث شدة تياره عالية جدا تقدر بحوالي 1000 V/cm يدعى "مجال ثانوي" يعمل بين الالكترود الأول و الإلكترود الثاني.

في هذا الوعاء، يمر المزيج عبر قنوات التوزيع ليدخل في فولتية عالية أين يلتقي بالإلكترودات، حيث يتم تحطيم المستحلب. ونتيجة لذلك تتحرك قطرات الماء المشحونة فتتصادم مع بعضها بالإلكترودات، ثم تندمج مع بعضها لتشكل قطرات أكبر حجما مما يسهل ترويقها في أسفل الوعاء. وفي هذا الأخير يتجمع كل من الماء والأملاح المذابة والشوائب المتبقية لتسحب بشكل متواصل و أوتوماتي في خزان خاص. أما النفط الخام النقي الخالي من الماء والأملاح وغيرها فإنه يتدفق عبر أنبوب يقع أعلى الوعاء ليتوجه إلى وحدات التثبيت.

وقد تتم العملية المذكورة أعلاه في مرحلة واحدة أو أكثر (مرحلتين أو ثلاثة) .ويتوقف ذلك على نسبة الأملاح الموجودة أصلا في النفط الخام مما سبق ذكره آنفا.

وبهذه الطريقة، تصل درجة عملية نزع الماء إلى حوالي % 98- 99 ، أما النسبة الخاصة بإزالة الأملاح فقد تصل إلى % 97 .

يعتبر النفط الخام صالحا للاستعمال في وحدات التكرير، إذا كان لا يحتوي على نسبة أكثر من 0.1 - % 0.5 من الماء.



الشكل 4.11 مخطط عملية إزالة الماء والأملاح باستخدام الطرق الثلاثة.

3.3.11 بارامترات ضبط عملية إزالة الماء والأملاح

تخضع عملية إزالة الماء والأملاح إلى ضبط ومراقبة بعض برامترات وعاء المعالجة التي تؤثر بشكل أو بأخر على عمل وكفاءة ونجاعة عملية إزالة الماء والأملاح.

تجدر الإشارة هنا أن ضغط التشغيل المعمول به هو في حدود 10 إلى 12 bar وهو الضغط الضروري للعمل في الطور السائل.

يمكن أن نحصر عدد العوامل التي يتوقف عليها شغل وعاء المعالجة إلى سبعة وهي (79):

1- مستوى السطح البيني Interface level بين الماء والخام؛

2- درجة حرارة التسخين؛

3- معدل ماء الغسيل المضاف؛

4- نقطة أو مكان حقن ماء الغسيل؛

5- طبيعة ماء الغسيل؛

6- فقد الضغط عند صمام الخلط؛

7- طبيعة ومعدل كاسر المستحلب.

1- مستوى السطح البيني بين الماء والخام

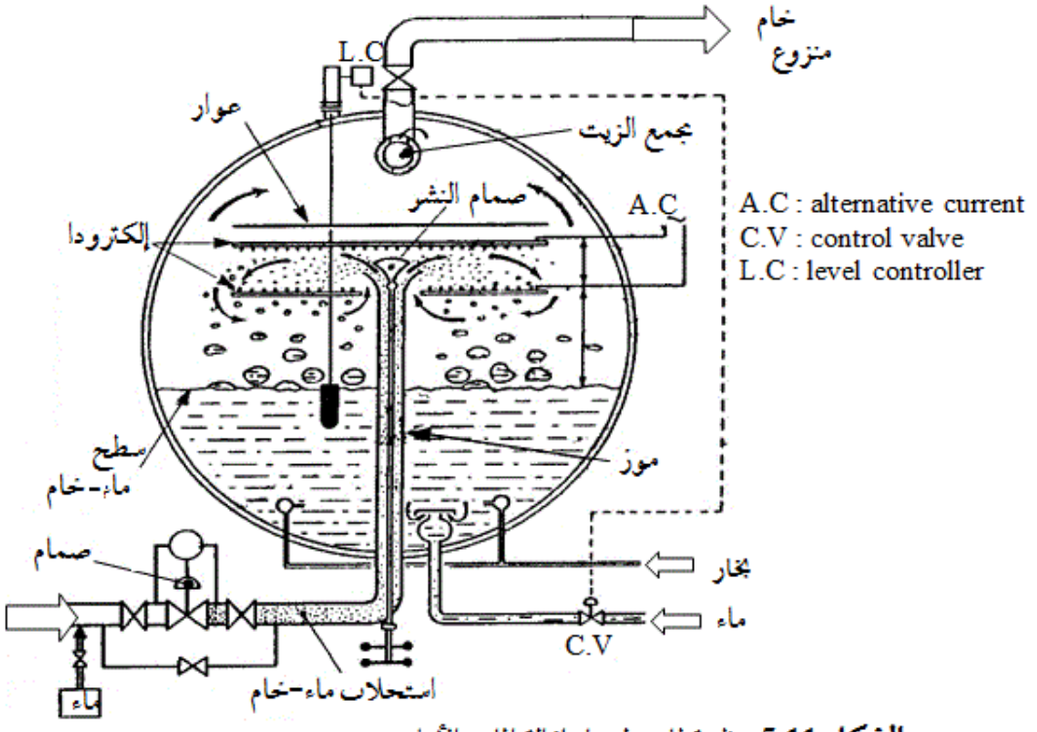
عادة صانعو أجهزة فصل الماء عن الخام يحددون مستوى الماء المروق، الذي يشكل مع الألكترود في المجال الأولي ذي الجهد الكهربائي Potentiel "0". لذا كل تغيير يحدث في هذا المستوى سيؤدي حتما إلى تغيير في المجال الكهربائي الأولي الذي يخضع للقانون التالي:

$$E_1 = \frac{E_0}{h}$$ حيث:

E_1 - المجال الأولي للتوتر الكهربائي؛

E_0 - التوتر بين الألكبرودات؛

h - المسافة بين السطح البيني والألكترود الأقل.



الشكل 5.11 منظر قطاعي لوعاء إزالة الماء والأملاح.

المصدر: ENSPM FI.

فإذا كان مستوى الماء في خزان المعالجة مرتفعا جدا، فإن المجال الكهربائي يكبر، ومن ثم مدة الترويق تنقص وعندئذ يسحب الماء مع النفط الخام المنزوع منه الأملاح والماء وبذلك يحصل اضطراب في عملية الاندماج ومن ثم يصعب الفصل، وهذا يؤثر سلبا على عملية التقطير.

2- درجة حرارة التسخين

تتوقف درجة حرارة التسخين لعملية إزالة الماء على كثافة الخام وعلى لزوجته. وكما قلنا سابقا فإن سرعة الترويق تتناسب عكسيا مع لزوجة النفط الخام وتتبع الصيغة التالية (79):

$$\frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\mu_2}$$

حيث:

ρ_1 – الكثافة الحجمية للماء؛

ρ_2 – الكثافة الحجمية للنفط الخام؛

μ_2 – لزوجة النفط الخام وهي دالة تتبع درجةالحرارة.

لذا فإن درجة حرارة تسخين النفوط الخام وإن اختلفت فهي تمثل نفس القيمة للمعيار المذكور الذي يبقى ثابتا حسب الصيغة المذكورة سابقا.

$$\frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\mu_2} = \text{const}$$

الجدول 1.11 يبين تغيير درجات حرارة عملية إزالة الماء عند الترويق الثابت (79).

الجدول 1.11 العلاقة بين درجة حرارة إزالة الأملاح والكثافة

النفط الخام	أصل الخام	الكثافة (°API)	درجة الحرارة إزالة الأملاح (°C)
حاسي مسعود	الجزائر	45	(50)
قطر	قطر	41.3	70-80
موربان		39.5	70-80
أم شايف		37	100
كركوك	العراق	36	120
بوني	نيجيريا	32	120
إيراني خفيف	إيران	33.7	140-150
الزبير	العراق	34.5	140-150
عربي خفيف	السعودية	34.4	140-150
عمان	عمان	33.5	140-150
فوركادوس		30.8	140-150

المصدر : Procédés de séparation Wauquier, J.P.

يظهر من خلال الجدول أنه بالإمكان نظريا إزالة الأملاح لنفط جزائري عند حدود 50 °C، بينما نفط العربي الخفيف تحتاج إلى درجات حرارة أكثر في حدود 150 °C - 140.

3- معدل ماء الغسيل المضاف

قوى التجاذب أو قوة الاندماج الكهربائي بين القطرات تتأثر مباشرة بكمية الماء المحقون. وهذا يعني أن نسبة الماء المضاف تؤثر على سرعة الاندماج (V_c). وفي الوقت نفسه، سرعة الاندماج تتوقف على درجة الحرارة عن طريق اللزوجة (μ) كما سبق ذكره أنفا. وبعبارة أوضح ومن أجل الحصول على نتائج حسنة فإن نسبة الماء المضاف تتوقف على طبيعة الخام للمعالجة ودرجة الحرارة المستخدمة كما نراه موضحا في الجدول 2.11 (79).

إذن أي نقص في درجة الحرارة يمكن أن يعوض بزيادة في ماء الغسيل وذلك من أجل المحافظة على سرعة الاندماج اللازمة.

غير أن هذه الزيادة إذا كانت أكثر من النسبة المحددة لها فقد تحدث مشاكل في وعاء المعالجة منها علو في مستوى الماء أو سحب الماء مع النفط المعالج أو تشكيل رغوة تضطرب كل العملية.

الجدول 2.11 نسبة ماء الغسيل المضاف وفق درجة حرارة عملية نزع الماء والأملاح

النفط الخام	الكثافة (API°)	المعدل الأدنى لماء الغسيل (% حجما نفط خام)			
		110°C	120°C	140°C	150°C
كركوك	36	3-4	3-4	-	
الزبير	34.5	5-6	4-5	4	
عمان	33.5	6-7	5-6	5	
المرقان	31.8	6-7	6-7	5	
كويت	31.2	7-8	7	6	
فوكادوس	30.8	4-5	4-5	3-4	
صفانية	28.3	10 ≤	10 ≤	8-10	7-8
بوني وسط	24.8	10 <	10 <	8-10	7-8

4 - نقطة أو مكان حقن ماء الغسيل

يتم حقن ماء الغسيل عادة عند طرف التفريغ لمضخة التصريف وقبل المبادلات الحرارية والموضوعة قبل وعاء النزع كما موضح في الشكل 4.11. هذه الطريقة تصبح حتمية إذا كانت عملية النزع تجري عند درجات الحرارة العالية، والماء المستعمل غير عذب، وهذا لمنع حدوث ترسبات هامة في المبادلات الحرارية المستعملة للتسخين الأولي للنفط قبل دخوله إلى وعاء النزع. هذا وقد يتم أحيانا حقن الماء عند جهة سحب النفط من المضخة.

كذلك يمكن حقن جزء من ماء الغسيل عند جهة التفريغ للنفط من المضخة، والجزء الأخر عند صمام الخلط. ويبين الجدول 3.11 باختصار الظروف الاعتيادية لعملية نزع الماء والأملاح حسب كثافة API° للنفط الخام.

الجدول 3.11 الظروف الاعتيادية لعملية نزع الماء والأملاح حسب كثافة API° للنفط الخام

كثافة الخام (API°)	درجة حرارة عملية النزع (°C)	الحد الأدنى للماء (حجما%)
40 <	110	2-4
30-40	110	4-8
30-40	120	4-7
30 <	140	8-10
30 <	130	10 ≥

5- طبيعة ماء الغسيل

يستعمل لإزالة الأملاح مياه التكثيف المستخدمة في التقطير الجوي والفراغي والإجراءات الأخرى كإجراء التكسير بالوسيط. هذه المياه تخضع مبدئيا إلى عملية استئصال عن طريق بخار الماء لنزع NH_3 و H_2S.

كذلك يستخدم لهذا الغرض المياه العذبة كمياه إضافية لتكملة الحقن. غير أن هذه المياه جد مؤكسجة، ولذا من الأفضل استعمالها بعد الخليط مع مياه الإجراءات. وهذا مما يسمح بإزالة الأكسيجن عن التفاعل مع الكبريتات الموجودة في المياه الآتية من الإجراءات.

6- ضغط التشغيل وفقد الضغط عند صمام الخلط

الضغط في الحقيقة ليس له تأثير مباشر على ملوحة النفط الخام غير أنه يؤثر على سير عمل وعاء فصل الماء والأملاح عن الخام. لذا يجب المحافظة على ضغط كاف لمنع حدوث تبخر النفط.

في حالة سقوط الضغط فإن أبخرة الهيدروكربونات تكون مشبعة بالماء وعندئذ تكون موصلة للكهرباء أكثر من الخام. وهذا يسبب استهلاك مفرط للقدرة الكهربائية.

فقد الضغط ΔP على مستوى صمام الخلط هو في الواقع يقيس درجة الخلط بين النفط الخام وماء الغسيل. فهو يسمح للماء بالوصول إلى بلورات الملح لذوبانها مسببا خليط قويا بين الماء والنفط الخام. غير أنه يلاحظ أنه بزيادة الفقد التفاضلي عند قيمة ثابتة فإن الملوحة وهو ما يسبب في تكوين مستحلبات ثابتة يصعب تكسيرها. نظريا غسل النفط الخام يكون جيدا بمقدار ما يكون تشتت الماء دقيقا أكثر، وفي هذه الحالة فقد الضغط على مستوى صمام الخلط يكون عاليا جدا. لذا يجب إيجاد توافق بين كل من فقد الضغط، درجة الحرارة ونسبة الماء الغسيل.

قيمة هذا الفقد تختلف من خام لأخر، وتعتمد على نوعية الخام خفيف أو ثقيل. وهي تحدد بالتجربة لكل نفط وتكون من 1.5 bar للنفوط الخام الخفيف وأقل من 0.5 bar للنفوط الخام الثقيل.

7- طبيعة وكمية كاسر المستحلب

المواد المنشطة سطحيا (Surfactants Agents) هي مركبات كيميائية تضاف إلى عملية نزع الماء والأملاح، جزيئاتها تشتمل على اثنين أو ثلاث مجموعات وهي كوبوليميرات أوكسيد الأيتيلين (ethylene oxide) و أوكسيد البروبيلين (Propylene oxide) أحيانا مكدسة بالرانتيجات فينول – فورمول أو مجموعة ثنائي الحمض العضوية.

النسب المعمول بها قد تصل إلى 3 ppm وأحيانا إلى 10 ppm إلى نسبة إلى البترول الخام. تطبق النسب العالية جدا على النفوط الخام الأكثر لزوجة أو الأكثر أسفتيلية.

تضاف هذه المواد إما قبل ضخ النفط عن طريق مضخة التصريف أو في ماء الغسيل. والأكثر شيوعا هو حقنها مباشرة عند صمام الخلط.

4.3.11 إزالة الماء والأملاح من النفوط الثقيلة

إلى جانب النفوط الخام الخفيفة والمتوسطة يوجد ما يسمى بالنفوط الثقيلة وهي نفوط تتميز بخصائص معينة الجدول

4.11 (79) والتي عند معالجتها أثناء عملية التكرير تثير مشاكل خطيرة. لذا فإن عملية إزالة الماء والأملاح منها تتطلب ظروف تشغيلية خاصة.

• لزوجتها العالية جدا، تجعل استخدام الحرارة متواصلا أثناء كل فترة المعالجة، وهذا ما يزيد في التكلفة.

• محتواها العالي من الأسفلتين يتسبب في إتلاف عملية الإزالة لذا ينصح بأن العملية تتم على مرحلتين أو أكثر ودرجات الحرارة لا تقل عن 130-150 °C.

• كثير من الأحيان وللضرورة يضاف إلى الزيت الثقيل بنزين أو غازأويل بنسب عالية نوعا ما قد تصل في بعض الحالات إلى 30 % لصهرها بالرغم من الاستخدام المتواصل للحرارة.

• تضاف كاسرات المستحلب في الزيت نفسها بجرعات مختلفة قد تصل إلى 100 ppm.

•وأخيرا المدة الزمنية المخصصة لعملية إزالة الماء والأملاح تكون بين ساعة إلى ساعة ونصف.

الجدول 4.11 بعض الخصائص الفيزيائية الكيميائية المتميزة لبعض النفوط الثقيلة في العالم (79)

النفط الخام	الكثافة °API	اللزوجة (mm^2/s)		S %	V ppm	N_i ppm	اسفلتين %	زيت الغاز	*قطارة	متبقي
		50°C	20°C					(%وزنا)		
بوسكان (فنزويلا)	10. 1	5 600	250 000	5.5	1 200	150	15	14	18	68
جوبو (فنزويلا)	9.2	34 000	-	4.1	405	94	-	12	28	60
باتفلور الشمالية (كندا)	10	15 000	-	4.05	151	72	-	14.4	85.6	
لاغونيلاس (فنزويلا)	16.8	200	1 100	2.2	270	35	4-10	22.5	77.5	
قياره (العراق)	16.4	150	500	7.3	115	40	-	15	40	45

*المقصود هنا هو قطفات نقاط غليانها أقل أو تساوي قطفة زيت الغاز.

5.3.11 نسبة أداء عملية إزالة الأملاح والشوائب العالقة

تعتبر نسبة أداء عملية إزالة الأملاح والشوائب العالقة مقبولة في حدود 85 إلى 95 % وذلك عن طريق قياس نسب إزالة الأملاح وهي كالتالي:

• محتوى الماء في الخام المنزوع منه الأملاح عموما أقل من 0.2 % حجما بالنسبة للخام العادي أما بالنسبة للخام الثقيل يمكن أن تصل هذه النسبة إلى 0.4- 0.5 % حجما.

• محتوى المواد الهيدروكربونية في المياه الخارجة من خزان الفصل لا يتعدى عادة 200 ppm.

تجدر الإشارة هنا أنه لمنع حدوث ظاهرة التآكل يحقن عادة في النفط الخام المزيل منه الأملاح عند رأس برج التقطير الصودا (كربونات الصوديوم). هذه الأخيرة تمنع التحلل بالماء (Hydrolyse) أملاح كلوريد الكالسيوم والمغنيزيوم على شكل كلوريد الهيدروجين (HCl) الذي كما هو معروف المركب الشديد التآكل عندما يذوب في الماء المكثف عند رأس البرج. لذا تعمل الصودا على تعديل أي تحويل هذه الأملاح إلى NaCl.

كذلك يجب الإشارة في هذا الصدد أن مراقبة آداء وكفاءة عملية إزالة الأملاح تتم عن طريق خمسة أنواع من القياسات (79) وهي :

- قياس محتوى الأملاح في النفط الخام قبل إزالها وبعد إزالتها؛
- قياس الصوديوم في المتبقي الجوي؛
- قياس الكلوربدات عند رأس برج التقطير الجوي؛
- قياس محتوى الماء في الخام المنزوع منه الأملاح؛
- قياس المواد الهيدروكربونية في المياه الصادرة من مزيل الأملاح.

4.11 عملية تثبيت أو تركيز النفط الخام

كما سبق ذكره سابقا يتم فصل الغاز عن البترول في حقول البترول في أجهزة خاصة تسمى مصائد أو عازلات في محطات تسمى بمحطات عزل الغاز Degassing station. غير أن هذه العملية لا تكفي إذ يبقى بعد الفصل كثير من القطفات الخفيفة والثمينة التي قد تتبخر أثناء التخزين أو عند صب البترول في الصهاريج.

لذلك تتم عملية أخرى لفصل الغاز أعقد من الأولى وفي نفس مناطق إنتاج الزيت الخام تسمى بعملية تثبيت النفط. وتأتي مباشرة بعد عملية إزالة الماء والأملاح وتنقية النفط الخام من الشوائب. وتعتبر المرحلة الأخيرة التي تجرى في مواقع إنتاج النفط حيث يوجه النفط المثبت إما إلى مصانع التكرير أو للتصدير.

وبصفة عامة تتم عملية تثبيت أو تركيز النفط الخام في وحدات التثبيت النفط الخام للأسباب التالية:

أ- فصل القطفات الخفيفة المذابة في النفط التي لم يكمل عزلها في المرحلة الأولى كالميثان والإيثان وجزء من البروبان، لاستعمالها كوقود في الصناعة أو بعثها إلى وحدات معالجة الغاز.

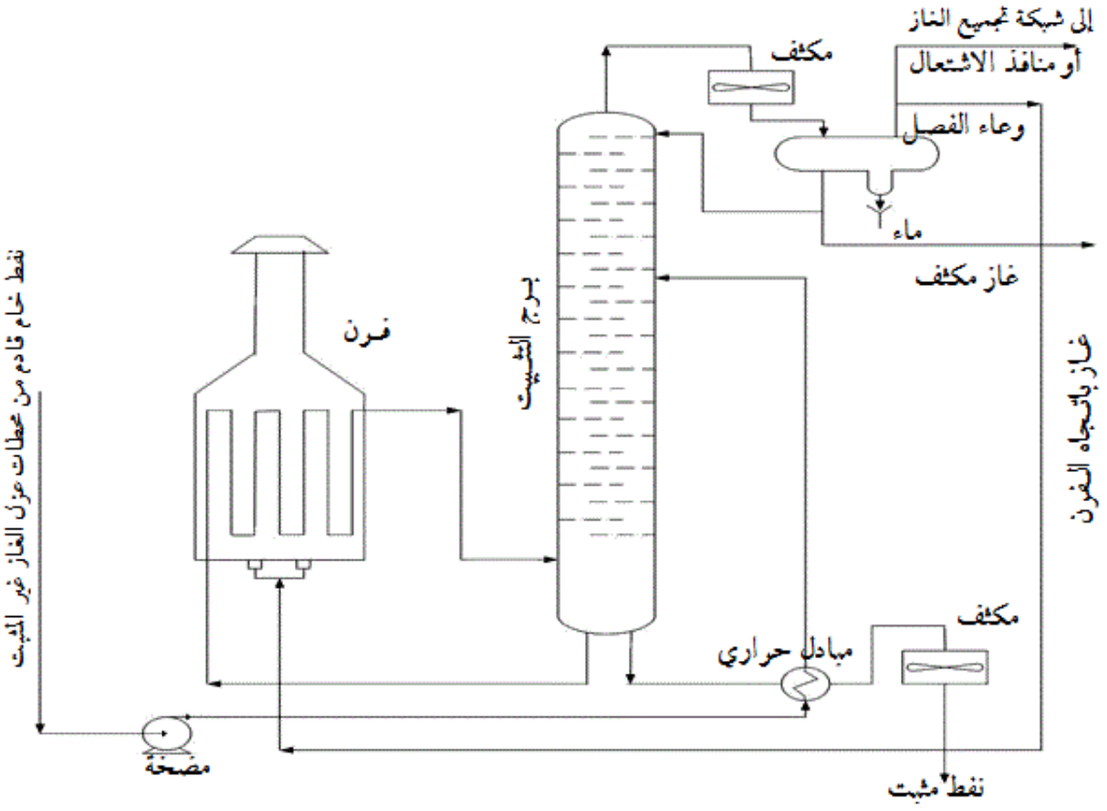
ب- المحافظة على إبقاء أكبر كمية من الهيدروكربونات الخفيفة كالبروبان والبيوتان والبنتان والتي تعتبر من المواد المرغوبة فيها وخاصة بالنسبة لمنتجات البنزين.

ج- الزيادة في رفع الطاقة الحجمية لأنابيب جريان البترول سواء في المبادلات الحرارية أو الأفران بعد التخلص من هذه الغازات الخفيفة.

د- التقليل من الفقد لقطفات خفيفة ذات الدرجات الحرارية المنخفضة عند نقل و تخزين الخام المثبت.

بالإضافة إلى ما ذكر فإن تثبيت النفط الخام يشارك بطريقة غير مباشرة في طرد بعض المواد الأساسية المسببة في تآكل المعدات والأجهزة كغاز الكلوريد الهيدروجين، الأملاح وبعض الشوائب الصلبة الأخرى. وبعد هذه المراحل يعتبر النفط الخام جاهزا للمعالجة، فيضخ إلى خزانات التخزين في انتظار عمليات التكرير أو التصدير.

ويوضح الشكل 6.11 الرسم التخطيطي لوحدة تثبيت النفط الخام وهي بسيطة من حيث الأجهزة والطريقة التي تجري بها العملية.



الشكل 6.11 مخطط وحدة نموذجية لتثبيت النفط الخام.

يضخ النفط الخام القادم من صهاريج التخزين وبعد ترشيحه مرة أخرى في فواصل عزل الماء والأملاح يمر عبر مبادلات حرارية ليسخن بواسطة البترول المثبت الساخن إلى حوالي 120 °C قبل أن يدخل في برج التثبيت حيث يضبط الضغط حسب نسبة القطفات المتطايرة. جزء من النفط الخام يتم تسخينه في أسفل البرج في أفران أنبوبية أفقية (Horizontlal Tube Stills) أو في المسخن البخاري (Reboiler) يعمل على حفظ درجة الحرارة تقارب 180 °C داخل برج التثبيت، وذلك لغرض الحفاظ على نسبة الرجع الكافي والحصول على تجزئة جيدة، من أجل الوصول إلى مواصفات النفط الخام المثبت.

النفط الخام المثبت ينزل إلى أسفل البرج ليدفع إلى مبادلات حرارية حيث يبرد على حساب تسخين النفط الخام غير ومن ثم إلى التخزين.

أما الخليط من بخار وغازات وتحت هذا التسخين والضغط يتصاعد ليخرج من أعلى المثبت ليتكثف جزئيا في أجهزة التبريد حيث يستخدم لهذا الغرض الماء أو الهواء الجوي، ثم يجمع في سعة الفصل.

جزء من الغازات الميتان والإيثان غير المكثفة الخارجة من الفاصل يرسل إلى فرن إعادة الغليان لاستخدامه كوقود لتسخين أسفل عمود التثبيت والجزء الأخر يبعث إما إلى وحدات معالجة الغاز Gas Plant أو إلى مشعلة الغاز للحرق أو أيضا إلى إعادة حقنه في الحقل. أما المكثف فيجمع في سعة حيث يذهب جزء منه إلى وحدة إنتاج البروبان والبيوتان والجزء الآخر يدفع إلى القسم العلوي للمثبت كرجع. السائل من مادة التغذية (النفط الخام) والرجع الداخلي فإنهما يتساقطان من أعلى البرج على الصواني المشكلة لجزء تكرير التقطير ليلتقيا بالأبخرة الساخنة الصاعدة من فرن إعادة الغليان فتحدث عملية نزع الأجزاء الخفيفة من النفط.

وبما أن عملية تثبيت النفط تتم عادة في الحقول وقد تكون في أماكن حارة جدا والماء في هذه الحالة نادرا جدا ففي هذه الحالة يستخدم لتكثيف الغاز الهواء الجوي. وهذا النوع من التبريد يفرض العمل في الوحدة بضغط عال نسبيا.

وبهذه العملية المتكررة باستمرار يتم إزالة الغازات المتبقية في النفط الخام، ويبقى النفط المعالج والخالي من الشوائب والغازات المذابة في جزء مستقل في أسفل البرج ليسحب إلى الخزانات جاهزا للتصدير أو لمعالجته في معامل التكرير.

الفصل الثاني عشر

تقنيات عمليات تكرير النفط

مدخل إلى عمليات التكرير

تعتبر عملية إخضاع النفط الخام إلى عمليات التكرير المعقدة والمختلفة من أجل صناعة تشكيلة واسعة من منتجات نهائية وتزويد السوق بالكميات اللازمة، من المهام الأساسية واليومية لرجل المصفى. وهو مشكل يعتبر في الوقت نفسه تقنيا واقتصاديا في اختيار طرق مناسبة لعمليات التكرير والشروط التشغيلية المثلى لهذه العمليات والمنتجات التي ينبغي صنعها مطابقة للمواصفات العالمية.

وإذا كانت عملية تكرير النفط الخام في الستينات تقتصر على سد حاجيات الزبائن كماً من المنتجات الأساسية على حساب النوع فقد ظهر في السبعينات زيادة في الطلب لهذه المنتجات مع الإصرار على تحسين الجودة كرفع العدد الأوكتاني للبنزين والعدد السيتاني لزيت الغاز وذلك تماشيا مع التطورات التي حصلت وتحصل في صناعة المحركات.

كذلك ومع ظهور مشكلة التلوث وبشكل واسع في الدول الصناعية وإدخال اللوائح المتعددة والخاصة بالمحافظة على المياه والجو من احتمالات إصابتها بالتلوث، بالإضافة إلى التحديد في التركيبة الكيماوية للمنتجات النهائية، فإن مصافي التكرير الحالية وبدءًا من سنة 2000 أصبحت تتميز بوجود عمليات تحويل معقدة وفق المواصفات واللوائح الجديدة للحصول على منتجات ذات جودة مرتفعة.

وبصفة عامة تتشكل تقنيات عمليات تكرير النفط من تشكيلة واسعة من إجراءات وطرائق متعددة يمكن جمعها في أربع مجموعات على الوجه التالي:

- عمليات الفصل الفيزيائي Physical Separation Processes
- عمليات التحويل الكيميائي Chemical Treatment Processes
- عمليات المعالجة النهائية (التكميلية) Finishing Treatment Processes
- عمليات خاصة بحماية البيئة Environment Protection Processes

1.12 عمليات الفصل الفيزيائي Physical Separation Processes

وهي العمليات التي يتم فيها فصل أو تجزئة خليط ما كالنفط الخام مثلا إلى مكونات أو قطفات مختلفة، دون التغيير في التركيبة الجزيئية للهيدروكربونات المكونة لهذا الخليط، بحيث يكون مجموع هذه المكونات أو القطفات يساوي الخليط الأولي وأن الميزان الحجمي للعملية يكون مبررا. وقد تكون الحرارة أو أي عامل أخر كالمذيبات من العوامل المنشطة لهذه العملية.

وبصفة عامة يكون الخليط:

أ- إما متجانس التركيب أي عندما لا يشكل إلا طورا واحدا،

ب- وغير متجانس التركيب عندما يكون متكونا من طورين أو أكثر.

عملية فصل الخليط الغير متجانس تتم عادة في أجهزة الترويق أو الترسيب.

أما عملية فصل الخليط المتجانس التركيب، وهو ما يهمنا هنا، فإنها تحتاج إلى إجراءات وطرائق في بعض الأحيان معقدة من شأنها تسمح بجمع بشكل انتقائي بعض المكونات في قطفة معينة.

يمكن تصنيف هذه العمليات كالتالي:

- التقطير Distillation
- الامتصاص Absorption
- الاستخلاص بالمذيب Solvent extraction
- التبلور Crystallization
- الامتزاز أو الادمصاص Adsorption

1- التقطير Distillation

وهو العملية الأساسية التي يتم فيها فصل أو تجزئة نفط خام أو خليط إلي مكونات وفقا للوزن الجزيئي باستخدام الفروق في درجة حرارة الغليان كأساس لفصل هذا الخام أو هذا الخليط .

بالنسبة للنفط الخام يوجد نوعان من التقطير: التقطير الأولي (تحت الضغط الجوي) أو ما يسمى بالتقطير الجوي و التقطير الثانوي (الفراغي) الشكل رقم 1.14 يبين مخططا للتكرير يشتمل بالأساس على التقطير تحت الضغط الجوي والتقطير الفراغي مع وحدة إزالة الإسفلت. وسنتطرق لموضوع التقطير بالتفصيل لاحقا.

2- الامتصاص Absorption

يقصد به الإجراء الذي يتعلق بمعالجة غازات المصافي بواسطة سائل مذيب، وبشكل خاص إزالة الغازات الحمضية مثل تنقية غازات المصافي من كبريتور الهيدروجين (H_2S) وثاني أوكسيد الكربون (CO_2) بواسطة الأمينات أو إزالة الماء من الغاز الطبيعي بواسطة سائل كالغليكول، حيث يتم الفصل عن طريق التلامس باستخدام السائل المذيب (المادة الممتصة) الذي يتحرك في اتجاه مضاد للتيار الغازي فيقوم بامتصاص أحد مكونات التيار الغازي الذي يراد فصله.

3- الاستخلاص بالمذيب Solvent extraction

وهي العملية التي يتم فيها مسك أو فصل بعض المكونات من خليط سائل عن طريق إذابة هذه المكونات في سائل مذيب يضاف إلى الخليط. وتعتمد هذه العملية على القدرة الكافية على ذوبان المركب أو المركبات المراد فصلها في السائل المذيب وكذلك الانتقائية الجيدة لهذه المركبات دون غيرها. وتستعمل هذه الطريقة عندما لا يمكن استعمال عملية التقطير بسبب تقارب درجات حرارة الغليان لمكونات المزيج. ومن أمثلة استعمالاتها نذكر إزالة الإسفلت بواسطة البروبان، تنقية الزيوت بالمذيبات الانتقائية كالفرفورال أو الفينول وكذلك استخلاص الهيدروكربونات الأروماتية التي قد تستعمل كقواعد للبتروكيماويات (بنـزول، تولوين والزيلينات).

4- التبلور Crystallization

وهي العملية التي يتم فيها فصل مركب أو مركبات من خليط يتم تبريده فتفقد هذه المركبات حركيتها عند درجات الحرارة المنخفضة وذلك باستخدام سائل قابل للذوبان أو بالاعتماد على الفرق في درجة الانصهار.

من بين إجراءات الفصل عن طريق التبلور والتي صارت أكثر رواجا في الوقت الحالي يوجد ما يسمى بالتبلور الاستخلاصي Extraction crystallization. وقد تتم عملية التبلور الاستخلاصي هذه:

•إما بحضور سائل مذيب الذي بمشاركته يقوم في وقت واحد بإذابة وترسيب المركبات غير المرغوب بها مثلا نزع البرافين من زيوت التزييت بواسطة المذيب.

• وإما بوجود مركب أخر يضاف إلى اللقيم حيث يشكل مع المركب أو المركبات المراد فصلها مركب معقد التركيب يدعى مركب متبلور.

• أو باستخدام طريقة تعتمد على الفرق في نقطة الانصهار بين المركبات حيث درجات حرارة غليانها متقاربة جدا ولا يمكن فصلها بطرق أخرى مثال ذلك فصل مجموعة الزيلين Xylenes كما هو مبين في الجدول التالي 1.12.

الجدول 1.12 بعض الخصائص الفيزيائية للزيلينات

المركب	نقطة الانصهار °C	نقطة الغليان °C
أورثو زيلين	- 25.2	144.5
ميتا زيلين	- 47.9	139.2
بارا زيلين	+13.2	138.4

حسب المعطيات المبينة أعلاه فإن أورثو زيلين يمكن الحصول عليه كمتبقي للتقطير حيث درجة غليانه 144.5 °C. أما الخليط المتكون من ميتا زيلين وبارا زيلين فإنه يمكن فصلهما عن بعضهما بطريقة التبلور وفق التباعد الهائل في نقطة الانصهار حيث نقطة الانصهار لكل منهما على التوالي (47.9 °C –) و (13.2 +).

5- الامتزاز أو الادمصاص Adsorption

وهو الإجراء الذي يتم فيه التماس الإنتقائي وتثبيت لمركب أو أكثر من تيار غازي أو سائل على سطح مادة صلبة مسامية (غاز/ صلب، سائل/ صلب). لا يستخدم حاليا الامتزاز صناعيا إلا في مجالات جد محدودة كتجفيف الغاز الطبيعي وإزالة الزئبق منه، تنقية زيوت التزييت من الشوائب ومركبات كبريتية، أكسجينية وآزوتية، معالجة الغازات كإزالة الماء من الغازات. وتكون المادة الصلبة المسامية عادة على شكل حبيبات مختلفة الأحجام توضع داخل أبراج الامتزاز. وأن مساميتها تعطيها مساحة سطحية كبيرة تساعدها على امتزاز أكبر قدر من المواد المراد فصلها.

من بين المواد الصلبة المستعملة في هذا المجال الكربون المنشط Activated Carbon، هلام السليكا Silica Gel، الغرابيل الجزيئية Molecular Sieves والطين المنشطة Activated clay ...إلخ.

2.12 عمليات التحويل الكيميائي Chemical Conversion Processes

وتعتبر من الإجراءات الأكثر استعمالا في عمليات التكرير والبتروكيمياء، الهدف منها تغيير البنية الجزيئية للهيدروكربونات بزيادة أو نقص عدد الجزيئات للقطفات، وفي نفس الوقت تغيير في الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه القطفات، حتى تتطابق والمواصفات الضرورية للمنتج. وقد تتم هذه التحولات على القطفات الآتية من عمليات التقطير لإنتاج منتجات أحسن نوعية وأكثر كمية على حساب بقية المشتقات أو تحويل منتجات فائضة عن الحاجة إلى منتجات الطلب عليها كثير. جميع عمليات التحويل يدخل فيها عدد غير محدد من تفاعلات كيميائية، ومن هذه العمليات:

1.2.12 عمليات تحسين الخصائص Improvement Properties Processes

أ- عملية التهذيب بالوسيط المساعد Catalytic Reforming

المعروف عن قطفات البنزين المتحصل عليها من عمليات التقطير المباشر Straight Run للنفط الخام أكانت الخفيفة أم الثقيلة أنها غير جيدة لاستعمالها كمكونات لوقود البنزين وذلك لضعف عددها الأوكتاني.

لذا عملية التهذيب بالوسيط المساعد للحصول على البنزين المحسن تعتبر من العمليات الجد المهمة والضرورية ضمن مصافي التكرير. وهي موجودة في أي مصفى في العالم على الأقل بوحدة واحدة. الهدف منها هو رفع درجة جودة قطفة البنزين هذه المستحصل عليه من التقطير المباشر للنفط الخام.

مادة التغذية لهذه الإجراء هي، ما يسمى بالنفثا الثقيلة (80 – 180 °C) وهي ضرب من ضروب البنزين الثقيل الآتي من التقطير الأولي الذي لا يصلح لاستخدامه مباشرة كوقود نظرا لعدد أوكتانه الضعيف نسبيا ولا يفي بمتطلبات الاحتراق الداخلي في محركات البنزين.

تجري عملية التهذيب أو الإصلاح للنفثا عن طريق تغيير كيماوي للهيدروكربونات من البرافينات والنفثينات ($C_7 - C_8 - C_9$) التي تحتوي عليها هذه القطارة بنسب عالية، فتتحول هذه البرافينات والنفثينات إلى هيدروكربونات آرومانية ينتج عنه رفع العدد الأوكتاني للقطارة.

الوسيط المساعد الأكثر استعمالا في المصافي قد يكون أحادي الفلز Monometallic مثل البلاتين محمولا على أكسيد الألومنيوم أو ثنائي الفلز Bimetallic أي البلاتين مع الرينيوم (Pt – Re).

بالإضافة إلى البنزين ذي الجودة العالية فإن إجراء التهذيب بالوسيط المساعد يعطي أيضا نتاجا ثانويا مهما للغاية وهو الهيدروجين الذي يستعمل لإجراءات أخرى تسمى إعادة التكرير الهيدروجيني أو المعالجة بالهيدروجين وكذلك كمية لا بأس بها من غاز البترول المسال GPL.

ب- الأزمرة أو التماكب Isomerization

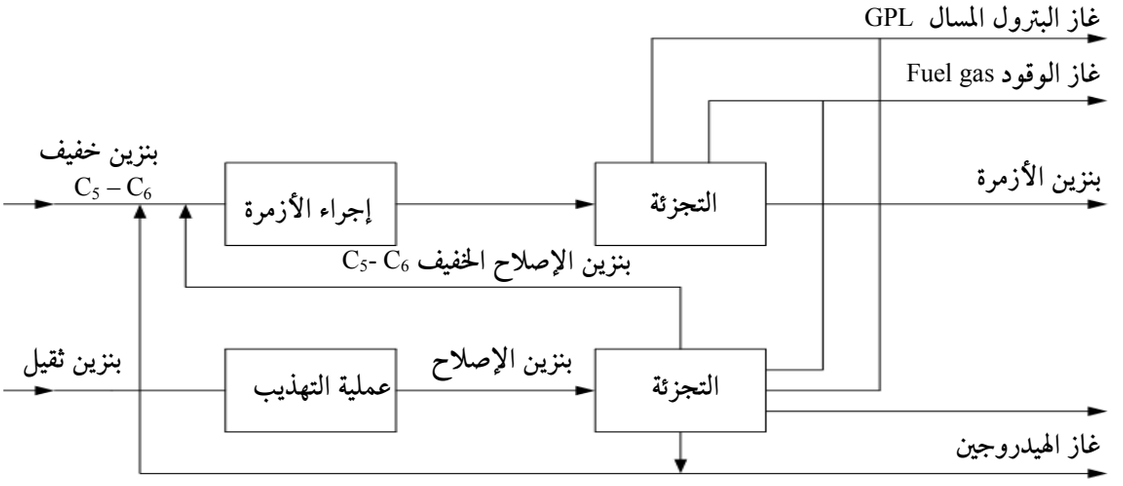
تعتبر عملية الأزمرة أو التماكب كما يسميها البعض إجراء مكمل لعملية الإصلاح الوسيطي. وهو إجراء يسمح بتحويل البرافينات الغازية العادية إلى برافينات متشعبة (البوتان إلى إيزوبوتان، البنتان إلى إيزو بنتان، هكسان إلى إيزوهكسان) بدون تجميع للجزيئات.

لعملية الأزمرة هدفان:

- تحويل البوتان العادي إلى إيزوبوتان ومن ثم توجيهه إلى عملية الألكلة مع البوتين لإنتاج مركب سائل يسمى الإيزوأوكتان الذي يبلغ رقم أوكتانه 100 والذي يعتبر المرجع الرئيسي في قياس العدد الأوكتاني للبنزين.
- تحويل القطفات الخفيفة المستحصل عليها من التقطير المباشر والمتشكلة من بنتان لوحده C_5 أو من بنتان – هكسان

$C_5 - C_6$ إذ تتحول هذه البرافينات المستقيمة إلى نظائرها المتفرعة فتشكل بذلك بنزين ذي رقم أوكتاني عال يدخل ضمن إطار ما يسمى بحوض البنزين Gasoline pool . الشكل 1.12 (15) يبين مواقع لوحدات الإصلاح و الأزمرة فى مخطط للتكرير.

تجري عملية الأزمرة بوجود وسيط مساعد مثل كلوريد الألومينيوم $AlCl_3$ مع HCl، إلا أن البلاتين المحمول على أكسيد الألومينيوم يعتبر وسيطا حافزا أكثر فعالية. تجري عملية الأزمرة بوجود وسيط مساعد مثل كلوريد الألومينيوم $AlCl_3$ مع حامض الكلوريدريك HCl، إلا أن البلاتين المحمول على أكسيد الألومينيوم يعتبر وسيطا حافزا أكثر فعالية.



الشكل 1.12 مواقع إدماج كل من وحدتي الأزمرة والإصلاح في بالوسيط في مخطط المصفى .

ج- الألكلة Alkylation

عملية الألكلة هي إحدى العمليات العالية في صناعة النفط تسمح بالحصول عن طريق اتحاد أوليفينات خفيفة مثل البروبيلين (C_3H_6)، البوتيلين (C_4H_8) والبنتين أو الأميلين (C_5H_{10}) مع الإيزوبوتان (C_4H_{10}) على ما يسمى بألكيلات ذات الجودة الكبيرة التي تمثل إحدى مكونات الوقود ذي العدد الأوكتاني المرتفع.

أغلب الوحدات في المصافي تستخدم أحماض قوية كوسائط حفازة مثل حامص الكبريتيك H_2SO_4 أوحامض الهيدروفلوريك HF. وتجري عملية الألكلة عند درجات حرارة وتحت ضغوط معتدلة. أما الخامات المستعملة في الألكلة فهي منتجات غازية آتية من عمليات التكسير بالوسيط الحفاز وأحيانا من عمليات التكسير البخاري أنظر الشكل 2.12 (15).

منتجات الألكلة أو ما يسمى بالألكيلات عبارة عن قطفة بنزين واسعة، درجة بدء غليانها 40- 45 °C ونهاية غليانها 180 -210 °C مشكلة أساسا من إيزوبرافينات $C_7 - C_8$ وذات عدد أوكتاني عال تضاف أيضا إلى حوض البنزين.

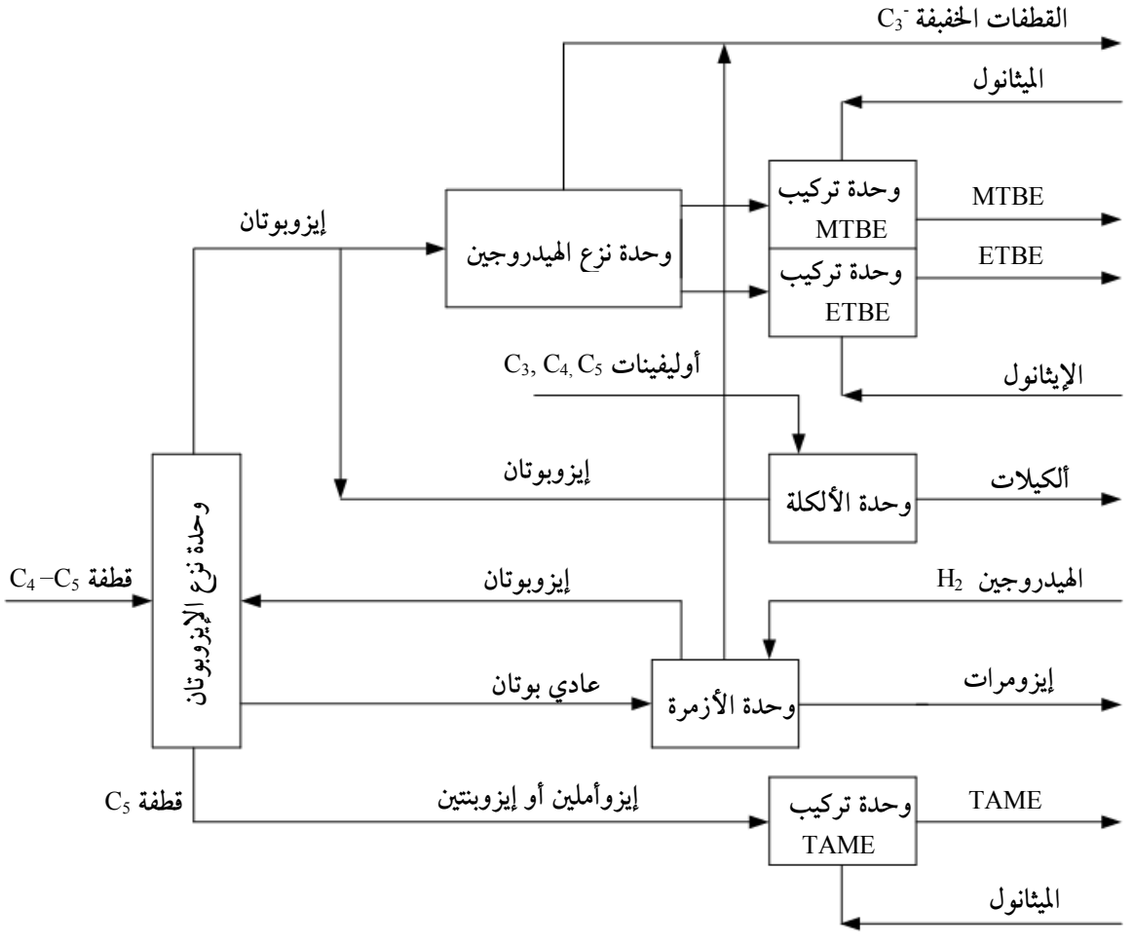
د- الأوليغوميرية أو ثنائي الجزيء الأوليفينات (Dimerisation) or Oligomerisation

عملية الأوليغوميرية أو ثنائي الجزيء هي من العمليات التي تسمح بإنتاج بنزين رفيع الجودة يستخدم فيها كخامات، القطفات الأوليفينية الغازية الخفيفة بروبان-بروبيلين (C_3)، الناتجة من عملية التكسير بالوسيط المساعد وتحتوي بشكل رئيس على كميات كبيرة من البروبيلين أكثر من 75 % ، أو غاز الوقود Fuel gas الحاوي على الاثيلين والبروبيلين.

وقد تستعمل قطفة بوتان-بوتيلين (C_4) الأوليفينية كمادة خام أيضا.

مثلا تتم بلمرة ثنائي البروبين للحصول على إيزوهكسين (isohexene) بمعدل التحويل قد يصل إلى % 95 مع استعمال وسائط معدنية كالنيكل (Ni) في محلول وعند درجة حرارة واطئة حوالي °C 50.

يعتبر نتاج البلمرة إيزوهكسين رافدا من روافد تركيبة وقود البنزين المهمة حيث يصل عدده الأوكتاني RON إلى حوالي 100.



الشكل 2.12 مخطط لتثمين القطفة $C_5 - C_4$ الآتية من وحدات FCC أو Steam cracking.

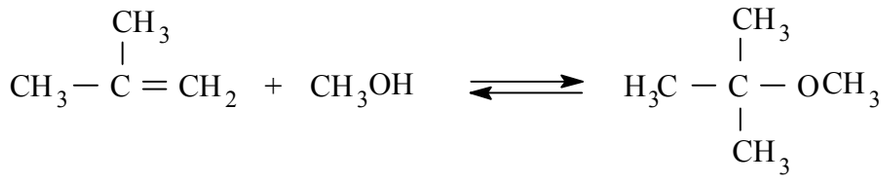
هـ- تحضير الأثيرات Synthesis Ether

الأثيرات هي مجموعة من المركبات الكيميائية من فصيلة الهيدروكربونات الأكسجينية تم اختيارها كبدائل لألكيلات الرصاص تضاف إلى وقود البنزين كإحدى مكوناته، لما تتمتع به من خواص ممتازة كالعدد الأوكتاني مثلا وغيره، ولا تعمل على تلوث الجو ويحصل عليها عن طريق إضافة الكحول الميثانول أو الإيثانول إلى الأوليفينات ذات (04) الأربعة ذرات الكربون (C_4) أي الإيزوبوتين أو ذات الخمسة 5 ذرات الكربون (C_5) أي البنتينات أوالإيزوأميلينات وقد تم التطرق إليها في الباب السابع وهي:

- ميثيل تيريت بوتيل إيثير Methyl Tertio Butyl Ether (MTBE)

- إثيل تيريت بوتيل إثير Ethyl Tertio Butyl Ether (ETBE)
- تيريت أميل ميثيل إيثير Tertio Amyl Methyl Ether (TAME)

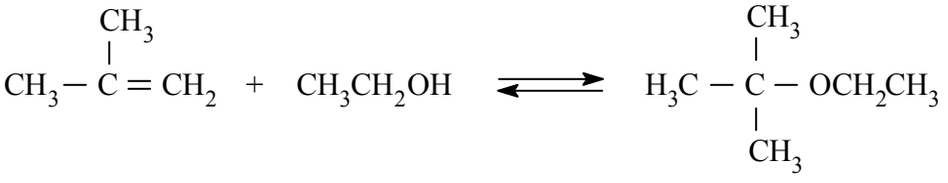
1- ينتج ميثيل تيريت بوثيل إيثير MTBE عن طريق تفاعل الإيزوبوتين الموجود في قطفات البوتان الأوليفينية مع الميثانول حسب المعادلة التالية. ويتم إنتاجه عند درجة حرارة في حدود 50 °C و 80 °C وضغ (15 – 20 bar).



إيزوبوتين ميثانول ميثيل تيريت بوثيل إيثير

مركب MTBE، خواصه العامة قريبة جدا من خواص وقود البنزين، إضافة إلى عدده الأوكتاني العالي مما يجعله يبقى مرشحا قويا ومنافسا عنيدا لبقية الإضافات.

2- مركب إثيل تيريت بوتيل إثير ETBE فإن إنتاجه يبدو صعبا نوعا ما ويتم عن طريق تفاعل الإيثانول مع الإيزوبوتين حسب المعادلة التالية.



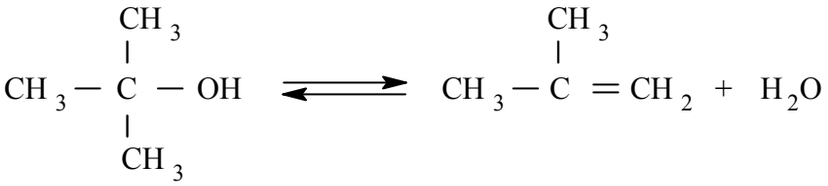
إيزوبوتين إيثانول إثيل تيريت بوتيل إثير

وهو معروف كمركب إضافي لتمتعه بخواص عالية: رقم أوكتاني عالي، ضغط بخاري ضعيف، بحيث يملك كل الصفات الجيدة التي يملكها منافسه MTBE.

أما مصادر الإيزوبوتين فهي متعددة وهي كالتالي:

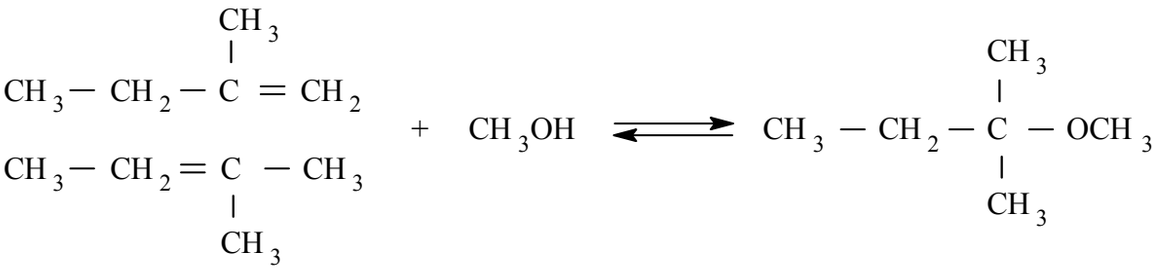
أ- قطفات البوتان C_4 الآتية من وحدات التكسير بالحفز Cracking. Catalytique أو التكسر ببخار الماء Steam Cracking، حيث يحصل الإيزوبوتان من هذه القطفات عن طريق أزمرة البوتان العادي ثم عن طريق نزع الهيدروجين من الإيزوبوتان.

ب- عن طريق إزالة الماء من كحول تيريت بوتيل الذي يعتبر المنتج الثاني عن طريق التركيب الاصطناعي لأكسيد البروبيلين حسب المعادلة التالية.



كحول تيريت بوتيل إيزوبوتين

3- مركب تيريت أميل ميثيل إيثير TAME فإنه يحصل عن طريق تفاعل الميثانول مع أوليفينات ثلاثية ذات خمس 5 ذرات من الكربون وهي الإيزوأميلين الموجود في قطفات البنزين الخفيفة الآتية من التكسير ببخار الماء والتكسير بالوسيط الحفاز حسب المعادلة التالية.



وهو مركب أكسجيني يتمتع بخواص مثل بقية المواد الأكسجينية الأخرى كالعدد الأوكتاني والضغط البخاري عند خلطه، مما يجعله مناسبا لإدماجه في وقود البنزين.

كذلك من فوائد هذا الإجراء أنه يسمح بتثمين القطفة الأوليفينية ذات الخمسة ذرات الكربون C_5 الآتية من الوحدات المذكورة برفع عددها الأوكتاني وخفض نسبة الأوليفينات وفي الوقت نفسه رفع مستوى إنتاج وقود البنزين. الشكل 2.12 يبين مواقع تثمين القطفات $C_5 - C_4$ للحصول على MTBE، ETBE و TAME وبنزين الألكلة.

2.2.12 عمليات التحويل Conversion Processes

تشمل عمليات التحويل كل الإجراءات التي تتم عن طريق تحويل عميق نسبيا لقطفات بترولية ثقيلة، درجات حرارتها تفوق عادة 380 °C ، الغرض منها زيادة نسب الإنتاج من المقطرات الخفيفة والمتوسطة بدءا من الغاز إلى وقود البنزين، الكيروسين والغازأويل وحتى متبقي ثقيل قد يكون أثقل من خام اللقيم الأول.

من عمليات التحويل ذات الاستعمال الواسع: التحويل بواسطة التكسير الحراري أو التكسير بواسطة الوسيط المساعد، أضف إلى هذا، التحويل بوجود الهيدروجين والمسمى بالتكسير الهيدروجيني Hydrocracking، وكل هذه التحويلات تجري عن طريق تفاعلات كيمائية. الشكل 3.12 يبين هذه المصادر القابلة لمعالجتها في وحدات التحويل وهي:

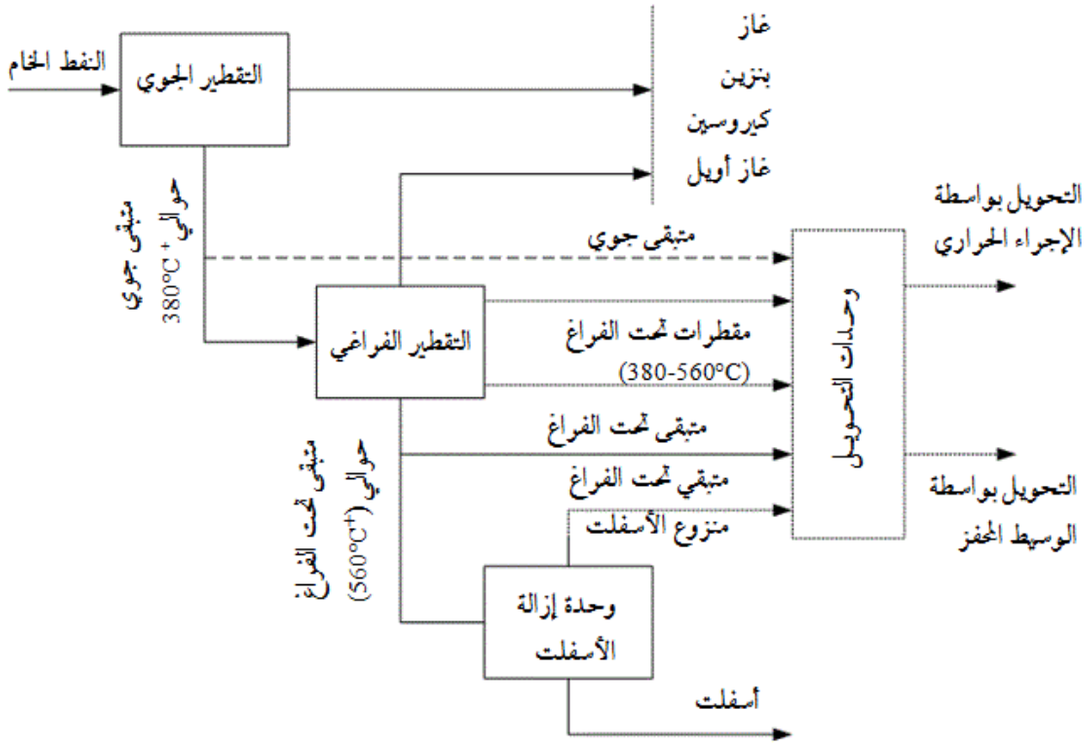
- قطفة المتبقي الفراغي المزيل منه الأسفلت والمعروف باسم "زيت منـزوع الإسفلت" أو DAO (De Asphalted oil).
- القطفات الفراغية والمسماة في الأغلب الأحيان بزيت الغاز الفراغي Vacuum Gas Oil (VGO) التي تتوافق والقطفة المقطرة من المتبقي الجوي بدءا من 380 °C إلى غاية حوالي 560 °C؛
- المتبقي الجوي المتمثل في قطفة 380 °C؛
- قطفة المتبقي الفراغي 560 °C.

1.2.2.12 التحويل بواسطة التكسير الحراري

يطلق على هذه الطريقة بالتكسير الحراري عندما تصل درجة حرارة لقيم بترولي إلى حوالي 400-420 °C حيث تبدأ

عملية تكسير مختلف الهيدروكربونات وهو ما يمثل بداية عملية التكسير لعدد كبير من الهيدروكربونات. برامترات هذا الإجراء تعتمد بالأساس على العامل الحراري ومدة الإقامة في المفاعل.

من عمليات التحويل نذكر: **خفض اللزوجة**، - **التكويك** بنوعيه المؤجل والانسيابي، **التكسير بالبخار**.



الشكل 3.12 مصادر و بعض خصائص الخامات لوحدات التحويل.

أ-خفض اللزوجة Viscosity Breaking or Visbreaking

من الانشغالات التي واجهت عملية إنتاج زيوت الوقود من خامات ثقيلة كبقايا التقطير الجوي والفراغي هو اللجوء إلى استخدام إجراءات حرارية شديدة وعميقة تجري على هذه البقايا. غير أنه وفي أغلب الأحيان نجد أن المنتج النهائي أي زيت

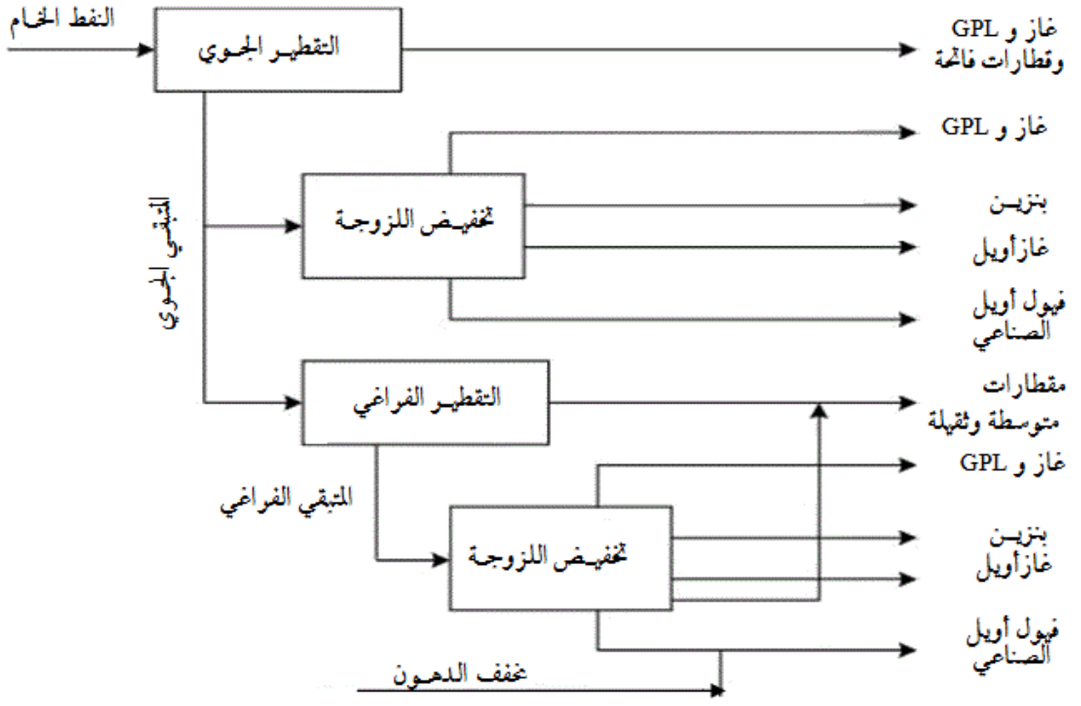
الوقود لا يتوافق والمواصفات المطلوبة. لذلك تم إدخال ضمن عمليات التكسير الحراري عملية خفض اللزوجة على مخلفات التقطير والتي وجدت رواجا واسعا في الصناعة النفطية.

لذا وحسب التعريف فإن إجراء خفض اللزوجة هو عملية تكسير حراري لطيف يسمح بتحويل البقايا المستخرجة من التقطير الجوي أو الفراغي لإنتاج زيت وقود منخفض اللزوجة من جهة، والحصول أيضا على منتجات خفيفة مثل الغاز، البنزين وزيوت الغاز من جهة أخرى.

فإذا كانت مادة الخام بقايا التقطير الجوي، فعملية خفض اللزوجة تهدف إلى إنتاج الحد الأقصى من الغازأويل و بنزين.

وبالطبع زيت الوقود الصناعي كمنتج نهائي مع الحرص على التطابق في المواصفات الخاصة باللزوجة و الثبوتية الحرارية الأمر الذي كان لا يمكن الحصول عليه قبل استعمال إجراء خفض اللزوجة.

أما إذا كانت مادة الخام بقايا التقطير الفراغي فالهدف يكمن في خفض اللزوجة قدر الإمكان في المادة الخام وذلك من أجل إنقاص كمية مخفف الدهان Diluent المطلوب خلطه مع زيت الوقود للحصول على فيول ذات الاستعمال الصناعي. أنظر الشكل 4.12.



الشكل 4.12 مخطط نموذجي لوحدتي تخفيض اللزوجة : 1- مع المتبقي الجوي، 2- مع المتبقي الفراغي.

منتجات عملية خفض اللزوجة منتجات غير مستقرة، أوليفينية كثيرة، تشتمل على كميات هائلة من الكبريت والنيتروجين. لذلك يجب إمرارها على عمليات المعالجة قبل خلطها مع منتجات نهائية الملائمة لها.

يجب الإشارة في هذا الصدد أن عملية خفض اللزوجة أصبحت تستعمل أيضا كتقنية تسمى بـ"Up Grading" أي تحسين النوع أو الدرجة في حقل الإنتاج نفسه على نفط خام ثقيل تجعل هذا الأخير بعد خفض لزوجته سهلا للنقل عبر شبكة الأنابيب.

ب- **التكويك** Coking

تعتبر عملية التكويك من عمليات التكسير الحراري الشديد نسبيا تستخدم على نطاق واسع لتحويل بقايا التقطير الفراغي ذات الجودة العالية (محتوى ضعيف من المعـادن والكبريت) للحصول على كوك يستخدم في صناعة الإلكترودات Coke Electrode أي كوك إلكترود وكوك التعدين أو للحصول على كوك وقود إذا كانت المادة الخام بقايا التقطير الفراغي ذات محتوى عال من الشوائب وحتى النفوط الثقيلة جدا. ومن المنتجات التي يتم الحصول عليها أيضا الغاز والبنزين

الخفيف والثقيل وزيت الغاز (غاز أويل) الخفيف والثقيل الذي يمثل المنتج الرئيسي في عملية التكويك. وقد يستخدم زيت الغاز على حاله كوقود أو كمادة خام في وحدات التكسير الوساطي أنظر الشكل 5.12. تجري عملية التكويك عند درجة حرارة أكثر من 500 °C.

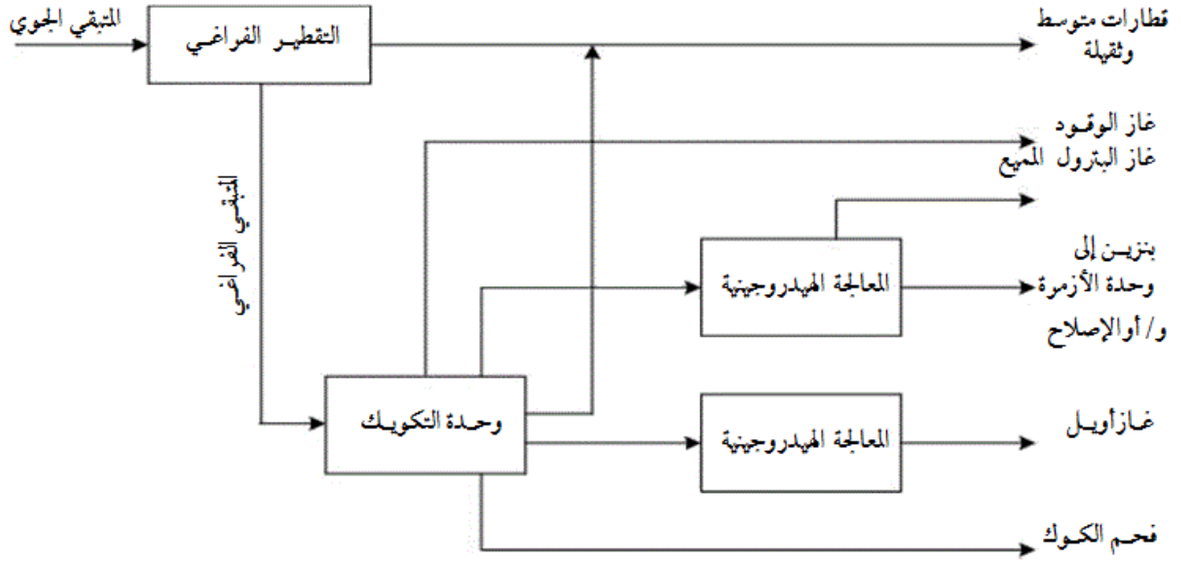
توجد طريقتان رئيسيتان في التكويك هما: التكويك المؤجل Delayed Coking و التكويك الانسيابي Fluid Coking.

- **التكويك المؤجل** Delayed Coking

هو إجراء بطئ أو نصف مستمر يتم في وحدة تتكون من عدة غرف للتكويك (من اثنين إلى ستة) تعمل بالتناوب اثنين باثنين أي حين يكون أحدهما شغالا يكون الأخر في التفريغ. ويستخدم التكويك المؤجل لإنتاج إما الكوك لصناعة الالكترودات أو كوك الوقود.

- **التكويك الانسيابي أو السائلي** Fluid Coking

هو إجراء مستمر يتم في غرفتين إحداهما مفاعل والأخرى حراق أي للاحتراق. تبدأ عملية التكويك في أول الأمر بتكوين حبيبات أو مسحوق الكوك في المفاعل ثم تتحرك هذه الحبيبات بمجرد تكوينها بين المفاعل وغرفة الاحتراق ناقلة الحرارة إلى المفاعل وتحتوي على نسبة عالية من مركبات كبريتية وآزوتية. لذا من الضروري معالجتها قبل أي استعمال.



الشكل 5.12 مخطط لموقع وحدة التكويك في المصفى.

ج- التكسير بالبخار Steam Cracking

يعتبر إجراء التكسير بالبخار من العمليات الأساسية والمستعملة على نطاق واسع في البتروكيمياء وليس في صناعة تكرير النفط غير أنه يستخدم في الصناعة البتروكيمائية للحصول على الهيدروكربونات الغازية غير المشبعة وبشكل أخص مادة الأثيلين وكذلك البروبيلين والبوتاديين ومجموعة الهيدروكربونات الآروماتية المعروفة بـ (BTX) أي (البنـزول، التلوول، ومجموعة الزيلين) الآتية عن طريق تشكيلة واسعة من القطفات الخفيفة للنفط مثل غاز البترول المميع (GPL) والنفتا وكذلك عن طريق قطفات ثقيلة تمت معالجتها هيدروجينيا أم لا كالقطارات الفراغية البرافينية والمخلفات الآتية عن طريق التكسير الهيدروجيني Hydrocracking.

تتم عملية التكسير بالبخار عند درجات حرارة أعلى 750 - 850 °C بحضور بخار الماء ومدة الإقامة جد قليلة أي بعض الأجزاء من الثانية.

أما المنتجات الثانوية لهذا التحويل فهي الهيدروجين، الميتان وزيت الوقود الثقيل الشديد أروماتيا.

2.2.2.12 عمليات التحويل بواسطة الوسيط المساعد

أ- التكسير بالعامل المساعد أو التكسير الو ساطي Catalytic Cracking

يعود تاريخ العمل بالتكسير بالعامل المساعد إلى زمن قديم حيث أُنشأت سنة 1936 أول وحدة صناعية للتكسير بالعامل المساعد ذات السرير الثابت والذي وضع أسسها الأول المهندس الفرنسي أوجين هودري Eugène Houdry في مصفى تابع لشركة سون أويل كمباني Sun Oil Company في مدينة ماركوس بكليفورنيا.

ومنذ ذلك الوقت والتكسير بالعامل المساعد يتقدم ويتطور بشكل سريع بفضل وضع وضبط أنواع جديدة من الوسائط والإجراءات التكنولوجية الجديدة، حتى غدا الإجراء الأهم والأوسع انتشارا في إنتاج البنزين يمتاز بعدد أوكتاني عال وبكميات أكبر مما عليه في التكسير الحراري حيث لا يوجد حاليا مصفى ليس به وحدة أو وحدات للتكسير الوساطي وخاصة في الدول الصناعية.

وإذا كان الإصلاح بالوسيط المساعد يستعمل القطفات الخفيفة من التقطير المباشر لإنتاج بنزين ذي جودة عالية فإن أهمية التكسير بالوسيط المساعد تتجلى في كون المادة الخام هي من النوع الواسع إلى حد كبير، أي من القطفات الثقيلة الآتية من التقطير الأولي بدءا من الكيروسين والغازأويل إلى بقايا التقطير الجوي والفراغي إلى قطارات عمليتي خفض اللزوجة والتكويك، لذا يعتبر كل من التكسير بالوسيط المساعد والإصلاح بالوسيط المساعد مع الألكلة من العناصر الرئيسية في عملية التكرير في إنتاج البنزين حيث صاروا من الإجراءات الضرورية التي لا يمكن لأي مصفى التخلي عنها وخاصة في الدول المصنعة حيث أسواق وقود البنزين منتشرة جدا ومتطورة كما سبق ذكره.

يعمل الوسيط المساعد على خفض درجة حرارة التكسير وزيادة في تنشيط سرعة التفاعلات الكيماوية دون أن يتغير هو نفسه مع قدرته الانتقائية على إنتاج بنزين يحتوي على نسبة عالية من الهيدروكربونات البرافينية المتشعبة يكون درجة أوكتانه 80 - 84 وبالتالي فهو يصلح لأن يكون رافدا جيدا في تحضير البنزين الممتاز.

يستخدم حاليا للتكسير الوساطى وسطاء تسمى زيوليت (Zeolite) وهي من نوع سيليكات الألمنيوم (4 $SiO_2.Al_2O_3.H_2O$) الطبيعية والاصطناعية المخلوطة مع الصوديوم أو الكالسيوم على هيئة أقراص أي على شكل أسطوانات غير منتظمة أو كروية الشكل تنشطها حموض لا عضوية.

وتجري عملية التكسير بالعامل المساعد في الوحدات الحديثة في حدود 450 – 500 °C وتحت ضغط 0.5 –1.5 atm.

لإجراء عملية التكسير بالوسيط المساعد طورت ثلاث طرق رئيسية وهي:

- **التكسير بطريقة السرير الثابت** Fixed Bed Cracking أو طريقة هودري Houdry

وفيه يستعمل الوسيط المساعد على هيئة طبقة ثابتة داخل مفاعل التكسير. ويكون التنشيط بين فترة وأخرى داخل المفاعل.

طريقة هودري Houdry يستعمل فيها (3) ثلاث مفاعل تعمل بالتتابع في التفاعل ثم الاسترجاع مع تطهير وسطي لكل دورة. إلا أن عملية التناوب السريعة للدورات جعلت هذا الإجراء معقدا ومكلفا مما اضطر المختصون يبحثون عن بديل أو

بالأحرى بدائل له.

- التكسير بطريقة السرير المتحرك Moving Bed Cracking

أو ما يسمى بتكسير ترموفور وساطي Thermofor Catalytic Cracking (TCC).

في هذه الطريقة يستخدم الوسيط المساعد على هيئة طبقة متحركة. وتقوم مصاعد ميكانيكية لنقل الوسيط إلى ارتفاع كاف حيث يسمح له بالهبوط بواسطة وزنه داخل المفاعـل Reactor أو المسترجع Regenerator إلا أن هذه الوسيلة للنقل حلت محلها أنظمة رفع هوائية بسبب محدودية عمل المصاعد الميكانيكية.

- التكسير بطريقة السرير الانسيابي أو السائلي Fluid Catalytic Cracking (FCC)

في هذا التكسير يستخدم الوسيط على هيئة مسحوق ناعم يتم نقله بواسطة أبخرة الهيدروكربونات المتفاعلة وكذلك بواسطة الهواء وغازات الاسترجاع.

وتجدر الملاحظة هنا أن تقنية التكسير بطريقة السرير الانسيابي (FCC) أخذت في الانتشار في العالم خلال السنوات القليلة الماضية نتيجة التعامل المرن معها حيث من جهة، أن كلا من عمليتي التفاعل والاسترجاع تجري في سعتين منفصلتين عن بعضهما البعض وهما المفاعل والمسترجع مما أعطي للإجراء صفة الاستمرارية، ومن جهة أخرى تقنية الدقائق الناعمة للوسيط تسمح بحركية هذا الأخير باستخدام أقل طاقة ودون اللجوء إلى عملية ميكانيكية.

التكسير بطريقة السرير الانسيابي (FCC) الحالي يعمل في حالة الطور الغازي مع ضغط ضعيف (2-3 bar) و درجة حرارة التفاعل بين 540- 500 °C وزمن خضوع اللقيم لعملية التكسير قليل جدا حوالي ثانية واجدة.

أما المنتجات التي يتم الحصول عليها تتغير حسب نوع المادة الخام المستعملة وتعتمد على ظروف تشغيل الإجراء والوسيط المستعمل. فهي أوليفينية بشكل واسع للقطفات الخفيفة وذات طابع أروماتي بالنسبة للقطفات الثقيلة الشكل 6.12.

وعلى سبيل المثال نسرد بعض المنتجات الرئيسية المستحصل عليها عن طريق التكسير بطريقة السرير الانسيابي Fluid Catalytic Cracking وهي كالتالي.

- قطفات الغازات المسالة وهي بروبان - بروبيلين، بوتان- بوتيلين التي يمكن أن تكون مواد خام لتغذية وحدات إنتاج MTBE ETBE، وحدات الألكلة و البلمرة بعد معالجتها بالهدرجة أو بالتحلية.
- القطفة الخفيفة C_5 أوليفينية بكثرة يمكن أن تحول إلى أثير للحصول على مادة TAME.
- القطفة (75-125 °C) الأقل جودة ترسل مباشرة إلى الإصلاح الوسيطي.
- القطفة (125-210 °C) وهي البنـزين المستحصل من هذا التكسـير يمـتاز بعدد أوكتاني عال نسـبيا (NOR 91-93) NOM 79-81) الأمر الذي يسمح له بعد التحلية إدخاله في حوض البنزين.

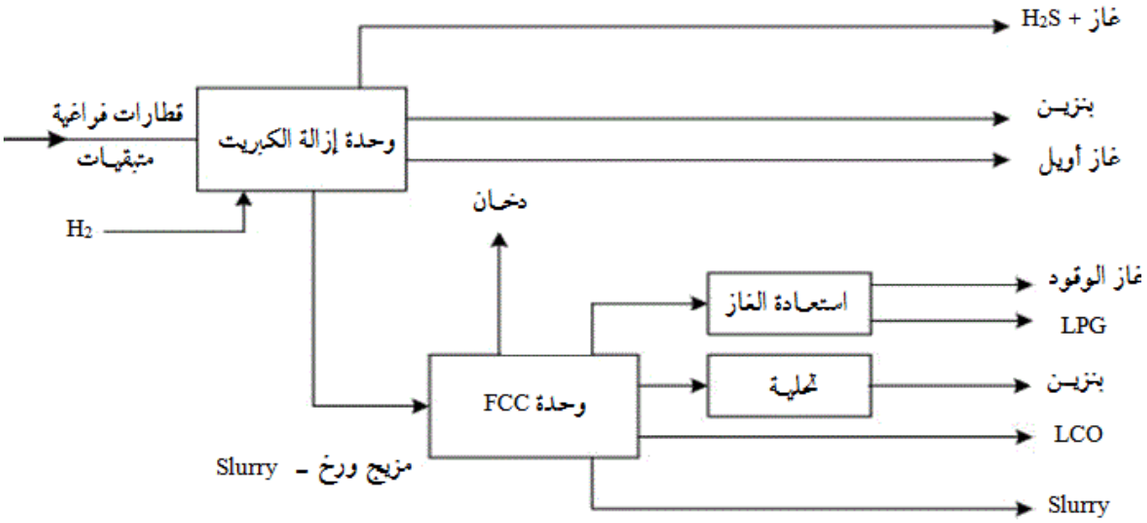
أما المنتجات الثانوية لوحدة التكسير السائلي هي كالتالي:

- القطارة الخفيفة التي تلي قطفة البنزين هي قريبا من نوع زيت الغاز لذا يطلق عليها الزيت الخفيف المعاد تكريره بالعامل

المساعد أو Light Cycle Oil (LCO) إلا أنها أروماتية بكثرة ولها عدد السيتان ضعيف من 18 إلى 23، وعليه لا يمكن إدماجها في حوض وقود الديزل.

• المتبقي و يسمى بالزيت المصفى أو المروق Clarified Oil (CLO) ويسمى أيضا بـ Slurry أي زيت رخو به عوالق صلبة ويعتبر من المنتجات الثانوية وهو زيت ثقيل كثافته = 1.000 يستحصل من الجزء الأسفل لبرج التجزئة للتكسير بطريقة السرير الانسيابي Fluid Catalytic Cracking يستعمل كوقود للمصافي أو كمادة أساس لصناعة أسود الكربون.

أما فحم الكوك الموضوع على الوسيط يحرق في المسترجع Regenerator ثم يبعث الوسيط المنقى إلى المفاعل لاستخدامه من جديد.



الشكل 6.12 مخطط لموقع وحدة التكسير بالعامل المساعد مسبوقة بوحدة إزالة الكبريت في المصفى.

ب- التهذيب البخاري بالوسيط المساعد Steam Reforming

وجود غاز الهيدروجين في المصافي الحديثة أصبح ضرورة أساسية وأهميته تزداد أكثر فأكثر نتيجة الطلب عليه بكثرة لاستخدامه في الإجراءات المحفزة الخاصة بتنقية المنتجات النفطية كالتكرير بالهيدروجين أو تحويل القطفات البترولية الثقيلة كالتكسير الهيدروجيني لرفع جودتها واستعمالها.

لذلك يعتبر **التهذيب البخاري بالوسيط المساعد** أحد المصادر الرئيسية والمكملة مع التهذيب بالوسيط المساعد لإنتاج الهيدروجين.

تستعمل كمادة أولية لهذا الإجراء الغاز الطبيعي، غاز المصافي (غازالوقود Fuel gas)، الغاز المميع السائل،وقطفة النفتا التي لها نقطة نهاية التقطير 200 - 220 °C.

تتلخص عملية **التهذيب البخاري بالوسيط المساعد** في تحويل الهيدروكربونات الخفيفة السالفة الذكر إلى غاز اصطناعي Gaz de synthèse (خليط من H_2 ، CO) عن طريق التفاعل في فرن عند درجات الحرارة المرتفعة حوالي 800°C وضغط حوالي 20 bar، بحضور وسيط مساعد نوعي (النيكل Ni) وبخار الماء.

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

تفاعل التهذيب البخاري بالوسيط المساعد

وبالموازاة مع تفاعل التهذيب بالبخار يتدخل تفاعل تحويل أحادي أوكسيد الكربون (CO) الذي يطلق عليه بتفاعل شيفت Shift والذي عن طريقه نحصل على الهيدروجين وهو المنتج الرئيس في هذا الإجراء كما هومبين في المعادلة التالية:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO_2 + 3H_2 + \text{حرارة}$$

تفاعل عملية تحويل CO

عملية التفاعل الأخيرة تتحقق بشكل جزئي في فرن وعند درجة عالية مع وسيط نوعي (النيكل Ni) وهو تفاعل طارد للحرارة أى (Exothermic reaction).

وبعد هاتين العمليتين يتم معالجة هذا الخليط الغازي عن طريق الامتزاز بالغرابيل الجزيئية (Molecular sieves) حيث تجري عمليتي الإمتزاز والإسترجاع في أجهزة امتزاز واسترجاع تعملان دوريا بالتناوب لمسك كل من CO_2 و CH_4 ويحصل على غاز الهيدروجين نقيا صافيا.

عملية الإمتزاز والإسترجاع تجري تحت ضغوط مختلفة وتعرف باسم امتزاز تحت ضغط متأرجح Pressure Swing Adsorption (P.S.A.).

درجة نقاوة غاز الهيدروجين المستحصل عليه تكون بين 97 و 99.9 % حجما.

ج- التكسير الهيدروجيني Hydrocracking

عند دراستنا للتحويل الكيماوي بواسطة التكسير الحراري أو بواسطة العامل المساعد تم دراسة تحويل الهيدروكربونات الثقيلة ذات قيمة محدودة إلى منتجات خفيفة قد تكون أكثر فائدة وصالحة للاستعمال إذا كانت متطابقة للمواصفات.

التكسير بوجود الهيدروجين يدخل ضمن هذه الأهداف. غير أن له خصائص أخرى ينفرد بها مما جعله يحتل مكانا هاما في المصافي العالمية وينتشر على نطاق واسع.

التكسير الهيدروجيني إجراء يجمع بين تفاعلات التكسير والتنقية الهيدروجينية، يعمل على إزالة جميع الشوائب كالكبريت والنيتروجين وكذلك على إشباع الجزيئات المكسرة بواسطة الهيدروجين لينتج في الأخير هيدروكربونات مشبعة برافينية ونافثينية تدخل ضمن المنتجات ذات القيمة التجارية الشكل 7.12.

وجود الهيدروجين بكثرة يزيد من فعالية نشاط العامل المساعد ويجنب تكوين منتجات مكثفة أثناء التكسير أو عل الأقل الإقلال منها وبالتالي يحد من ترسبات الكوك.

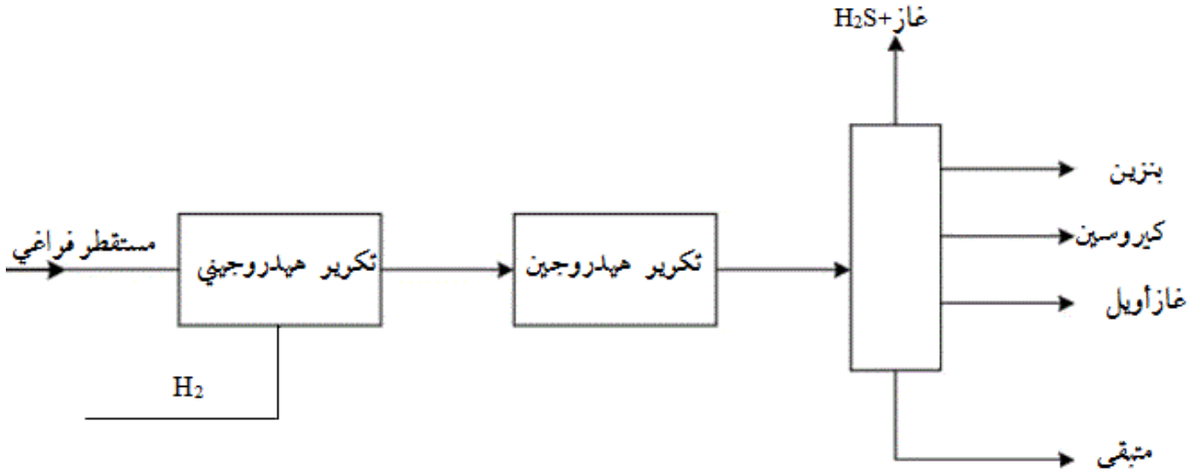
على عكس التكسير بالعامل المساعد يعتبر التكسير الهيدروجيني من الإجراءات المرنة في الحصول على منتجات مختلفة وذات جودة عالية كالكيروسين والغاز أويل والبنزين بشكل أقل وهذا حسب احتياجات السوق بحيث يحمل معه حركية مما يعطي للسوق ارتياحا ورضا.

أما مواد التغذية فهي مستقطرات خفيفة آتية من التقطير الفراغي للنفط الخام أو من إجراءات التحويل التي سبق ذكرها كالتكسير بواسطة العامل المساعد، خفض اللزوجة، التكويك، التحويل أو التكرير الهيدروجيني لمخلفات جوية و فراغية. وقد تخضع هذه المستقطرات مسبقا إلى معالجة قوية قبل أن تمر على التكسير. حيث أن هذه المواد قد تكون تحمل في طياتها بعض

العناصر الضارة في شكل مركبات كمركبات الكبريت والأزوت وهذه الأخيرة كما هو معروف قابلة لتسمم الوسيط المساعد.

يتم إجراء عملية التكسير الهيدروجيني عند درجات الحرارة المنخفضة بحدود 350 إلى 450 °C وذلك لمنع تكويك العامل المساعد وتحت ضغط هيدروجيني قوي بين 150 و 200 bar. للإشارة هنا تستعمل تقنية السرير الثابت حيث لا ينتج الكوك في هذا الإجراء وإذا كان فهو قليل لذا فإن الوسيط المساعد لا يحتاج إلى عملية استرجاع مستمرة.

للإشارة كل إجراءات التكسير الهيدروجيني متقاربة نسبيا. وقد تعمل على مرحلة أو على مرحلتين حسب طبيعة المادة المغذية للعملية وطبيعة المنتجات المراد حصولها.



الشكل7.12 مخطط لموقع وحدة التكسير الهيدروجيني في المصفى.

3.12 عمليات المعالجة النهائية (التكميلية) Finishing Treatment Processes

وتعني العمليات الخاصة بتنقية (Epuration) المنتجات البترولية من الشوائب التي تؤثر بشكل أو بآخر على خصائصها وبالتالي على الجودة التشغيلية لهذه المنتجات. وتتم هذه العمليات:

- عن طريق المعالجة بالهدرجة Hydrotreating

- وعن طريق ما يسمى بعمليات التحلية Sweetening أي التنقية بطرق كيميائية Chemical methods المنتجات النفطية الفاتحة، كغاز البترول المسال، البنزينات المختلفة الآتية من الإجراءات المتعددة كالتكسير بالعامل المساعد، خفض اللزوجة وغيرها، كذلك التفثا كمادة لتغذية الإصلاح الوساطي، المستقطرات المتوسطة كالكيروسين زيت الغاز (الغاز أويل) والمستقطرات الثقيلة زيت الوقود (فيول أويل) وأخيرا وليس آخرا زيوت التزييت في أغلب الحالات تحتوي على شوائب ومركبات غير مرغوب فيها تؤثر على خصائص هذه المنتجات وبالتالي على استخدامها كوقود أوفي مجالات أخرى. ومن هذه الشوائب الحموض النافتينية، الحموض الدسمة، مركبات الكبريت (S) مثل كبريت الهيدروجين والمركبتانات و مركبات تحتوي على عناصر الأزوت (N) والأكسيجين (O) إلى جانب أوليفينات ثنائية Diolefines أو متعددة Polyolefines. لذلك تهدف هذه العمليات إلى تنقية هذه المنتجات من هذه العناصر الضارة قبل تسويقها وذلك لجعلها متطابقة مع المواصفات التسويقية من حيث الرائحة واللون والاستقرار الخ... .

بعض هذه المركبات يمكن التخلص منها بسهولة مثل الحموض العضوية وغير العضوية وكبريت الهيدروجين. أما المركبتانات فإن التخلص منها صعب، لذلك يلجأ رجال المصافي إلى استخدام طرق خاصة. وبصفة عامة تتم المعالجة النهائية باستعمال عدة إجراءات يعتمد في اختيارها على نوعية المنتج الخاضع للتنقية والغرض من إنتاجه والمواصفات المطلوبة فيه.

وقد تكون المعالجة على نوعين:

- المعالجة بالهدرجة الوساطية Hydrotreating
- **المعالجة بوسائل كيميائية** Chemical treating والتي تشمل ما يسمى بعمليات التنقية (Epuration) وعمليات التحلية (Sweetening).

ويجدر التذكير في هذا الصدد أن بعض الإجراءات الخاصة بعمليات التنقية والتحلية القديمة قد بدء في التخلي عنها تماما لما لها من سلبيات. أما المعالجة بالهدرجة فقد تم تطويرها.

1.3.12 المعالجة بالهدرجة الوساطية

لقد سبق أن قلنا أن المركبات الكبريتية والأكسجينية والأزوتية وكذلك الشوائب المعدنية الموجودة أصلا في النفط الخام أو المتشكلة أثناء عملية التكرير والمختلفة من حيث الكمية هي مركبات تضر بجودة المنتجات البترولية من حيث الرائحة والاستقرار أثناء التخزين وبالتالي فهي مصادر للتآكل في الأجهزة والمعدات وتسمم الوسائط المختلفة وتؤثر تأثيرا مباشرا في تلوث البيئة. وقد تزداد نسبتها تبعا لأصل النفط. لذلك نلاحظ في السنوات الأخيرة ازدياد الطلب في السوق على منتجات ذات نوعية جيدة خالية من هذه المركبات وخاصة المركبات الكبريتية.

ومن الإجراءات التي اتجه الاهتمام إليها بكثرة هي عملية انتزاع هذه المركبات بطريقة الهدرجة بحضور الوسيط المساعد حيث يتم تفاعل هذه المركبات مع الهيدروجين بكسر الرابطة C-S، C-O و C-N لتتشكل هيدروكربونات نقية وإزالة في آن واحد الكبريت (S)، الأكسيجين (O) و الأزوت (N) على شكل كبريتيد الهيدروجين H_2S، الماء H_2O و الأمونيا NH_3 على التوالي.

كذلك المعالجة بالهدرجة تتضمن أيضا عمليات تحويل الهيدروكربونات التي تصلح لتحسين بعض الخصائص مثلا تحويل الهيدروكربونات الأروماتية إلى نافثينية لدى الكيروسين لتحسين نقطة التدخين، أيضا عند زيت الغاز أي الغاز أويل فنقص في الكبريت وانخفاض في الهيدروكربونات الأروماتية عن طريق تحويلها إلى نافثينات ينتج عنه رفع العدد السيتاني وتحسين اللون والاستقرار الحراري.

يجدر القول في هذا الإطار أن أغلبية وحدات المعالجة بالهيدروجين المشغلة حاليا موصولة بوحدات التهذيب الإصلاحي إذ أن هذه الأخيرة تمون وحدات الهدرجة بغاز الهيدروجين مباشرة.

أما الوسائط المساعدة لعملية الهدرجة فهي متعددة وتستعمل وفق العنصر الذي يجري عليه العملية وهي تتكون من أكاسد معدنية مثل الكوبلت (Co) والموليبدان (Mo) موضوعة على الألومين ذي مسام. وفي السنوات الأخيرة أصبح يستخدم الحديد كعامل مساعد لتنقية زيوت التزييت.

1.1.3.12 تفاعلات عملية الهدرجة الوساطية

تتضمن تفاعلات عملية الهدرجة الرئيسية من جهة، على كسر الروابط بين ذرات الكربون وذرات كل من الكبريت والأوكسجين والأزوت و من جهة أخرى، هدرجة كيميائية (Chemical Hydrogenation) يتم خلالها تحويل الهيدروكربونات الأروماتية إلى نافثينات. ويمكن تمثيل تفاعلات عملية الهدرجة الوسيطية كالتالي:

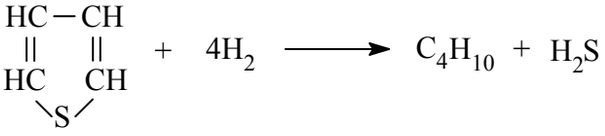
• **نزع الكبريت بالهيدروجين**: Hydrodesulfuration (HDS)

المركبتان وهي كحول كبريتية: $R\text{-}SH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$

الكبريتيد: $R'\text{-}S\text{-}R'' + 2H_2 \longrightarrow R'H + R''H + H_2S$

ثاني الكبريتيد: $R'S\text{-}SR'' + 3H_2 \longrightarrow R'H + R''H + 2H_2S$

التيوفين:



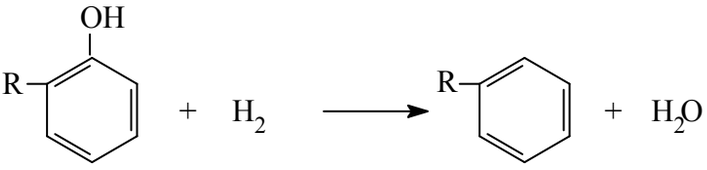
• نزع الأزوت (النيتروجين) بالهيدروجين: Hydrodenitrification (HDN)

الأمينات $R\text{-}NH_2 + H_2 \longrightarrow RH + NH_3$

• نزع الأكسجين بالهيدروجين: Hydrodeoxygenation (HDO)

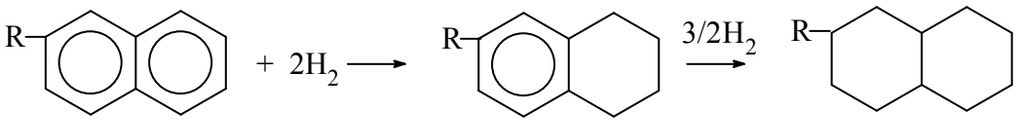
الكحول $R\text{-}OH + H_2 \longrightarrow RH + H_2O$

الفينولات



الأثيرات $R'\text{-}O\text{-}R'' + 2H_2 \longrightarrow R'H + R''H + H_2O$

• هدرجة الهيدروكربونات الأروماتية Hydrogenation of Aromatics



• **نزع المعادن بالهيدروجين**: Hydrodemetallization (HDM)

معادن + هيدروكربونات + H_2 ⟶ مركبات عضوية معدنية

كل التفاعلات هي من نوع طاردي الحرارة حيث تجري في درجات حرارة بين 320 و 400 °C وتحت ضغط يتغير بين

20 و 150 bar. استهلاك مادة الهيدروجين تكثر وفق درجة التنقية وخصائص مادة التغذية.

أما الوسطاء أي العوامل المحفزة فتختلف حسب نوع الهدرجة:
لنزع الكبريت يستعمل الوسيط الزوجي كوبلت – مولبدان Co - Mo.
لنزع الأزوت يستعمل الوسيط الزوجي النيكل- مولبدان Ni – Co.
لنزع الكبريت وهدرجة الهيدروكربونات الأروماتية يستعمل الوسيط الزوجي النيكل – التنجستانNi – W.

2.3.12 المعالجة بوسائل كيميائية

وتشمل عمليات التنقية و عمليات التحلية

1.2.3.12 عمليات التنقية

يدخل ضمن عمليات التنقية عدة إجراءات منها ما أهملت لسبب أو آخر كتكلفتها العالية أو تكوين منتجات طفيلية ثانوية نذكر من الأهم من هذه الإجراءات:

- التقنية بحمض الكبريت المركز،
- المعالجة بمحلول قلوي لتنقية المنتجات النفطية من المواد الحمضية الدسمة،
- التنقية بطريقة سوليتزر " Solutizer ".

2.2.3.12 عمليات التحلية

أما عمليات التحلية فيقصد بها إزالة أو تحويل المركبات الضارة وذات روائح كريهة السابقة الذكر وهي المركبتانات الموجودة أصلا في النفوط الخام أو الناتجة عن تفكيك مركبات كبريتية أخرى أثناء عمليات التكسير الحراري أو الوساطي.

القطفات التي تمسها هذه الإجراءت هي المنتجات الخفيفة الناتجة عن التقطير الأولي، وهي الغازات النفطية المسالة GPL، الكيروسين، بعض المنتجات الخفيفة تم إنتاجها عن طريق عمليات التكسير الحراري والوساطي مثل خفض اللزوجة، التكويك و التكسير الوساطي FCC.

أما طرق التحلية فهي متعددة وقد تم التخلي عن البعض منها نظرا لكلفتها العالية كالتحلية بطريقة الدكتور، التحلية بطريقة هيبوكلوريت الصوديوم، التحلية بواسطة كلوريد النحاس ومع ذلك نشرح دورها باختصار نظرا لما قامت به سابقا.

تشمل عمليات التحلية

- التحلية بطريقة الدكتور
- التحلية بطريقة هيبوكلوريت الصوديوم
- التحلية بواسطة كلوريد النحاس
- التحلية بواسطة العامل المساعد
- نقص في محتوى الكبريت للقطفات الخفيفة عن طريق التحلية أولا ثم استئصال المنتجات الكبريتية المحصل عليها أثناء التحلية.

1- التحلية بطريقة الدكتور

يستخدم في هذه الطريقة أول أوكسيد الرصاص PbO في محلول الصودا الكاوية NaOH وذلك لتحويل المركبتانات والكبريت الحر إذا وجد إلى كبريتيدات ثنائية. وقد تم التخلي عنها نظرا لكلفتها العالية من جهة و العمل على خفض كفاءة مادة رابع أثيلات الرصاص المستعملة لرفع العدد الأوكتاني لوجود بقية المركبات الكبريتية التي لم يتم إزالتها أو تحويلها من جهة أخرى. وتشمل الطريقة على ثلاث مراحل:

أ- الحصول على محلول رصاصيت الصوديوم القلوي بإضافة أول أوكسيد الرصاص PbO إلى محلول الصودا الكاوية.

$$PbO + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2PbO2 + H_2O$$

ب- المعالجة بمحلول رصاصيت الصوديوم القلوي Na_2PbO_2 حيث تتفاعل المركبتانات مع هذا المحلول لتعطي كبريتيد الرصاص $Pb(RS)_2$.

$$2RSH + Na_2PbO_2 \longrightarrow Pb(RS)_2 + 2NaOH$$

ج- تفاعل كبريتيد الرصاص المنحلة في المنتج مع الكبريت الحر لتعطي ثاني كبريتيد وكبريت الرصاص

$$Pb(RS)_2 + S \longrightarrow RSSR + PbS$$

د- استرجاع رصاصيت الصوديوم ليستعمل من جديد في التحلية عن طريق أكسدة كبريت الرصاص PbS إلى كبريتات الرصاص $PbSO_4$ التي تعالج بالصودا الكاوية لتعطي من جديد رصاصيت الصوديوم

$$PbS + 2O_2 \longrightarrow PbSO_4$$

$$PbSO_4 + 4NaOH \longrightarrow Na_2PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$PbS + 2O_2 + 4NaOH \longrightarrow Na_2PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

للتذكير اختبار الطبيب Doctor test هو اختبار لمعرفة مقدار الكبريت (المركبتانات) الموجود في النفط أو المنتجات النفطية عن طريق ما يسمى محلول الطبيب بلومبيت الصودا $Na_2Pb(OH)_4$ Plombite de Sodium

2-التحلية بطريقة هيبوكلوريت الصوديوم

يستخدم الهيبوكلوريت Hypochlorite of sodium كعامل الأكسدة في كثير من المنتجات البترولية للتقليص من روائح المركبتانات ويتدخل في أغلب الأحيان كمكمل لعملية الصودا الكاوية حسب التفاعل التالي.

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

على الرغم من أن هذه الطريقة سهلة في الاستعمال إلا أن كلفتها عالية نظرا للاستخدام المفرط لمادة الهيبوكلوريت. ومن ناحية أخرى فإن بعض البنزينات يمكن أن تكون سببا في تكوين مواد مكلورة التي تعتبر من مسببات التآكل وغير ثابتة وخاصة إذا كانت هذه البنزينات تحتوي على مركبات غير مشبعة كبنزين الإصلاح بالعامل الوسيط أو بنزين التكسير بالعامل الوسيط. لذلك أصبحت هذه الطريقة لا يحبذ استخدامها.

3- التحلية بواسطة كلوريد النحاس

تتم عملية التحلية بواسطة كلوريد النحاس على مرحلتين:

1- مرحلة تحلية المنتج النفطي حيث يجري تحويل المركبتانات إلى مركبات ثنائية الكبريت عن طريق تعاملها وتفاعلها مع كلوريد النحاس Cupric Chloride ($CuCl_2$) لتعطي كبريتيدات ثنائية أي ثاني كبريتيد، ونتيجة لذلك يتحول كلوريد النحاس إلى كلوريد النحاسي Coppery Chloride (CuCl) حسب المعادلة التالية:

$$4RSH + 4CuCl_2 \longrightarrow 2RSSR + 4CuCl + 4HCl$$

2- مرحلة التنشيط (أي الأكسدة) وهي تحويل كلوريد النحاسي Coppery Chloride (CuCl) إلى كلوريد النحاس ($CuCl_2$) بوجود الأكسيجين وحامض الكلورهيدريك حسب المعادلة التالية.

$$4RSH + 4CuCl_2 \longrightarrow 2RSSR + 4CuCl + 4HCl$$
$$4CuCl + 4HCl + O_2 \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$$
$$4RSH + O_2 \longrightarrow 2RSSR + 2H_2O$$

$CuCl_2$: Cupric Chloride، Chlorure Cuivrique، كلوريد النحاس (نحاس ثنائي التكافؤ) CuCl : Coppery Chloride، Chlorure Cuivreux، كلوريد النحاسي (نحاس أحادي التكافؤ).

4- التحلية بواسطة العامل المساعد

من بين الطرق المستعملة حاليا وواسعة الانتشار في هذا المجال وتعتبر البديل الأفضل للوحدات الكيميائية التي سبق شرحها هي تقنية **التحلية بواسطة العامل المساعد** لهذه التحلية طريقتان وهما:

1- **طريقة ميروكس** Merox Method وقد أخذ الاسم من العبارة Mercaptan Oxidation وهو إجراء طورته شركة يونيفرسال أويل برواكتس UOP حيث يتم أكسدة المركبتانات في محلول الصودا الكاوية بوجود وسيط.

لهذه الطريقة نوعان:

• **النوع الأول**: ذات المرحلة الواحدة حيث ينفخ في المزيج هيدروكربونات محلول الصودا الكاوية بحضور العامل المساعد في جو الأكسجين لتتحول المركبتانات ذات الرائحة الكريهة والتآكل في المنتج النفطي إلى ثاني كبريتيد وهي مركبات مستقرة ومتعادلة أي Neutral وفق المعادلة التالية:

$$2RSH + 1/2O_2 \xrightarrow[NaOH]{} RSSR + H_2O$$

وقد يكون الوسيط منحلا في الصودا الكاوية أو محمولا على سرير.

• **النوع الثاني**: ذات المرحلتين

أ- المرحلة الأولى ويعبر عنها بالاستخلاص Extraction حيث تستخلص المركبتانات بمحلول مائي للصودا الكاوية حسب المعادلة:

$$RSH + NaOH \rightleftharpoons NaSR + H_2O$$

وبما أن التفاعل في هذه المرحلة عكوسا فإنه من الصعب نزع المركبتانات نزعا كاملا بالاستخلاص فقط. ولجعله يسير باتجاه واحد نحو اليمين يتطلب الشروط التالية:

- درجة حرارة منخفضة،
- وزن جزيئي منخفض للمركبتانات،
- تركيز عالي لمحلول الصودا الكاوية.

ب- المرحلة الثانية ويعبر عنها بمرحلة التحلية وفيها يتم التخلص من بقايا المركبات المركبتانية الموجودة في المنتج المستخلص وذلك عن طريق مزج هذا الأخير بمحلول الصودا الكاوية ثم ينفخ فيه الهواء بحضور وسيط في درجة حرارة عادية، حيث يتم التفاعل كالآتي:

$$NaSR + 1/2O_2 + H_2O \rightleftharpoons RSSR + 2NaOH$$

في هذه العملية يتم تقليل محتوى الكبريت في المنتج النفطي المعالج ولكن بالمقابل تجعل هذا الأخير مطابقا لمعايير الجودة والمواصفات وخاصة فيما يخص المركبتانات التي تم تحويلها بشكل كامل. وهذا ينطبق على غاز البترول المميع ووقود النفاثات.

المفاعل الأساسي في هذه العملية هو أكسجين الهواء. التفاعل يجري تقريبا عند 50 °C وتحت ضغط 5-6 bar، بوجود الصودا والوسيط أساسه الكوبلت Co.

يتميز إجراء ميروكس بمرونته إذ يمكن أن يعالج تقريبا كل المنتجات النفطية الخفيفة والمتوسطة بين غاز البترول السائل إلى الغازأويل. أما المنتجات عالية درجة الغليان فلا يمكن معالجتها إلا بالوسطاء الثابتة.

كذلك من أهم مزايا هذا الإجراء هو الكلفة التي ليست عالية بالنسبة لوحداته ولا تلوث في البيئة بالإضافة إلى الظروف التشغيلية العادية كما سبق ذكرها.

2- **طريقة بندر** Bender Method لشركة سنكلار ريفيننغ كومباني Sinclair Refining وهو إجراء مشابه لطريقة الدكتور ويعتمد على استخدام أكسيد الرصاص محمولا على أجسام ثابتة.

4.12 العمليات الخاصة بحماية البيئة

وهي العمليات التي من خلالها يسعى رجال المصافي إلى العمل على تخفيض تلوث الجو والماء وذلك عن طريق تنقية الغازات الحامضية الملوثة للجو المكونة أساسا من غاز كبريتور الهيدروجين الآتي في أغلب الأحيان عند تطهير وحدات التكسير الحراري والتكسير بالوسيط المساعد. وتشمل أيضا العمليات الخاصة بمعالجة المياه الملوثة الصادرة من وحدات إزالة الأملاح والمياه، ووحدات المعالجة بالهيدروجين ... الخ، بالإضافة إلى معالجة الأدخنة المتطايرة.

أ- معالجة الغازات الحامضية

تحتوي معظم غازات المصافي عادة علاوة على الهيدروكربونات الغازية قطفات C_1 - C_2 و GPL على ما يسمى بالغازات الحامضية والمشكلة أساسا من غازي كبريتيد الهيدروجين H_2S و/أو ثاني أوكسيد الكربون CO_2. وجود هذه

المواد في غازات المصافي عند استعمالها كوقود في المصافي أو لاستعمالات أخرى تسبب مساوئ ومشاكل كالتلوث والتآكل أو احتمال انسداد المجاري خاصة عند انجماد CO_2 عند درجات الحرارة المنخفضة. لذلك من الضروري تنقية وتطهير غازات المصافي من هذه الغازات الحامضية المضرة.

يتم إزالة الغازات الحامضية بغسل غازات المصافي عن طريق الامتصاص باستعمال محاليل مسترجعة.

ومن المحاليل المستخدمة بكثرة مجموعة المحاليل الأمينية وهي:

أمين أحادي الإيثانول	$(CH_2CH_2OH)\,NH_2$	Monoethanolamine (M.E.A.)
أمين ثنائي الإيثانول	$(CH_2CH_2OH)_2\,NH$	Diethanolamine (D.E.A.)
أمين ثالثي الإيتانول	$(CH_2CH_2OH)_3$	Triethanolamine (TEA)

التفاعل يعطي خليط سائل حسب إحدى المعادلات التالية:

$$(CH_2CH_2OH)NH_2 + H_2S \rightleftharpoons (CH_2CH_2OH)\,NH_4S$$

$$(CH_2CH_2OH)_2NH + H_2S \rightleftharpoons (CH_2CH_2OH)_2\,NH_2HS$$

$$R_2NH + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons R_2NH_2HCO_3$$

وقدتم اختيار محلول (D.E.A.) للاعتبارات التالية وهي:

أن قابلية الذوبان لغازي H_2S و CO_2 في محلول أمين أحادي الإيثانول M.E.A. كثيرة مقارنة بمحلول أمين ثنائي الإيثانول D.E.A. وهذا معناه أن كمية المحلول M.E.A. لعملية الغسل تكون قليلة.

غير أنه تبين أن محاليل M.E.A. ينشأ مع بعض الشوائب مثل COS بعض المركبات غير قابلة للاسترجاع مسببة في ذلك استهلاك كبير في المحلول ذاته، لذلك ينصح عند غسل غازات المصافي استخدام أمين ثنائي الإيثانول $(CH_2CH_2OH)_2\,NH$.

أما محلول M.E.A. فإنه يمكن استعماله لمعالجة الغاز الطبيعي الذي يعتبر بالأساس نظيفا.

بعد عملية الغسل يتم تجديد الأمين الغني بغاز H_2S ثم استرجاعه إلى أبراج الامتصاص. أما غاز H_2S فإنه يبعث إلى وحدة إنتاج الكبريت الحر عن طريق تفاعل كلوس (إجراء كلوس Claus Process).

ب- معالجة مياه الصرف

تعتبر مياه الصرف الآتية من الوحدات المختلفة العاملة في المصافي كوحدة إزالة الماء والأملاح، وحدات التقطير الجوي والفراغي، المعالجة بالهيدروجين،وحدات التكسير بالعامل المساعد،وحدات التكويك وخفض اللزوجة وغيرها، مياه ملوثة.

وقد تحتوي هذه المياه على مواد سامة كآثار السيانير علاوة على مختلف الأملاح مثل كلوريد الصوديوم، كلوريد و كبريتيد الأمونيوم وغيرها.

لذلك من الضروري جمعها في مكان خاص لتصفيقها أولا من بعض الشوائب ثم بعثها إلى أبراج التعرية الخاصة بمياه الصرف.

الفصل الثالث عشر

التـقطـير

لقد سبق أن تم التطرق إلى مختلف الطرائق والتقنيات المستعملة في عمليات التكرير وفي المجالات الخاصة بشكل مختصـر في الباب الثاني عشر. غير أن عمليات التقطير أو الفصل تبقى التقنية الأساسية والأولى في الاستخدام والمطبقة على كل النفـوط في كل مصافي التكرير في العالم والتي بدونها لا يمكن مواصلة أي إجراء من الإجراءات الـتي سـبق ذكرهـا. لـذا أول معالجـة يخضع لها البترول في المصافي بعد استخراجه من البئر وبعد تنظيفه وتنقيته من الشوائب والماء والأملاح هي عملية التقطير.

كذلك تستعمل عملية التقطير تقريبا على جميع المنتجات الآتية من عمليات التحويل بهدف الحصول على منتجـات ذات المجال التطاير الدقيق. وفي بعض الحالات فإنه يمكن عن طريق عملية التقطير التجزيئي والتي سنتكلم عنها بالتفصيل لاحقا، تحويل القطفات المحصل عليها من التقطير المباشر إلى هيدروكاربونات فردية بحتة مثل العناصر الأوليـة للمجموعـة البرافينيـة كالإيتان، البروبان و البوتان أو الأوليفينية كالأثيلين والبروبيلين... الخ للاستخدامات في عمليات البتروكيمياء.

إذن عملية التقطير هذه، هي من العمليات التي تسمح بفصل أو تجزئة نفط خام أو خليط متعدد العناصـر إلى مركبـات أو قطفات تتمتع بخصائص نوعية حسب الاستعمال أو إعادة تقطير مادة لعزلهـا أو لمعالجتهـا حيـث العامـل الأساسـي لعمليـة التقطير هو الحرارة بحيث تفصل المركبات أو المنتجات النفطية حسب درجـات غليانهـا أي الاخـتلاف في التطـاير أو التبخـر لهذه العناصر. ويتوقف هذا التطاير على الحجم الجزيئي للمركبات بحيث يكبر التطاير عندما ينخفض الحجـم الجزيئـي لهـذه العناصر وينخفض بقدر ما يكبر الحجم الجزيئي لها. وبذلك تتم عملية الفصل وفقا للحجم الجزيئـي، فمـثلا البنـزين سـائل أخف من الكيروسين فهو يتبخر بسهولة بينما الكيروسين والغاز أويل وما فوق فيلزم لتبخيرها درجات حرارة أعلى.

وعند تقطير نفط خام أو مزيج متكون من عدة عناصر غازية وسـائلة تختلـف في درجـات غليانهـا فـإن المقطـر يكـون في بادئ الأمر الأكثر إغناءا بالعناصر الأولى (الخفيفة) التي استطاعت أن تفلت عند درجات الحـرارة القليلـة الارتفـاع بينمـا في القطفات الأخيرة المتبقية يزداد تركيز العناصر الثقيلة. ومع استمرار عملية الـتقطير يـزداد تركيـز كـل مـن المـواد المقطـرة في القطفات المقطرة وتكثر المواد المتخلفة في البقايا بصورة تدريجية إلى أن يتبخر السائل بكامله.

هذه التغيرات في التراكيز، تعزيز المواد المتطايرة في القطفات وزيادة المواد الثقيلة في المتبقات جاءت نتيجة قـوانين فيزيائيـة بسيطة يتحكم فيها مايسمى « بالإتزان سائل- بخار». لذا فإنه عندما نسخن سائل في سعة مغلقـة فـإن هـذا السـائل يتبخـر ويتحول إلى طور سائل وطور بخاري عند درجة الحرارة والضغط السائدين في السعة وبذلك تتكـون حالـة الاتـزان بحيـث لا يتغير هذا الأخير إلا عندما تتغير درجة الحرارة والضغط في السعة.

غير أن هذا السائل المتكون في أكثر الأحوال من عناصر مذابة لا يمكن بالتقطير العادي فصل العناصر الأكثر تطايرا فصلا دقيقـا بل ويحبسها ذائبة في السائل المتبقي. لذلك وحتى يكون الفصل كاملا ودقيقا وبالتالي الحصول على قطارات ومتبقيات نقيـة، يعـاد تقطير هذا المخلوط عدة مرات أو ما يسمى بعملية تكرير التقطير (Rectification) وسنتطرق لهذا الموضوع لاحقا.

وبما أن عمليات التقطير ذات طبيعة فيزيائية تخضع لقوانين فيزيائية بسيطة كما سبق ذكرها، ومن أجل فهم هذه العمليات وآلياتها فهما جيدا يجدر بنا التطرق إلى بعض المفاهيم والمبادئ الأساسية والعوامل التي على أساسها تتم عمليات التقطير.

1.13 المفاهيم الأساسية لعمليات التقطير، التبخر، الغليان، التقطير

أ- التبخر أو التبخير Vaporization

بشكل عام يقصد بعملية التبخر الانتقال من حالة سائل إلى حالة بخار. غير أن لعملية التبخر مفهومان وذلك وفق الطريقة التي بتم فيها التبخر. فإذا كان التبخر يجري في اتجاه واحد أي لا عكوس على كل سطح السائل وعند أي درجة حرارة وبدون غليان للسائل يطلق عليه باللغة الأجنبية Evaporation . فهو تبخر بطئ ولا يخضع لأي مصدر حراري ويقع على التماس بين السائل والهواء. وإذا كان السائل غير متحرك فإن التبخر يصبح سكونيا (إستاتيا) Static Evaporation.

تلاحظ هذه الظاهرة في صهاريج التخزين للنفط والمنتجات النفطية، وتسمى بتنفس الصهاريج وهي نتيجة طبيعية لتمدد الحجم الغازي الذي يعلو سطح السائل بتأثير حرارة الجو المحيطة بالصهاريج. ويزداد التبخر نشاطا عندما تزداد درجة حرارة الجو، وبعبارة أخرى عندما تصبح الظروف المحيطة ظروفا ديناميكية (أي حراكية) أي عندما يكون الهواء أو الغاز الموجود على سطح السائل متحركا.

أما إذا كان هذا التبخر يجري بشكل عكوس على كل كتلة السائل ويخضع لمصدر حراري فيحول السائل إلى غاز عن طريق الغليان فإنه يطلق عليه باللغة الأجنبية Vaporization.

ب- الغليان Ebullition

يفهم من الغليان الانتقال بالسائل إلى حالة بخار بواسطة حرارة، عندئذ يكون كل من الطورين السائل والبخار في حالة اتزان. وسنحاول تطبيق هذه المفاهيم على الأجسام النقية ثم على المركبات المعقدة.

ج- التقطير

لقد تشكلت لدينا أثناء عملية الغليان أبخرة، فإذا سحبت هذه الأبخرة، وتم تبريدها ثم تكثيفها لتصبح حالة سائلة، يسمى هذا الإجراء بعملية التقطير. إذن فعملية التقطير عبارة عن عملية مكملة تتلخص في غليان وتبخر جسم ما أو قطفة ما في جهاز تقطير (أنبيق)، يتبعها تبريد الأبخرة المشكلة لتكثيفها وتحويلها إلى طور سائل.

أ- حالة الأجسام النقية (80)

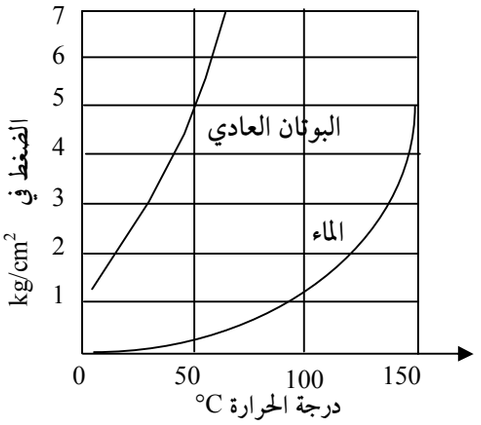
1- الغليان لجسم نقي

كما سبق ذكره أنفا أنه في حالة التبخر الإستاتي، فإن الضغط البخاري يكون أدنى من الضغط السائد بالوسط الجوي. وعند تسخين سائل نقي ما في دورق للتقطير في المختبر، وليكن هذا السائل النقي ماءا مثلا، فإن هذا الأخير يمتص كمية من لحرارة (الحرارة المحسوسة[1])، وكلما ارتفعت درجة الحرارة، يصبح بمقدور عدد كبير من جزيئات السائل بفضل الطاقة التي اكتسبتها من الحرارة أن تتخطى سطح السائل، لتتحول إلى الطور البخاري. ويعمل عادة الضغط الجوي الموجود فوق سطح السائل على الحد من تشكيل الأبخرة. إلا أن حرارة السائل تزيد من عدد الجزيئات التي تخرج من سطح السائل، وبالتالي يزداد بدوره الضغط البخاري للسائل.

[1] الحرارة المحسوسة: الحرارة التي ترفع حرارة الجسم أو تتخفضها.

وعند درجة حرارة معينة و الضغط يكون مساويا لـ 760 mm Hg أو $1.0336\ kg/m^2$ حيث يصبح الضغط البخاري للسائل النقي مساويا أو معادلا للضغط الذي يتحمله هذا السائل، عندئذ يضطرب سطح السائل وتتكون الأبخرة بسرعة في جميع أنحاء السائل، وتتشكل فقاقيع البخار، عندئذ يقال أن السائل يغلي، وتسمى درجة الحرارة التي يغلي عندها السائل النقي بـ"درجة حرارة غليانه". وتبقى هذه الدرجة الحرارية ثابتة إلى أن يتبخر السائل كليا. هذا ويتميز كل سائل نقي بدرجة حرارة غليانه.

من خلال ما تقدم يمكن رسم منحنى تغيير درجة حرارة الغليان وفق الضغط المعمول به ويسمى هذا المنحنى بمنحنى ضغط البخار المشبع أو ضغط البخار. الشكل 1.13 يمثل هذا المنحنى لكل من الماء والبوتان العادي. ومثل ما قيل في الماء والبوتان العادي يقال لأي هيدروكربون نقي.



الشكل 1.13 الضغط البخاري لكل من الماء والبوتان العادي.

كذلك تتأثر درجة غليان السائل بتغير الضغط الموجود في الإناء.

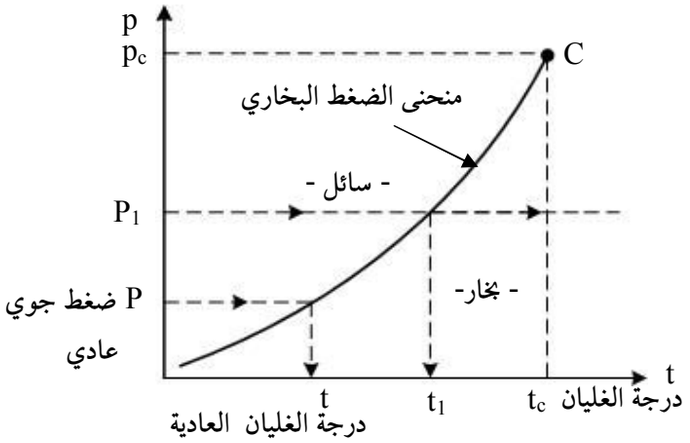
فمثلا، الكل يعرف أن الماء النقي يغلى في درجة 100 °C وضغط جوي 760 mm Hg، فإذا غيرنا الضغط في الإناء الذي يحوي الماء كالقدر المضغوط المستعمل للطبخ في البيوت مثلا، فإن درجة الغليان تتغير باتجاه تغيير الضغط أي ترتفع برفع الضغط فوق السائل وتنخفض بخفضه.

إذن الضغط البخاري عند درجة معينة يمثل اتجاه الجزئيات التي تنفلت من الطور السائل.

2- التبخير لجسم نقي

نحن نعرف الآن أن أي جسم نقي يغلي عندما يكون ضغطه البخاري يساوي الضغط الذي يتحمله.

وكما سبق ذكره فإن درجة غليان السائل النقي تتأثر بتغير الضغط الموجود في الإناء. فإذا قمنا بتسخين نفس الجسم النقي مع ضغوط جديدة فإن لكل ضغط جديد p_1 يتناسب ودرجة حرارة غليان t_1 الجسم. ونتيجة لذلك يمكن رسم منحنى الضغط البخاري للجسم النقي الذي يعطي العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة. هذا المنحنى هو الذي يحدد مجال كل من السائل والبخار كما هو موضح في الشكل رقم 2.13. إلا أن منحنى ضغط البخار محدد في منطقة الضغوط العالية تسمى بالنقطة الحرجة C حيث يلتقي فيها كل من الضغط الحرج p_c ودرجة الحرارة الحرجة t_c. للتذكير، عند هذه



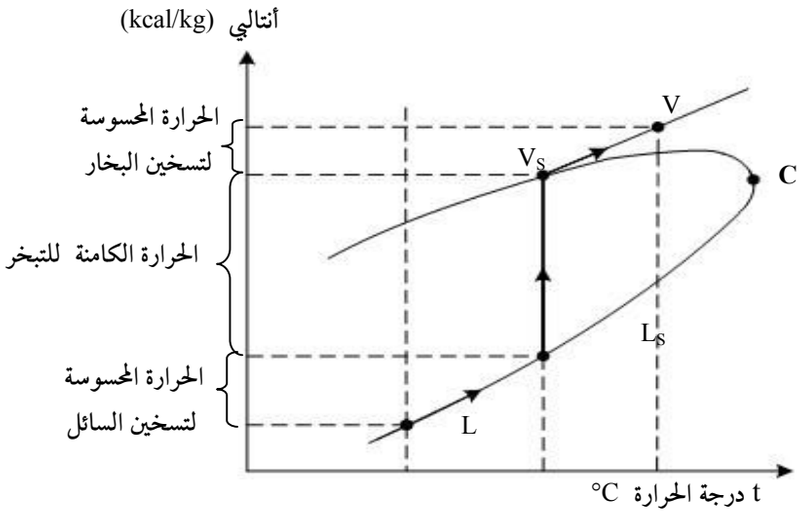
الشكل 2.13 منحنى الضغط البخاري لجسم نقي.

النقطة لا يمكن تحويل الطور السائل إلى الطور البخاري أوالعكس أو التمييز بينهما وبالتالي لا يوجد فرق في الخصائص الفيزيائية لكل من السائل والبخار كالكثافة، معامل الانكسار، الخ .

ومن جهة أخرى وانطلاقا من حالته السائلة للجسم النقي، فإذا استمر تسخين هذا الأخير وتم تزويده بالكالوريات عند ضغط ثابت فإن كمية الحرارة الممتصة لعملية التسخين وفق درجات الحرارة تقيس ما يسمى بتغير المحتوى الحراري أو الأنتالبي. هذه الأخيرة تمثل مجموع الكميات الحرارية المحسوسة اللازمة التي بواسطتها تم تحويل الجسم من السائل إلى بخار.

الشكل 3.13 تبدأ المرحلة الأولى بالتسخين التدريجي للسائل الأصلي (L) حيث يزود هذا الأخير بما يسمى الحرارة المحسوسة إلى غاية درجة حرارة غليان الجسم أي عند نقطة (L_S)، أين يصبح الجسم سائلا مشبعا. ثم تأتي عملية تبخر السائل المشبع بدءا من درجة حرارة غليان الجسم ويستمر هذا التبخر بدرجة حرارة ثابتة، إذ نحصل في الأخير على بخار يطلق عليه البخار المشبع ممثلا في نقطة (V_S). في هذه الحالة كمية الحرارة اللازمة لتحويل السائل النقي من حالتها لسائلة إلى حالة بخار عند درجة حرارة

غليانه تسمى أنتالبي التبخر أو الحرارة الكامنة للتبخر (Λ). وبين (L_S) و (V_S) أثناء عملية التبخر يكون كل من الطورين السائل والبخار في حالة اتزان سائل- بخار وهما مشبعان.



الشكل 3.13 مخطط يبين الألنتابي لجسم نقي.

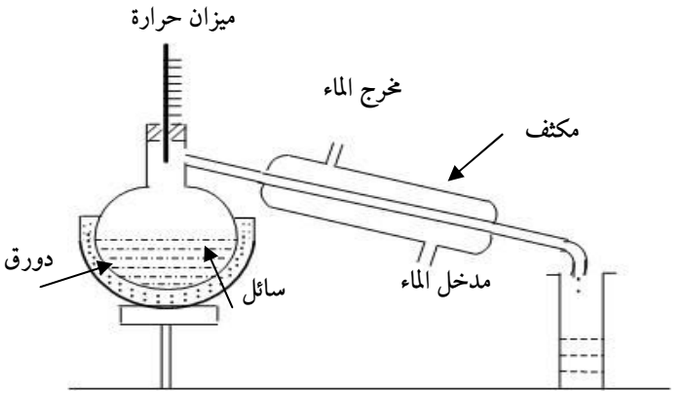
أخيرا تزويد البخار أيضا بالحرارة المحسوسة يسمح بتوسيع من جديد درجة الحرارة والابتعاد عن ظروف التشبع حيث نحصل على ما يسمى بخار جاف أو بخار مفرط الإحماء (V).

انطلاقا مما سبق فإن تطور كمية الحرارة المزودة على طول خط الحرارة تسمى بالمحتوى الحراري أو الأنتالبي. إذن فإن الحرارة الكامنة للتبخر مرتبطة بدرجة الحرارة وكذلك بالضغط أو بالأحرى بالضغط البخاري عند درجة الحرارة المعينة. كذلك إذا عكسنا العملية وانطلاقا من بخار جاف حيث تبدأ العملية على التوالي بخفض درجات الحرارة أي بتلطيف البخار أولا إلى التشبع ثم إلى التكثيف مع إعادة الحرارة الكامنة، في هذه الحالة تسمى هذه الحرارة حرارة التكثيف وأخيرا نصل إلى حالة ما يسمى بالتبريد الدوني أي مادون درجة التكاثف.

3- التقطير لجسم نقي

بالنسبة لجسم نقي، فإن عملية التقطير تتم في درجة حرارة ثابتة تعادل درجة حرارة غليان هذا الجسم عند الضغط المعمول به. وتستعمل هذه العملية عادة لسائل للتخلص من مواد ذائبة كتقطير الماء مثلا. هذه العملية يمكن أن تجري في

جهاز مخبري بسيط كما هو مبين في الشكل 4.13. معرفة عملية التقطير ومستوى إنجازها تتـم في كل الأحوال عن طريق ما يسمى منحنى التقطير، الذي يبـين العلاقة بين درجـة حرارة غليان الجسم والنسبة المئوية للمقطر.

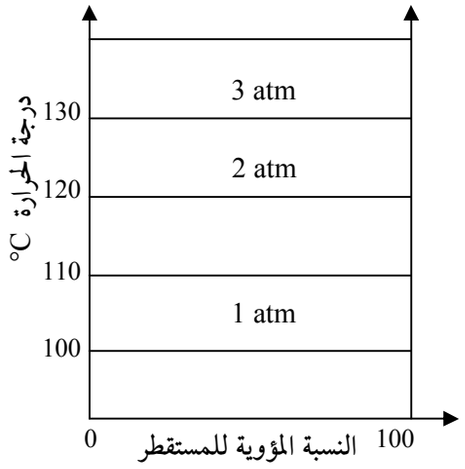


الشكل 4.13 جهاز تقطير بسيط في مختبر.

منحنيـات التقطير بالنسبة للأجسام النقية تكـون عـادة خطوطا أفقية الاتجاه، كما هــو موضـح في الشكــل 5.13 بالنسبة للمـاء والذي يبين منحنيات تقطـير المـاء لضغــوط مختلفة.

ب- حالة المخلوط ثنائي التركيب

سنحاول تطبيق المفاهيم السالفة الذكر عـلى منتجات ثنائية التركيب والموجـودة بكثـرة في المصافي كخليط البروبان والبوتان. هذه المخالط تتبع تقريبا قوانين الغازات المثـالية. ولكنـنا في صناعة البترول كثيرا ما نلتقي بالغازات الحقيقية والتي تختلف ظروف سلوكـها بشدة عن تلـك الغازات المثالية. وقد سبق أن تكلمنا عن هـذه الحالات.



الشكل 5.13 تقطير الماء عند ضغوط مختلفة

1- الغليان لمخلوط ثنائي التركيب

لقد قلنا أن أي جسم نقي يغلي عنـدما يكون ضغطه البخاري يساوي الضغط الخارجي الذي يتحمله. وأن الضغط البخاري يرتفع كلمـا ارتفعت درجـة حرارة الجسـم. وهو يقيس اتجـاه انفـلات الجزيئات من الطور السائل. ولكن ما المقصود بالضغط البخـاري ومـا دوره في عمليات التقطير.

من الأمور الأساسيـة عنـد دراسة مبادئ التقطير معرفة توزيع المادة بين طوري البخاري والسائل. ولتفسير هذه المفاهيم وأخرى يستخدم لهذا الغرض قوانين بسيطة تقوم علي أساسها كل عمليات التقطير وتكرير التقطير. ونبدأ في هذا المجال

بقانون راؤولت Raoult low.

1.1- قانون راؤولت Raoult Low

نشير في البداية أن قانون راؤولت يدرس حالة الأبخرة الموجودة في حالة اتزان مع الطور السائل ويأخذ في الاعتبار تأثير ضغط كل مركب وتركيزه على الضغط الكلي للمخلوط، لذلك ينص القانون كالتالي:

الضغط البخاري الكلي π للمخلوط في الطور السائل يساوي مجموع الضغوط الجزئية لمكوناته.

$$\pi = \sum P_i \qquad [1.13]$$

حيث:

P_i – ضغط جزئي للمركب (i)

أما **الضغط البخاري الجزئي** P_i **للمركب** (i) يعين كحاصل ضرب ضغط بخاره الحقيقي π_i (كما لو كان وحده عند نفس درجة الحرارة المخلوط) في كسره الجزيئي (Mole fraction (x_i) في المخلوط، أي:

$$P_i = \pi_i x_i \qquad [2.13]$$

حيث: π_i – الضغط البخاري الحقيقي للمادة (i) عند نفس درجة حرارة المخلوط.

x_i – التركيز الجزيئي للمادة (i).

لنأخذ الآن مخلوطا ثنائي التركيب A و B، وطبقا لقانون راؤول نحصل على المعادلة التالية:

$$\pi = P_A + P_B \qquad [3.13]$$

حيث

$$P_A = \pi_A x_A \qquad [4.13]$$

$$P_B = \pi_B x_B \qquad [5.13]$$

π_A – الضغط البخاري للجسم A كما لو كان وحده عند درجة حرارة الخليط

x_A – التركيز الجزيئي للجسم A ويساوي

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad [6.13]$$

π_B – الضغط البخاري للجسم B كما لو كان وحده عند درجة حرارة الخليط

x_B – التركيز الجزيئي للجسم B ويساوي

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad [7.13]$$

n_A – عدد المولات للمركب A

n_B – عدد المولات للمركب B

بالنسبة للمخلوط ثنائي التركيب A و B، فإن الطور السائل يتبع المعادلة التالية

$$\pi = \pi_A x_A + \pi_B x_B \qquad [8.13]$$

ومن جهة أخرى وبالنسبة للمخلوط ثنائي التركيب A و B، يمكن أن نكتب التالي:

$$x_A + x_b = 1 \qquad [9.13]$$

أي

$$x_B = 1 - x_A$$

وفي هذه الحالة ودائما وبالنسبة للمخلوط ثنائي التركيب A و B، نقول أن:

x – يمثل القطفة المولية للمركب الخفيف كثيرا في الطور السائل، أما المركب الثقيل فإنه يصبح (1 – x).

y – يمثل القطفة المولية للمركب الخفيف كثيرا في الطور البخاري، أما المركب الثقيل فإنه يصبح (1 – y).

وفي هذه الحالة يكتب قانون راؤول كالتالي:

$$\pi = \pi_A x_A + \pi_B (1 - x) \qquad [10.13]$$

2.1- نقطة التـفقع Bubble point

إذن وانطلاقا من هذا وكما سبق ذكره فإن السائل يبدأ يغلي عندما يكون ضغطه البخـاري π يسـاوي الضـغط الخـارجي الذي يتحمله. لذا فإن درجة الحرارة التي يبدأ الخليط عندها يتبخر أي عندما تظهـر فيـه أول فقاعـة تسـمى **بدرجـة حـرارة التفقع أو نقطة التفقع** t_B وهي الدرجة الحرارة التي يبدأ عندها الغليان. وهي توافق نقطة الإتزان: % 0 تبخـر و % 100 تكاثف وإذا كانت درجة الغليان لجسم نقي تعتمد فقط على الضغط فإن نقطـة التفقـع t_B لمخلـوط تعتمـد في الوقـت نفسـه على الضغط وعلى مكونات هذا المخلوط مثلا إذا كان هذا الأخير ثنائي التركيب وهذا ما يتوافق وقانون راؤولت.

$$\pi = \pi_A x_A + \pi_B x_B \qquad [11.13]$$

2- التبخر لمخلوط ثنائي التركيب

وإذا استمرينا في عملية تسخين المخلوط بعد بدء الغليان، تبدأ عملية التبخر مصحوبة مع امتصاص الحرارة الكامنة، غـير أن هذا التبخر لا يتم عند درجة حرارة ثابتة كما هو الحال بالنسبة للأجسام النقية.

وكما قلنا سابقا فإن الضغط البخاري للجزئيات هو انفلات هذه الأخيرة من الطور السائل. وبالتالي فإن أحـد مكونـات المخلوط يتبخر بسرعة أكثر من الأخر وعندئذ يتغير الطور السائل. ونحن نعرف أن نقطة التفقع تعتمد على مكونـات الطـور السائل. إذن نقطة التفقع هذه تزداد بشكل طبيعي أثناء عملية التبخر، والسائل يصبح غنيا بالمركب الأكثر ثقلا أي (الذي لـه الضغط البخاري الأكثر انخفاضا).

هذه الحرارة الماصة أثناء التبخر تساوي متوسط مجموع حرارات مركبي المخلـوط الـذي انتقـل إلى حالـة الطـور البخـاري وتسمى المحتوى الحراري أو الأنتالبي.

ومن ناحية أخرى إذا كان الطور السائل يتبع قانون راؤول كما أشرنا إلى ذلك سابقا فإن الطـور البخـاري ينظمـه قـانون دالتون Dalton.

1.2- قانون دالتون Dalton Law

لنفرض أنه يوجد مركب على شاكلة غاز أو بخار يملأ حجما V وتحت ضغط p_1. فإذا أدخل في هـذا الحجـم أي غـاز أو بخار أخر فإن هذا الأخير ينتشر في كل الإناء كما لو كان فارغا لا يحتوي علـى المركـب الأول. فـإذا رمزنـا إلى ضـغط الغـاز الثاني الذي أدخل في الإناء بالرمز p_2 فإن الضغط الكلي للمنظومة المكونة من مركبين يعبر عنه بالمعادلة التالية أي:

$$P = p_1 + p_2 \qquad [12.13]$$

وإذا كان المخلوط مكونا من عدة مركبات فإن المعادلة تتخذ الصيغة التالية:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i \qquad [13.13]$$

أو $$P = \sum_{1}^{i} p_i \qquad [14.13]$$

وينص قانون دالتون على أن الضغط الكلي لمخلوط الأبخرة التي لا تتفاعل مع بعضها كيميائيا يساوي مجموع الضغوط الجزئية للأبخرة المكونة للمخلوط.

الضغط الجزئي لأي من الأبخرة أو الغازات الموجودة في المخلوط البخاري يساوي حاصل ضرب الضغط الكلي في المنظومة في الكسر الجزيئي للمركب الموجود في الطور البخاري.

$$p_i = Py \qquad [15.13]$$

نأخذ الآن مخلوطا ثنائي التركيب A و B، وطبقا لقانون دالتون نحصل على المعادلة التالية بالنسبة للمركب A.

إذن $$p_A = Py_A \qquad [16.13]$$

للتذكير وحسب قانون راؤولت السالف الذكر بالنسبة للطور السائل فإن:

$$p_A = \pi_A x_A \qquad [17.13]$$

وعن طريق المعادلتين [16.13] و [17.13] يتضح لنا أن طوري السائل والبخاري يشكلان حالة اتزان عندما يكون الضغط الجزئي لكل مركب في الطور السائل مساويا للضغط الجزئي لنفس المركبات في الطور البخاري حسب العلاقة التالية:

$$P\,y_A = \pi_A\,x_A \qquad [18.13]$$

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{\pi_A}{P} = K \qquad [19.13]$$

أي $$y_A = \frac{\pi_A}{P}\,x_A \qquad [20.13]$$

حيث : K – يمثل ثابت الاتزان Equilibrium constant بين طوري السائل والبخار.

وهذا يعني أنه عند حالة الاتزان تكون نسبة تركيز المركب بين طوري السائل والبخار ثابتة عند درجة حرارة وضغط معينين.

وحسب المعادلة [10.13] نكتب

$$\pi = \pi_A\,x_A + \pi_B\,(1 - x_A) \qquad [21.13]$$

يمكن تعيين تركيز المركب في الطور السائل

$$x_A = \frac{\pi - \pi_B}{\pi_A - \pi_B} \qquad [22.13]$$

ويعين تركيز المركب في الطور البخاري من المعادلة [20.13]

$$y_A = \frac{\pi_A}{P}\,\frac{\pi - \pi_B}{\pi_A - \pi_B} \qquad [23.13]$$

2 – نقطة الندى أو نقطة التكاثف Dew point

الكلام عن التبخر يسوقنا بالضرورة إلى الحديث عن نقطة الندى.

إذن مع استمرار عملية التسخين فإن قطفات البخار تكبر وتكبر إلى غاية درجة حرارة تختفي عندها آخر قطرة من السائل تليها عملية التكثيف مباشرة بواسطة جهاز للتبريد (مكثف)، عندئذ تظهر أول قطرة من السائل عند درجة حرارة يرمز لها بـT. هذه درجة الحرارة يطلق عليها نقطة الندى Dew point.

في حالة الأجسام النقية درجة حرارة الندى تساوي درجة حرارة الغليان؛ أما بالنسبة للمخلوط فهي أعلى من نقطة التفقع، وهي تساوي درجة الحرارة التي عندما تتحول آخر قطرة من المخلوط السائل إلى بخار.

إذن درجة حرارة الندى، مثل درجة حرارة التفقع، تتعلق بالتركيز والضغط.

وفي هذا الصدد يجب القول أن قانون دالتون الذي ذكر آنفا ينطبق فقط على حالات الغازات المثالية.

ويبقى استعماله صالحا أيضا لمخلوط الأبخرة عند الضغوط الضعيفة.

أما عند الضغوط العالية يمكن استعمال العلاقة السابقة:

$$\frac{y}{x} = K \qquad [24.13]$$

حيث K ثابت الاتزان يأخذ في الحسبان انحراف قانون دالتون. لذلك هناك في المراجع مخططات قيم K لمركبات عديدة وفق درجة الحرارة والضغط. وقد حددت هذه القيم إما عن طريق التجربة أو حسابيا بطرق ثرموديناميكية أو عن طريق مخطط Scheibel & Jenny .

أنظر الشكل 11.3 الذي يوضح كيفية إيجاد قيم K.

3- التقطير لمخلوط ثنائي التركيب

لعملية التقطير ثلاثة أنواع:

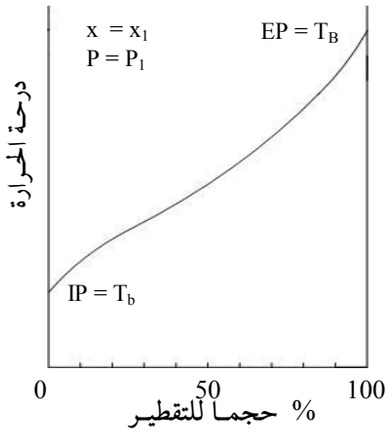
أ- التقطير بواسطة التبخر التدريجي؛

ب- التقطير بواسطة التبخر الفجائي؛

ج- التقطير بواسطة التبخر المتكرر.

1.3- التقطير بالتبخير التدريجي

في هذا التقطير يتم التسخين تدريجيا في جهاز كما هو مبين في الشكل 4.13 وتفصل الأبخرة المتكونة لحظة تشكلها. يلاحظ أن درجة الحرارة ترتفع كلما استمرت العملية. و في كل لحظة هناك اتزان بين السائل الذي يغلي في الدورق والبخار المنطلق.



الشكل 6.13 منحنى التبخر التدريجي لخليط ثنائي التركيب.

تسجل درجة حرارة السائل t_l أو درجة حرارة البخار t_V ويرسم منحنى التبخير التدريجي وفق النسبة المؤوية المتبخرة، كما هو مبين في الشكل 6.13. الضغط في هذه الحالة ثابت.

نقطة بدء الغليان Initial Boiling Point (IBP) عند النسبة المؤوية % 0 المتبخر تمثل درجة حرارة التفقع للخليط المعين IP = T_b ؛ أما نقطة انتهاء الغليان End Boiling Point (EBP) وهي نقطة النسبة المؤوية عند % 100 تمثل درجة حرارة غليان الجسم الأقل تطايرا $EP = T_B$.

لذا فان منحنى التقطير المحصل عليه يقع بين درجة حرارة التفقع للمخلوط ودرجة حرارة الغليان للمركب أقل تطايرا.

غير أن هذه الطريقة لا تسمح بتجزئة مخلوط ثنائي التركيب إلى جسمين نقيين تماما. لذلك ولهذا الغرض يستعمل ما يسمى بالتجزئة. وهي تقنية تسمح بتجزئة المخلوط الثنائي بشكل جيد.

وهذا يعني أن هناك نوعا من الانتقائية في التجزئة. لذا في تقنيات التقطير يعبر عن هذا النوع من التجزئة بالتقطير **الإنتقائي** أو التقطير **التجزيئي أو التفاصلي**.

هناك نوعان من التقطير التجزيئي: التقطير **الفجائي** أي التقطير على دفعات متقطعة، والتقطير **التعاقبي** أو التقطير **المتكرر**.

2.3- التقطير الفجائي أو التقطير على دفعات

لنفرض أن عملية التقطير لمخلوط ثنائي ذي تركيب أولي z تجري في جهاز كما هو مبين في الشكل رقم 7.13 فإذا سخنا المخلوط إلى درجة غليان t_1 بحيث يتبخر منه % 50 من حجمه ممثلا في نقطة b، فإننا نستطيع برسم خط أفقي مستقيم نحصل على منظومة تتكون من مستقطر في الطور البخاري ممثلا في نقطة v_1 ذي تركيب y_1 ومتبقي في الطور السائل ممثلا في نقطة l_1 ذي تركيب x_1 بحيث $y_1 > z$ و $x_1 < z$.

وإذا اعتبرنا كلا من الطور البخاري v_1 و الطور السائل l_1 خامات للتقطير المعاد فنقوم بعملية تقطير أخرى عند درجة t_2 للمستقطر v_1 ونفس الشيء بالنسبة للمتبقىl_1 ، نحصل على مستقطر أخر يكون تركيب الطور البخاري y_2 وتركيب الجزء المتبقي من السائل المتبخر x_2 .وتتكرر العملية بالنسبة لدرجة الحرارة t_3.

ويتضح من المنحنى أنه في حالة التبخر الفجائي تكون درجة بداية غليان المخلوط t_2 أعلى من درجة غليان المركب المتطاير t_A ودرجة نهاية الغليان t_3 أقل مندرجة غليان المركب العالي الغليان t_B.

بعد عمليات التقطير الثلاثة نحصل على مستقطر y_2 فيه نسبة كبيرة من المركب A ومتبقى x_3 فيه نسبةكبيرة من المركب B، وكذلك على مستقطر y_3 ومتبقى x_2 ذات التركيب القريب من المخلوط الأولي z.

ويمكن القيام بهذه العملية عدة مرات أي (التبخر المتكرر)، وفي النهاية نحصل على منتج ذي التركيب القريب من y_2 وآخر قريب من x_3 . هذه الطريقة بحالتها الراهنة لم تجد انتشارا واسعا ولا تستخدم تقريبا حاليا.

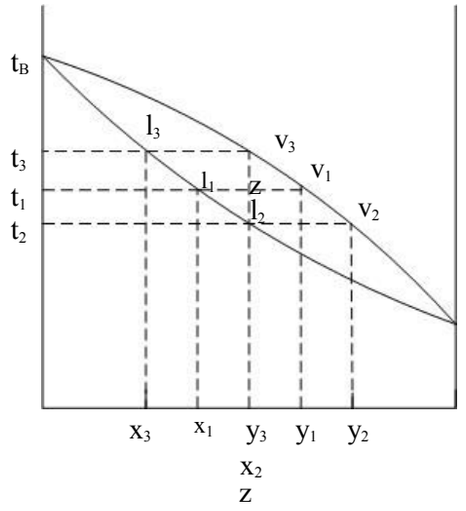
3.3- التقطير التعاقبي أو المتكرر (Cascade distillation)

هذا النوع من التقطير التجزيئي يجري على مراحل كثيرة قد تكون ثلاثة أوأكثر للوصول إلى تجزئة كاملة ويتطلب استخدام أجهزة مختلفة ومتعددة وبالتالي تكون تكلفته غالية. وقد استخدم هذا النوع من التقطير التجزيئي في بداية الصناعة النفطية في مراجل مجهزة على شكل تعاقبي النمط. في الوقت الراهن تتم عملية التجزئة في أبراج مخصصة لهذا الغرض بداخلها صواني

ومبدأ تشغيلها مماثل تماما مثلما هو مطبق في المراجل التعاقبية. وسنتطرق لعملية التجزئة هذه بالتفصيل لاحقا.

للإشارة فإن التغذية في هذه العملية تجري بشكل مستمر وبانتظام.

لذا يطلق عليها بالتقطير المستمر.



الشكل 7.13 مخطط بياني للتبخير الفجائي لمخلوط ثنائي التركيب.

ج- حالة المخلوط معقد التركيب

من المعروف الآن أن البترول والمنتجات البترولية هي مخلوطات معقدة تحتوي على عدد كبير من المركبات الهيدروكربونية المختلفة. لنحاول تطبيق المفاهيم السابقة الذكر عليها.

1- الغليان لمخلوط معقد التركيب

لنعتبر سائلا مخلوطا مكونا من عدة مركبات وليكن نفطا خاما أو منتجات نفطية مثلا بنزينا يتكون من عدة أجسام تختلف في درجات غليانها، وبالتالي فإن كل جسم يتميز بضغطه البخاري.

وكما قلنا سابقا، السائل أو المخلوط المتعدد العناصر يبدأ بالغليان عندما يكون ضغطه البخاري الكلي للمخلوط π يساوي أو يعادل الضغط الخارجي P الموجود فوق السائل، أو كما يقال الذي يتحمله.

كذلك تسمى أيضا درجة الحرارة التي يغلي عندها هذا السائل المخلوط درجة حرارة التفقع أو نقطة التفقع.

وإذا كان المخلوط مكونا من أجسام قابلة للامتزاج، كالمنتجات البترولية، فإنه يمكن تطبيق قانون راوولت Raoult مباشرة الذي يحدد صيغة الضغط البخاري الكلي في الطور السائل كالتالي:

الضغط البخاري الكلي π يساوي مجموع الضغوط الجزئية.

$$\pi = \sum P_i \qquad [25.13]$$

حيث: P_i – ضغط جزئي للمركب (i)

وللتذكير الضغط الجزئي P_i للمركب (i) يعين كحاصل ضرب ضغط بخاره الحقيقي π (كما لو كان وحده عند نفس درجة حرارة المخلوط) في تركيزه الجزيئي في المخلوط x_i، أي:

$$P_i = \pi_i x_i \qquad [26.13]$$

حيث: π_i – الضغط البخاري الحقيقي للمادة (i) عند نفس درجة حرارة المخلوط.

x_i – التركيز الجزيئي للمادة (i) .

وبذلك يكون الضغط البخاري الكلي π كالتالي:

$$\pi = P_1 + P_2 + \cdots + P_n = \sum P_i \qquad [27.13]$$

حيث: P_1 ، P_2 ··· P_n ضغط جزئي للمركبات 1، 2 ...n.

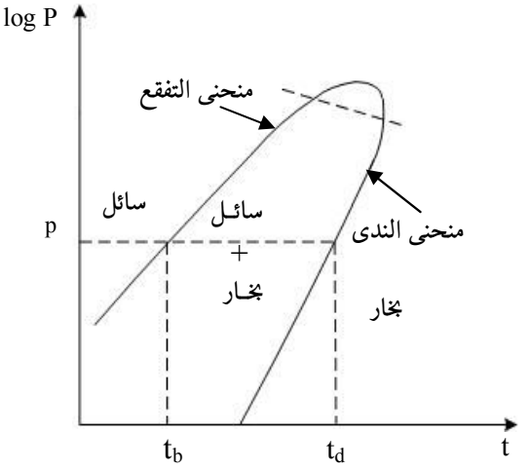
وتجدر الإشارة هنا أنه إذا كانت نقطة الغليان لجسم نقي تعتمد فقط على الضغط، فإن نقطة التفقع لمزيج، بالإضافة إلى الضغط، تعتمد أيضا على تركيبة هذا المزيج، وهذا ما ينجم عنه مباشرة قانون راوولت.

2- التبخر لمخلوط معقد التركيب

وما قلناه سابقا في المخلوط ثنائي التركيب ينطبق على المخلوط متعددي التركيب، غير أنه في هذه المرة نستعمل منتجا نفطيا وليكن بنزينا مثلا. نقوم بتسخين الخليط عند ضغط ثابت، عند درجة حرارة ما يبدأ البنزين في الغليان. عندئذ تخرج من وسط السائل أول فقاعة بخار وبهذا نكون قد تحصلنا على درجة حرارة التفقع t_b (Bubble point) وإذا استمرينا في تسخين السائل، التبخر يستمر ودرجة الحرارة تستمر أيضا في الصعود مع بقائها متمثلة في الطورين، وأخيرا عندما تختفي آخر قطرة من السائل تصل درجة الحرارة إلى ما يسمى بدرجة الندى t_d (Dew point) .

وبين هاتين الدرجتين يتعايش كل من الطور السائل والطور البخاري في الاتزان وهذا يعني أن كلا من الطورين يتمتعان بنفس درجة الحرارة والضغط وأن الاتزان في التركيب نظريا قد تحقق.

وإذا قمنا بنفس التجربة مع تغيير في الضغط ولكل ضغط يتوافق معه أيضا درجة حرارة التفقع ودرجة حرارة الندى ثم نرسم نتائج التسخين على مخطط ضغط – درجة الحرارة نحصل على منحنيين: منحنى التفقع ومنحنى الندى اللذين يحددان وجود الطورين كما هو مبين في الشكل 8.13.



الشكل 8.13 منحنى التفقع ومنحنى الندى لخليط معقد التركيب.

وكما يظهر في الشكل فإن نقطة الندى تكون أعلى من نقطة التفقع.

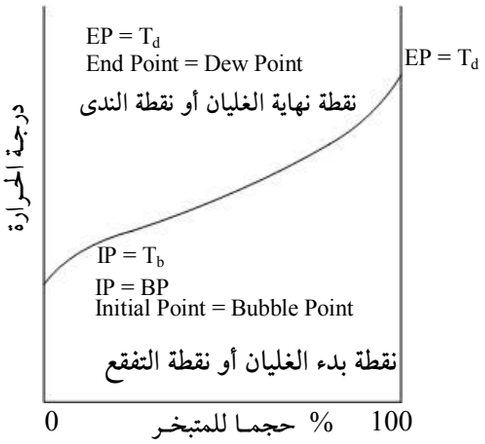
وهي توافق درجة الحرارة التي عندها تتحول آخر قطرة من السائل إلى بخار.

كذلك ومن خلال الشكل نرى أن المنحنيين يلتقيان في مجال حرج وانطلاقا من هذا الأخير تتواجد الاستمرارية بين هذين الطورين. غير أن هذا الاتزان لا يمكن تحقيقه على منحنيات التفقع والندى كما هو الحال بالنسبة لمخلوط ثنائي التركيب. وبالتالي فإن تركيب المخلوط المعقد لا يمكن تعيينه أو تحديده عن طريق تركيز كل مركب على حدة كما سبق بالنسبة لمخلوط ثنائي التركيب.

لذا في هذه الحالات وللحصول على اتزان بين الطورين سائل– بخار، يستخدم ما يسمى بمنحنى التقطير الفجائي أو الومضي Flash Curve أي الاتزان الذي يشير أنه عند ضغط ثابت $P = P_1$، درجة الحرارة تكون متوافقة مع النسبة المؤوية المتبخرة حجما، الشكل 9.13. هذا المنحنى لا يعطي أية إشارة حول تركيبة الطورين في الاتزان ولكن يشير إلى حجم المنتج المتبخر عند درجة حرارة معينة.

ويبين الشكل 9.13 المنحنى الومضي (الإتزاني) لمخلوط معقد والذي يطلق على درجة بداية الغليان للمنحنى إسم نقطة التفقع ودرجة نهاية الغليان اسم نقطة التكاثف أو نقطة الندى. وفي هذه الحالة يمكن اعتبار المنحنى الومضي معادلا لمنحنى الت قطير.

2.13 التجزئة أوالتقطيرالتجزيئي



الشكل 9.13 منحنى التبخير الفجائي لمخلوط معقد .

ذكرنا سابقا أن النفط الخام أو المنتجات النفطية عبارة عن مخالط معقدة تحتوي على عدد كبير من مركبات هيدروكربونة ذات التركيب الكيماوي المختلف ودرجات الغليان المختلفة.

ولكل هيدروكربون درجة غليانه الخاصة بحيث ترتفع درجة الغليان كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب. لذا عند عملية تقطير مخلوط ما فإذا تم سحب الأبخرة المشكلة أثناء الغليان وتم تبريدها وتكثيفها بالتتابع مع ارتفاع درجة الحرارة، فإننا نحصل على ما يسمى بقطفات أو مقطرات أو تتميز باختلاف نطاق غليانها بحيث كل قطفة محددة بنقطة بدء الغليان ونقطة نهاية الغليان.

1.2.13 التقطير التجزيئي (التفاصلي) Fractionnal distillation

تهدف عملية التقطير التجزيئي بشكل عام إلى فصل خليط معقد يحتوي على عدة مركبات متنوعة، نفط خام مثلا، إلى قطفات بدءا بالسريعة التطاير فالمتوسطة ثم الثقيلة أو ما يسمى بالمنتجات المقطرة تقطيرا أوليا "Straight -run" وتتميز بمنحنيات مختلفة. يطلق أيضا على هذا التقطير بالتقطير التقاطفي. كذلك وفي حالات أخرى تسمح عملية التقطير التفاصلي إلى سحب الكل أو بعض أجزاء المركبات الخفيفة من خليط كعملية فصل الغازات المذابة عن طريق تثبيت الغازولين.

يمكن تصنيف عمليات التقطير التفاصلي إلى قسمين كبيرين.

1.1.2.13 التقطير المستمر

وهي الطريقة المستعملة أساسا في عملية تكرير النفط وفي الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية، بحيث تجرى عملية التقطير هذه في أبراج تتغذى بشكل دائم بلقيم بحيث يكون كل من التركيب والتدفق ودرجة الحرارة ثابت، وذلك للحصول في أعلى البرج على مستقطر وفي أسفله متبقي، بحيث يبقى كل من التركيب والتدفق ودرجة الحرارة أيضا ثابتة وفي كل مكان من الجهاز.وقد يتغير الضغط فقط في هذه الحالة بشكل طفيف، نتيجة فقد الضغط عند الصواني. وسنتكلم عن هذا النوع من التقطير لاحقا عندما ندرس التقطير النجزيئي الصناعي في المصافي.

2.1.2.13 التقطير القطاعي أو غير المستمر Batch Distillation

أي التقطير على دفعات متقطعة. وفي هذا المجال يتم غليان السائل في دورق للتقطير يوضع فوقه عمود أو برج للتجزئة يشتغل برجع محدد حيث تمر عبر هذا البرج الأبخرة الصاعدة ثم تسحب بعد التكثيف في الجزء العلوي حسب مجال غليان معين لكل قطفة. وقد أصبحت هذه الطريقة لا تستخدم في الصناعة التكريرية لعدم الحصول على انتقائية جيدة للمركبات أولا ثم التغيير المستمر للبرامترات كالتركيز، درجة الحرارة وأحيانا تدفق اللقيم أثناء التشغيل بشكل متقطع ثانيا. إلا أنها

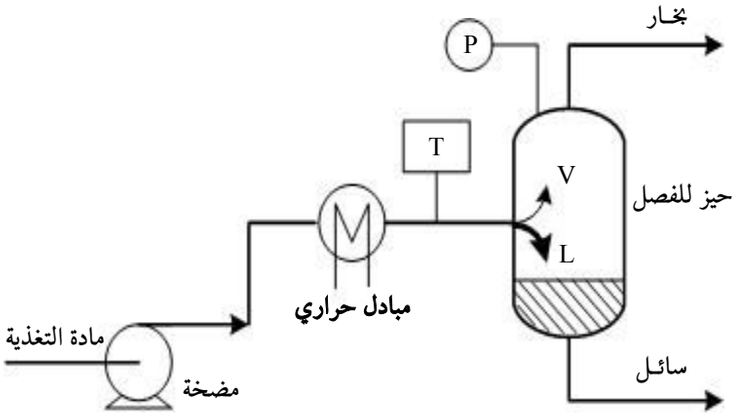
تستعمل بشكل واسع في المختبر لكونها تسمح بالقيام بالتحاليل الضرورية للمستقطرات أو القطفات المحصل عليها أثناء عملية التقطير ومن خلال هذه التحاليل معرفة جودة هذه القطفات ونوعيتها.

وسنحاول أن ندرس مختلف أنواع التقطير غير المستمر المستعمل في المختبر عن طريق منحنياتها والأجهزة المستعملة لكل نوع والتي تتحقق في ظروف مخبرية وقد تجري في أجهزة خاصة وبسيطة والتي من خلالها يمكن تحديد الفروق الناتجة عن هذا التقطير.

2.2.13 الرسومات البيانية لمنحنيات عمليات التقطير المختلفة

1.2.2.13 منحنى التبخير الفجائي أو الومضي Flash curve

عملية تسخين مخلوط في ظروف معينة لإنشاء الطور الغازي والطور السائل عند الاتزان، وفصل هذين الطورين عن بعضهما البعض دفعة واحدة يعرف بعملية التبخير الفجائي أو الومضي Flash vaporization، ويمكن إجراء هذه العملية في جهاز موضح تخطيطيا على الشكل 10.13.



الشكل 10.13 عملية فصل البخار عن السائل بطريقة التبخير الفجائي.

يتم تسخين المنتج تحت ضغط P ليتمدد بعد ذلك في الحيز الموضح في الشكل 10.13 ، ثم تفصل بعد ذلك الأبخرة (V) عن السائل (L) عند ضغط P_1 ودرجة حرارة T_1. فنحصل على النسبة المئوية للطور الغازي عند درجة حرارة معينة T_1.

تتكرر العملية عدة مرات عند درجات حرارة مختلفة ولكن بنفس الضغط P_1 لنحصل بعد ذلك على مجموعة من النقاط اللازمة (مجموعة من النسب المئوية المتبخرة وفق درجة الحرارة) لرسم منحنى التبخر الفجائي شبيه بالشكل رقم 9.13.

ويعتبر منحنى التبخير الفجائي من المنحنيات الضرورية لزيت خام عند ضغوط مختلفة لمتابعة عملية تبخر خام في أنابيب الفرن.

منحنى التبخير الفجائي من المنحنيات الصعبة الحصول عليها فهو يتطلب وقتا كبيرا لإجراء عمليات التبخير الفجائي وأجهزة خاصة ناهيك عن الكميات الهامة للمواد لإجراء هذه العمليات. وقد تبين أن النتائج المحصل عليها من خلال مختلف الأجهزة المستعملة لهذا الغرض متباعدة جدا في أغلب الأحيان. لذلك تم وضع طرق تخطيطية تحليلية لإيجاد علاقات

متبادلة بين المنحنيات الموجودة في عمليات التقطير والتي سنتطرق لها لاحقا ونعني منحنى التقطير القياسي أو ما يسمى بمنحنى ASTM، ومنحنى درجات الغليان الحقيقية TBP بحيث يمكن تعيين أي منحنى عن طريق منحنى آخر وبشكل خاص تحديد منحنى التبخير الفجائي FC إما عن طريق منحنى ASTM أو منحنى TBP.

في الصناعة النفطية يتحقق التبخير الفجائي أو الومضي عند إدخال الخام المسخن إلى درجة الحرارة الضرورية في منطقة من برج تكرير التقطير يطلق عليها منطقة الوميض على صورة خليط من الأبخرة والسائل ليتم بعد ذلك فصل الأبخرة عن السائل دفعة واحدة وليس تدريجيا.

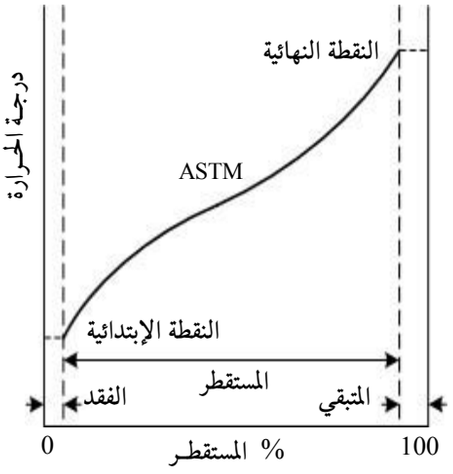
2.2.2.13 منحنى التبخر التدريجي

تجري عملية التبخر التدريجي في دورق بدون عمود التقطير حيث يبدأ غليان المزيج عند درجة حرارة غليان العناصر المكونة للمزيج أي عند نقطة التفقع للمخلوط. تسجل بانتظام درجات حرارة الندى لهذه الأبخرة وفق حجم القطفات المتقطرة المجمعة. وفي هذه الحالة تحدد نقطة بداية الغليان t_b في منحنى التبخر التدريجي بدرجة حرارة التفقع. وتزداد الحرارة تدريجيا للتبخر التام فتتقطر المركبات التي يرتفع فيها التطاير إلى أن يتبخر السائل بكامله. وتصبح نقطة نهاية الغليان للخليط مساوية تقريبا لدرجة غليان t_n المركب n الأقل تطايرا كما هو موضح في الشكل 6.13.

ويجدر الذكر هنا أنه في حالة التبخر التدريجي لمزيج معقد التركيب فإن درجة نهاية الغليان تكون أقل من درجة حرارة غليان العنصر الأكثر ثقلا، بينما في حالة المزيج ثنائي التركيب تعتبر آخر نقطة من السائل عند أعلى درجة للحرارة هي درجة نهاية الغليان. للملاحظة فإن طريقة التبخر التدريجي لا تستخدم تقريبا في الصناعة النفطية.

3.2.2.13 منحنى التقطير القياسي ASTM Curve

ويعتبر من المنحنيات المستعملة كثيرا في الصناعة النفطية ويجرى تقطير المنتج النفطي في جهاز بسيط وفي ظروف قياسية محددة كسرعة التسخين وسرعة التبخر ... إلخ.



الشكل 11.13 منحنى التقطير القياسي ASTM.

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن كلا من التقطير التدريجي البسيط و التقطير الخاص بتحديد نقاط الغليان الحقيقية يمثلان حالتي نهائي الحد الأقصى فإن التقطير القياسي يعتبر الوسط بين التقطير التدريجي البسيط و التقطير الخاص بتحديد نقاط الغليان الحقيقية. ولذا فإن التقطير القياسي ASTM يعطي منحنا حيث نقطة بداية غليانه تقع دائما بين نقطتي بدء الغليان للتقطير الومضي FC و التقطير لتحديد درجات الغليان الحقيقية TBP ونقطة نهاية الغليان أقل من نقطة انتهاء الغليانالتقطير عن طريق TBP.

ومن ناحية أخرى وحتى يكون لهذا الرسم مغزى يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار النسبة المؤوية لكل من الفقد والمتبقي كما هو مبين في الشكل 11.13.

يستخدم هذا النوع من التقطير في المختبر لتحديد مدى مطابقة لوائح المواصفات على التوزيع المنتظم لقطفات البنزين و الكيروسين و زيت الغاز، وبالتالي مدى تأثير خصائص تطاير هذه المنتجات على أداء المحرك، وهذا لا يمكن معرفته إلا من خلال رسم منحنى التقطير القياسي.

ومن مميزات هذا التقطير هو سرعة الإجراء بحيث مدة الإنجاز قد تكون أقل من ساعة بينما مدة التقطير لتحديد نقاط الغليان الحقيقية قد تمدد لأكثر من 24 ساعة.

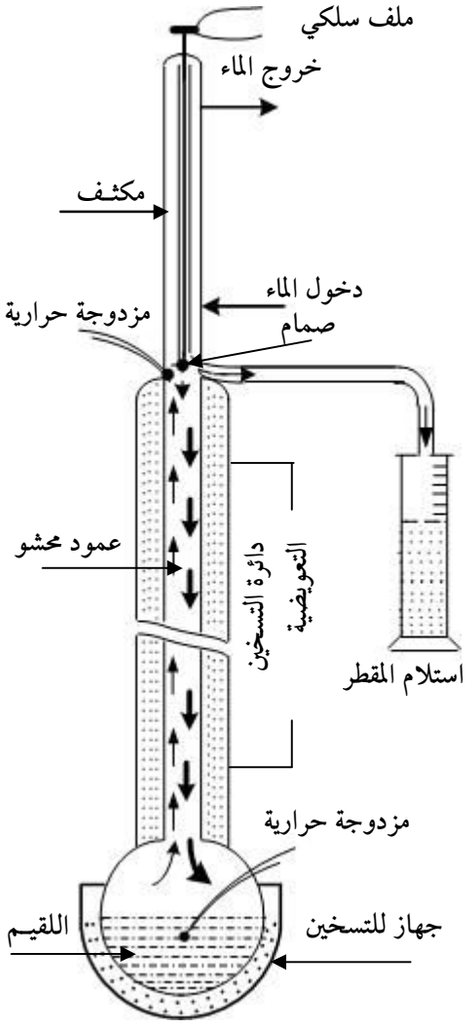
4.2.2.13 منحنى نقاط الغليان الحقيقية أو (منحنى التقطير المثالي) True Boiling Point Curve (TBPC)

لقد سبق أن تطرقنا في الباب 10 أنظر الشكل 2.10 إلى عملية التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP وقلنا أنها

القاعدة الرئيسية التي تبنى عليها عملية التكرير الابتدائي لأي زيت خام، التي من خلالها يمكن معرفة مرادبد القطفات المسماة بالقطفات الواسعة والتي تنتجها المصافي في أغلب الأحيان.

غير أنه لا يمكن، باستخدام جهاز بسيط كالذي سبق ذكره، فصل العناصر المكونة للبترول الخام أو لمزيج ما بصورة أدق في عملية تقطير تجزئيه. وهذا يعني أنه كلما أعيد تقطير المقطر الأول نحصل على مقطر جديد أغنى بالعناصر ذات التطاير المرتفع.

ولذا ولكي نتمكن من فصل المركبات فصلا جيدا عند تقطير البترول الخام أو خليط ما، في الظروف المخبرية، يستخدم لهذا الغرض جهاز خاص يعمل بصفة غير مستمرة له القدرة العالية للفصل (أي جهاز له انتقائية جيدة) ممثلا في قنينة لتسخين الخام يعلوها عمود مملوء *بالحشو Packing، كما هو موضح في الشكل 12.13 حيث يعادل هذا الحشو عددا هاما من الصواني النظرية حوالي عشرة (19) والتي بدورها تعادل سلسلة متعاقبة لعدد كبير من عمليات التقطير البسيطة ويعمل بمعدل الرجع حوالي 5. في هذا الجهاز ترتفع الأبخرة المتصاعدة من الخليط إلى العمود المحشو، فتقابل أثناء مرورها بهذا الأخير جزءا من العناصر السائلة التي تم تكثيفها في أعلى البرج والمسماة بالرجع.



الشكل 12.13 رسم لجهاز التقطير نوع TBP.

وفي هذه الظروف تتكاثف قطفات الأبخرة الثقيلة الصاعدة جزئيا عند ملامستها للرجع فتتركز القطفات الثقيلة في الرجع فيصبح السائل المنحدر أكثر ثقلا ويزداد احتواء الأبخرة على العناصر الأكثر تطايرا.

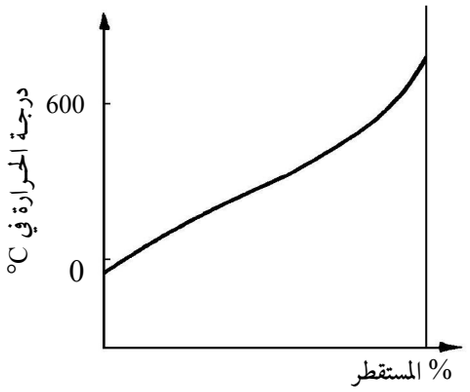
* عمود محشو أي بداخله حلقات خزفية أو فولاذية لزيادة فعالية التقطير أو الامتصاص وهذا يعني أن الأجسام النقية تتحول على التوالي إلى حالة البخار عند رأس العمود عند درجة حرارتها وحسب تشغيل الضغط الموجود في البرج.

وتستمر عملية التقطير مع رفع درجة حرارة تسخين الهيدروكربونات ذات درجات الغليان الأعلى.

كل العناصر المكونة للمزيج في حالتها النقية تسحب من أعلى العمود بالتتابع تبعا لنطاق تطايرها والتي تترجم بدرجات غليانها العادية أو بعدد ذرات الكربون للهيدروكابونات التي تحتوي عليها هذه القطفة أوتلك.

وبذلك نحصل على تقطير يوفر لنا تجزئة أكثر دقة حيث يمكن فصل القطفات المرغوب إنتاجها المكونة للنفط الجاري تقطيره أكثر دقة مع تحديد درجتي الغليان الحدودية أي t_1 و t_2. تسجل درجة حرارة البخار وفق النسبة المؤوية المقطرة حيث نتائج هذا التقطير تترجم بمنحنى يسمى منحنى درجة الغليان الحقيقية TBP « True Boiling Point» الذي يبين

العلاقة بين النسبة المؤوية للمستقطر ودرجة حرارة غليانه التي تسجل على رأس العمودكما هو مبين في الشكل رقم 13.13.

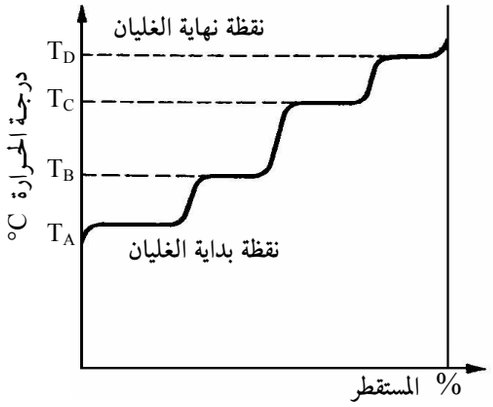


الشكل 13.13 منحنى TBP لنفط خام.

غير أنه يجب الإشارة أنه في بداية المنحنى هناك بعض المستويات المتميزة تمثل بعض الهيدروكربونيات الخفيفة البروبان والبوتان. وتمثل نقطة بداية الغليان في المنحنى درجة غليان المركب الأكثر تطايرا، ونقطة نهاية الغليان درجة غليان المركب الأقل تطايرا.

ويبين هذا المنحنى 13.13 بوضوح العلاقة بين درجات الحرارة والنسب المئوية للقطفات المختلفة وكذلك يعطى وصفا دقيقا وكافيا للتركيب التفاصلي للنفط الخام.

ومن جهة أخرى إذا كان الخليط مكونا من عدد محدود من المركبات مثلا 04 أو 05، فإن المنحنى يتشكل من سلسلة متعاقبة من مستويات أفقية، طول كل مستوى يتناسب وحجم الجسم النقي الذي يغلي عند درجة الغليان في الخليط أنظر الشكل 14.13 (80).



الشكل **14.13** منحنى TBP لخليط مكون من 4 مركبات.

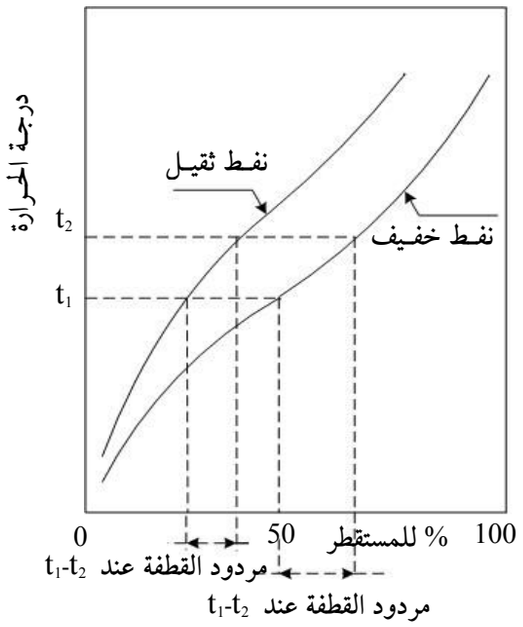
أما إذا كان الخليط جد معقدا كالنفط مثلا فإننا نلاحظ أن تعاقب المستويات غير مرئي وذلك لسبب بسيط وهو وجود المركبات بكثرة ونقاط غليانها متقاربة جدا، ولذا فإن المنحنى هو في الواقع منحنى الغازات غير المكثفة متواصل ومنتظم كما هو موضح في الشكل 13.13.

ونتيجة لعملية التقطير TBP نحصل في بداية الأمر على الغازات غير المكثفة حيث يتم جمعها لإجراء عملية التحليل عليها إما عن طريق جهاز الكروماتوفيا الغازية أو عن طريق ما يسمى بمقياس الطيف أو جهاز سبكترومتر Spectrometer.

من ناحية أخرى وبما أنه لا يمكن تجاوز درجة حرارة القنينة الموجودة في أسفل العمود حدود 400 °C وبضغط جوي عادي لتفادي تكسير المتبقي في القنينة فإنه من الضروري اللجوء إلى عملية ما يسمى بالتقطير تحت الفراغ حيث يتم إجراء عملية التقطير من جديد على المتبقي الجوي وبضغط فراغي حوالي 50 إلى 100 mm Hg إلى أن تصل درجة الحرارة 350 إلى 400 °C.

الشكل 15.13 يبين مخططا لمنحنين TBP لنفطين مختلفين"خفيف" و"ثقيل" حيث بتعيين درجتي الغليان الحدودية الإبتدائية t_1 و النهائية t_2، تحدد القطفة البترولية ويتم تعيين المراديد لتقطير هدين الخامين المختلفين وتظهر الفوارق في الكميات المستقطرة بين نفط "خفيف" ونفط "ثقيل". ويجدر بالذكر هنا أنه على غرار منحنى درجة الغليان الحقيقية ترسم منحنيات أخرى تعكس خواص أساسية للقطفات مثل الكثافة والوزن الجزيئي واللزوجة ودرجة التجمد ودرجة الوميض ومحتوى الكبريت.

يعتبر منحنى نقـاط الغليـان الحقيقية«True Boiling Point» من المنحنيات الأساسية والضرورية عند دراسة التركيـب التفاصلي للبترول الخام وذلك لتقييـمه وكذلـك المنتجات البترولية. ويستخدم بصورة أساسية عند دراسة خـام جـديد بغرض إيضاح إمكانية وجود المنتجات الفاتحة والثقيلة فيه كالزيوت وغيرها. ويعتبر المنحنى الوحيد الذي يعطي الصورة الكاملة والدقيقة ما أمكن عن طبيعة وتركيب النفط الخام عن طريق درجة الغليان الحقيقة للمركبات التي تشكله حيث جاء الاسم.



الشكل 15.13 منحنيات التقطير TBP لخامين مختلفين خفيف وثقيل.

5.2.2.13 المقارنة بين مختلف المنحنيات

ويتضح من خلال الرسم التخطيطي الشكل 16.13 المبين عليه المنحنيات المختلفة السابقة الذكر أن:

• منحنى التقطير التـدريجي يمثـل الـتقطير الأكثــر رداءة (أي الأقل انتقاء).

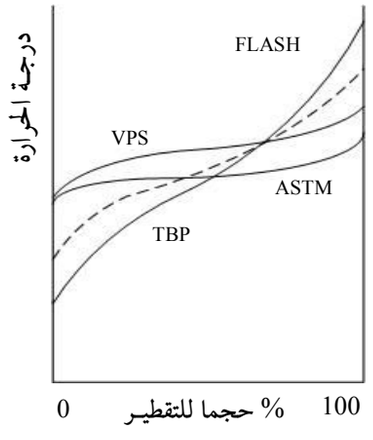
• منحنى نقاط الغليان الحقيقيـة ويعـبر عـن أحسـن وأجـود تقطير ممكن تحقيقه (أي الأكثر انتقاء).

• منحنى التقطير القيـاسي و يوجـد بين المنحنيين المـذكورين سالفا.

• أما منحنى التبخير الفجائي الذي لا يمثـل نتيجة تقطير فهو يعبر عن انتقاء ضعيف.

6.2.2.13 الطرق التقريبية لتعيين منحنى التبخير الفجائي أو الومضي FC Flash curve (81)

مع أن منحنى التبخير الفجائي ليس بمنحنى التقطيركما سبق ذكره غير أنه يمثل أهمية بالغة عند التعامل مع الطرائق ذات التبخر المستمر، لذلك يجب تعيينه. وقد يكون التعيين عن طريق التجربة وهو صعـب المنال لأنه يتطلب وقتا كبيرا لأداء التجربة وكميات معتبرة من المنتجات. ثم لوحظ أن نتائج التجـارب المحصل عليها تتم في أجهزة مختلفة. ومهما يكـن من أمر فإن منحنى التبخير الفجائي مفيـد جدا لمعرفـة النسبة المؤوية للقطفة المتبخرة وفق درجة الحرارة.



الشكل **16.13** المقارنة بين المنحنيات.

والحقيقة أن المنحنيات الثلاثة ASTM و TBP و FC ليست مستقلة بعضـها عـن بعض. وكل خلل يصيب منحى من هذه المنحنيات يتـأثر المنحنيـان الأخريـان. لـذا على ضوء مـا تقـدم، واعتمــادا علـى هـذه الملاحظـات السـابقة، تم تطـوير طـرق تخطيطية تحليلية متعددة ومن خلالها وضعت علاقات متبادلة تسـمح بإيجـاد منحنـى

عن طريق منحنى أخر. ولو أن هذه العلاقات الترابطية غير دقيقة في بعض الأحيان، لكنها في الواقع تزودنا بنتائج مرضية ومقبولة للنفط الخام ومنتجاته.

هذه العلاقات المتبادلة مبنية على العلاقة المنشأة عن طريق معطيات تجريبية بين زوايا الميل لمنحنى نقاط الغليان الحقيقية TBP و التقطير القياسي ASTM من جهة ومنحنى التبخير الفجائي FC من جهة أخرى وعلى اعتبار أن هذا الأخير خط مستقيم.

وبما أن منحنى كل من TBP **أو** ASTM للبترول الخام **أو** القطفات البترولية يعتبر بشكل تقريبي خط مستقيم في المقطع الواقع بين نقطتي % 10 و % 70 للقطفة، فإن زاوية الميل Slop S لهذا المقطع هي عبارة عن مماس أو ما يسمى بظل الزاوية للمنحنى TBP **أو** ASTM ويحسب كالتالي:

$$\text{Slop S} = tg_{\alpha} = \frac{t_{70} - t_{10}}{70 - 10} \quad °C / \% \qquad [28.13]$$

حيث: tg_{α} – ظل زاوية الميل للمنحنى TBP **أو** ASTM؛

t_{70} – درجة حرارة تقطير% 70 من القطفة وفق TBP **أو** ASTM؛

t_{10} – درجة حرارة تقطير % 10 من القطفة وفق TBP **أو** ASTM.

إذن كل منحنى له زاوية الميل محددة تناسب زاوية الميل لمنحنى التبخير الفجائي. وانطلاقا من هذا فإن جميع منحنيات TBP **أو** ASTM **و** منحنيات FC تتقاطع عندما توضع بعضها على بعض. وبالتالي فإن نقاط بدء وانتهاء الغليان لمنحنيات FC تكون متباعدة بحيث تكون نقطة بدء الغليان فوق ونقطة انتهاء الغليان تحت نقاط بدء وانتهاء الغليان لمنحنيات TBP **أو** ASTM .

إذن كل هذه العلاقات الترابطية المختلفة الهدف منها هو تحديد منحنى التبخير الفجائي عن طريق، إما منحنى ASTM أو منحنى TBP.

من بين هذه الطرق المستعملة عادة نذكر:

أ- طريقة أوبرياتشكوف – سميدوفيتش S.N.Obryadtchikov, E.V. Smidovicht

ووفق ما سبق ذكره قدم أوبرياتشكوف – سميدوفيتش طريقة سهلة وبسيطة للحصول على منحنى التبخير الفجائي FC واقترحا مخططا بيانيا الشكل 17.13 وأوصيا بالعمل (23) (82) (83) التالي:

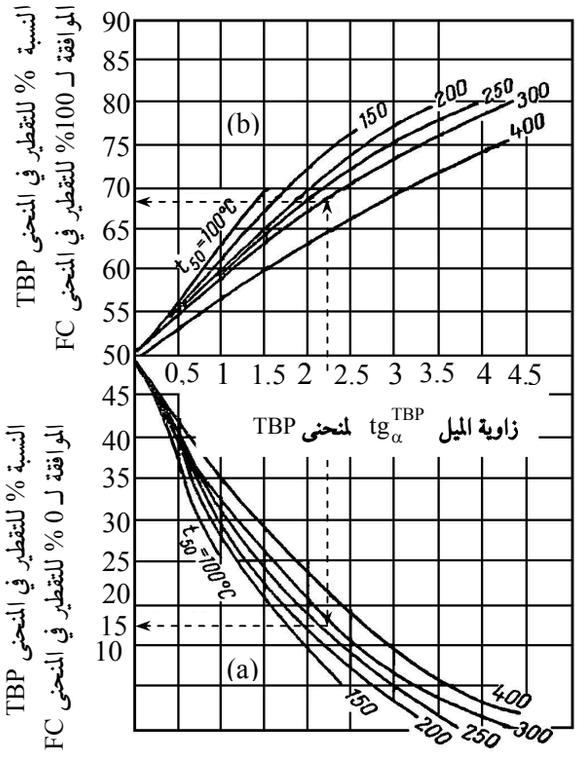
1- تعيين زاوية الميل $\left(tg_{\alpha}^{TBP}\right)$ لمنحنى نقاط الغليان الحقيقية TBP؛

2- تعيين نقطة % 50 من المقطر ($t_{50\%}$) حسب منحنى TBP.

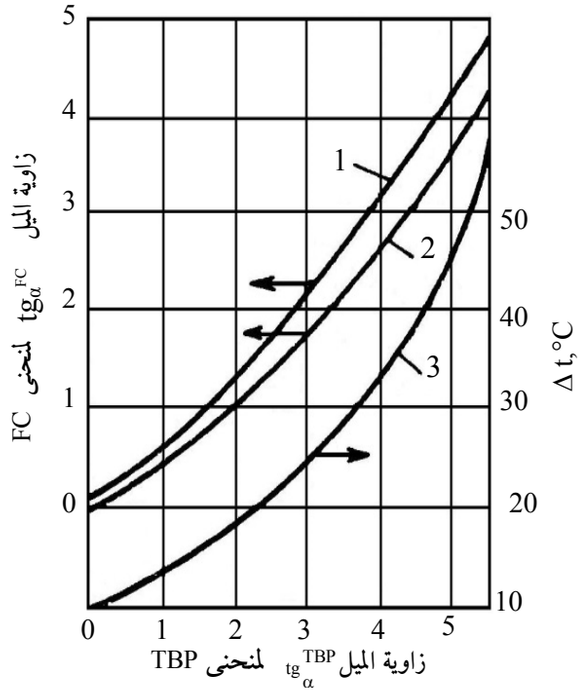
عن طريق هذه المعطيات وباستخدام الشكل 17.13 نجد زاوية الميل $\left(tg_{\alpha}^{TBP}\right)$ لمنحنى TBP ودرجة حرارة ($t_{50\%}$) من المنتج المقطر. ومن محور السينيات وعبر قيمة زاوية الميل نرسم خطا عموديا حتى التقاطع مع المنحنيات الموجودة في الجهة السفلي و الجهة العليا للشكل والموافقة لدرجة حرارة ($t_{50\%}$) من المنتج المقطر (a,b).

ب- طريقة نلسون وهارفي W.L. Nelson, R.J. Harvey

تستخدم هذه الطريقة تقريبا نفس الفكرة المطبقة عند أوبرياتشكوف – سميدوفيتش ولا تختلف إلا في استخدام الرسم البياني لنلسون وهارفي المبين في الشكل 18.13 .



الشكل 17.13 المخطط البياني لرسم منحنى FC
حسب Smidovicht وObryadtchikov (28)



الشكل 18.13المخطط البياني لرسم منحنى FC
حسب Nelson و Harvey (28).

Δt, °C– الفرق بين نقطتي 50% من المقطر ($t_{50\%}$) TBP و FC
1 – منحنى لتعيين زاوية الميل tg_α^{FC} ؛
2– منحنى لتعيين زاوية الميل tg_α^{TBP} ؛
3– منحنى الفرق بين نقطتي ($t_{50\%}$) من المقطر TBP و FC

ويمكن تلخيص هذه الطريقة كالأتي:

1– تعيين زاوية الميل $\left(tg_\alpha^{TBP}\right)$ للمنحنى نقاط الغليان الحقيقية TBP؛

2– تعيين نقطة % 50 من المقطر أي ($t_{50\%}$) حسب منحنى TBP.

ثم باستخدام مخطط نلسون وهارفي يتم:

تعيين زاوية الميل لمنحنى التبخير الفجائي $\left(t_\alpha^{CF}\right)$ بدءا من زاوية الميل $\left(tg_\alpha^{TBP}\right)$ عن طريق المنحنى 1؛

2 – تعيين Δt الفرق بين نقطتي % 50 من المقطر ($t_{50\%}$) TBP و FC عن طريق المنحنى 3، أي

$$\Delta t = t_{50}^{TBP} - t_{50}^{FC} \qquad [29.13]$$

3–ثم عن طريق هذه المعادلة وبمعرفة درجة الحرارة % 50 من المقطر TBP أي t_{50}^{TBP} نحدد درجة الحرارة % 50 من المقطر FC أي t_{50}^{FC} .

$$t_{50}^{FC} = \Delta t - t_{50}^{TBP} \qquad [30.13]$$

4– وأخيرا يتم تعيين نقطة بدء الغليان (IP) أي t_0^{FC} ونقطة انتهاء الغليان (EP) t_{100}^{FC} حسب الصيغ التالية:

$$t_0^{FC} = t_{50}^{FC} - 50tg_\alpha^{TBP} \quad [31.13]$$

$$t_{100}^{FC} = t_{50}^{FC} + 50tg_\alpha^{TBP} \quad [32.13]$$

وعن طريق هاتين النقطتين (IP_{CF}) و (EP_{CF}) نرسم منحنى التبخير الفجائي FC.

تجدر الملاحظة هنا أن النتائج المحصل عليها من خلال هاتين الطريقتين كثيرا ما تكون متباعدة ولا تمدنا بالمعلومات المرجوة. غير أنه يفضل استخدام طريقة أوبرياتشكوف – سميدوفيتش للنفوط الخام الخفيفة والقطفات النفطية، و طريقة نلسون وهارفي للنفوط الخام الثقيلة والمتبقات.

ج- رسم منحنى التبخير الفجائي للمتبقى

لرسم منحنى التبخير الفجائي FC للمتبقى نتبع الخطوات التالية:

• تعيين زاوية الميل S لمنحنى نقاط الغليان الحقيقية TBP للمتبقى. هذه الزاوية تحسب كحاصل ضرب لضل زاوية المنحنى TBP للنفط الخام في قطفة المتبقى.

$$tg_{residue}^{TBP} = tg_{crude\ oil}^{TBP}\ (1 - e) \quad [33.13]$$

حيث: e – معدل التبخر الوزني للمنتجات البيضاء الموجودة في النفط.

• تعيين درجة حرارة % 50 المتبخر للمتبقى $(t_{50\%\ residue})$

$$t_{50\%}^{TBP} = t_e + 50\ tg_{residue}^{TBP} \quad [34.13]$$

حيث: t_e- درجة الحرارة المطابقة لمعدل التبخر الوزني للمنتجات البيضاء. وهي في الواقع نقطة بدء الغليان IP للنفط الخام.

ثم لرسم المنحنى الفجائي FC للمتبقي تستخدم إحدى الطرق المشروحة سابقا إما طريقة أوبرياتشكوف – سميدوفيتش أو طريقة نلسون و هارفي.

د- رسم منحنى التبخير الفجائي عند ضغوط مختلفة

منحنيات TBP و ASTM التي أجريت عليها علاقات تبادلية السابقة للوصول إلى رسم المنحنى الفجائي FC تم الحصول عليهم عند ضغط جوي. غير أنه في أغلب الأحيان من الضروري معرفة هذا المنحني FC عند ضغوط أخرى. أكثر من مؤلف اقترح علاقات متبادلة للسماح بتحديد منحنى FC عند ضغط غير الضغط الجوي.

هـ- طريقة بيروموف و بيسونغر Piroomov & Beiswenger method

تعتمد طريقة بيروموف و بيسونغر على الملاحظات التالية:

1- أن نقطة التقاطع للأفقي سواء كانت بين منحنى التبخير الفجائي FC و منحنى TBP أو بين FC و منحنى ASTM تبقى بشكل محسوس هي نفسها مهما كان الضغط، ومن هنا فان زاوية الميل تبقى شبه ثابتة.

2- إذا ما تم التعامل بعيدا عن النقطة الحرجة، فإن جميع منحنيات التبخير الفجائي FC عند ضغوط مختلفة هي خطوط تقريبا متوازية للمنحنى FC عند الضغط الجوي.

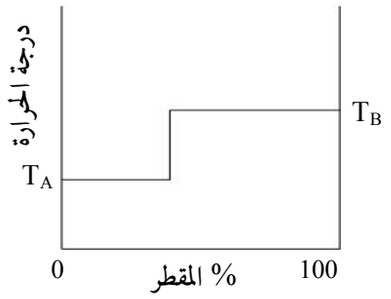
وفي الواقع، عندما يرتفع الضغط، زاوية الميل للمنحنى FC تنخفض وتزداد هذه الأخيرة عندما ينخفض الضغط، ولكن عند نقطة حرجة ما زاوية الميل للمنحنى FC تكون مساوية للصفر والمنحنى FC يكون موازيا للمحور الأفقي.

2- بعض المؤلفين اقترحوا تحويل نقطة % 50 للمنحنى FC نحو نقطة التقاطع الواقعة بين منحنى TBP و منحنى FC على أساس أن هذه الأخيرة قريبة من نقطة % 50 .

منحنى FC المحصل عليه قد يكون قريبا من الصحة كلما كان الضغط بعيدا عن الضغط الحرج وأن تكون طبيعة القطفة برافينية. عمليا تطبق هذه الطرق على الضغوط التي لا تتعدى 3 atm.

إذن لحساب المنحنى FC من ضغط إلى أخر يستخدم مخطط كوكس Cox chart و المنحنى FC عند الضغط الجوي، ويكون حسب النمط التالي.

يرسم خطا عموديا عبر نقطة التقاطع الواقعة بين منحنى التبخير الفجائي FC و منحنى TBP. تحدد درجة الحرارة المطبقة لهذه النقطة. ثم عن طريق مخطط كوكس (3.3) Cox chart، تعين هذه الدرجة من الضغط الجوي إلى الضغط المعين. درجة الحرارة الموجودة تنقل إلى الخط العمودي السابق ومن هنا يرسم خطا موازيا للمنحنى FC المرسوم عند 1 atm. وهكذا نحصل على المنحنى FC عند الضغط المعين.



الشكل 19.13 منحنى TBP لخليط

3.2.13 الجودة ونوعية التجزئة

مفهوم التجزئة والانتقائية

أ- التجزئة

التجزئة بالمفهوم العام عبارة عن تقسيم شيء كلي إلى عدة أجزاء أو قطع أو قطفات ثم عزل هذه القطع أو هذه القطفات عن بعضها البعض. مثلا كسر الخشب، قطع القماش، تفريغ سائل من إناء وتوزيعه إلى عدة أوان وتقطير خام، هذه كلها عبارة عن مجموعة عمليات تجزئة. غير أن هذه الأجزاء أو القطفات لا يوجد ما يميز بعضها عن بعض من حيث الجودة والنوعية.

ب- الانتقائية

يعبر عنها في التقطير التجزيئي بدرجة الفصل أو التجزئة الذي يجرى أثناء عملية التقطير. أي أن كل قطفة من القطفات المحصل عليها تتميز عن الأخريات وعن المادة الخام التي جرى عليها التقطير على الأقل بخاصية واحدة. وهي مرتبطة مباشرة بعدد الصواني الموجودة في جهاز التقطير. ويعتبر منحنى التقطير لتحديد نقاط الغليان الحقيقية الطريقة المثلى لمعرفة درجة التقطير.

لنأخذ مثلا مزيجا ثنائي التركيب ونجري عليه عملية التقطير التجزيئي ثم نرسم له منحنى نقاط الغليان الحقيقية. فإننا نلاحظ أن مستويا التقطير للمركبين قد انفصلا بخط عمودي الشكل 19.13.

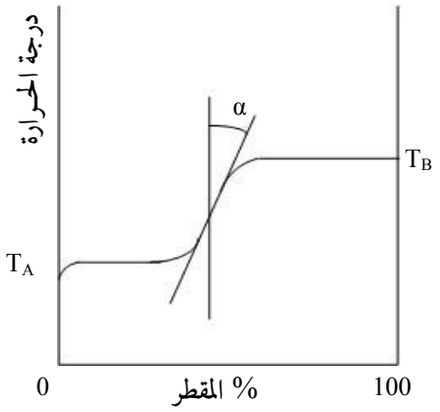
أما إذا كانت عملية التقطير في جهاز له عدد قليل من الصواني، فإن المنحني ينحرف وزاوية المماس عند نقطة الانعطاف مع الخط العمودي تمثل مقياس الانتقائية مثلا منحنى التقطير ASTM لمزيج ثنائي التركيب الشكل 20.13.

ج-جودة التجزئة

لمعرفة نوعية وجودة التجزئة يستعمل عادة عبارتي **الفجوة التقطيرية** Gap **والتداخل التقطيري** Overlap .

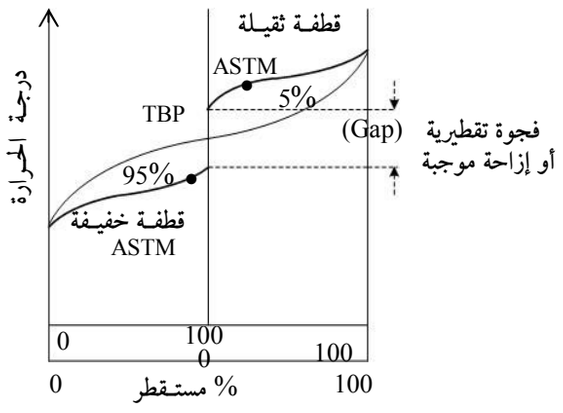
لنفرض الآن أننا قمنا بعملية الفصل لمزيج مكون من عدة عناصر فنحصل على قطارتين، خفيفة وثقيلة ممثلتين في منحنى نقاط الغليان الحقيقية TBP (79).

ثم رسمنا لهاتين القطارتين كلا على حده منحني التقطير القياسي أي ASTM. ووضعنا هذين المنحنين على منحنى نقاط الغليان الحقيقية TBPالسالف الذكر، فماذا يكون حال التجزئة.



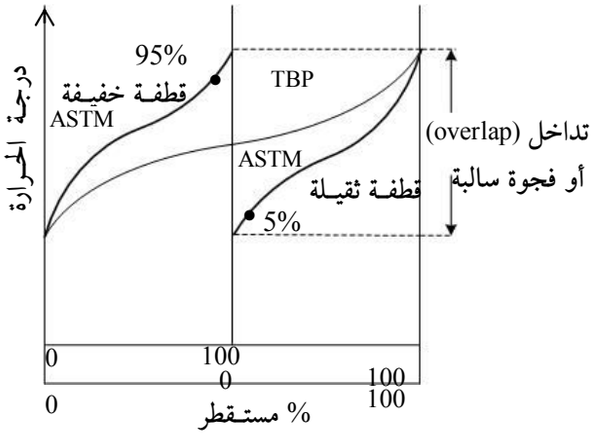
الشكل 20.13 منحنى ASTM لخليط ثنائي التركيب.

إذا كانت نقطة نهاية درجة الغليان (EP) لمنحنى القطارة الخفيفة أقل من نقطة بداية درجة الغليان (IP) للقطارة الثقيلة، الشكل رقم 21.13، ترتيب منحنيي التقطير ASTM لهذين القطفتين يعتبر تفاوتا إيجابيا ويسمى بالفجوة التقطيرية (Gap) ويعبرعن النوعية الجيدة لعملية التقطير.



الشكل 21.13 فجوة تقطيرية Gap على ASTM أو تجزئة كاملة لـTBP.

أما إذا كان عكس ذلك أي نقطة نهاية درجة الغليان للقطارة الخفيفة أعلى من نقطة بداية درجة الغليان للقطارة الثقيلة الشكل 22.13، فهذا الترتيب يدعى بالتقطير التداخلي (Overlap) أو بالتفاوت السلبي.وهذا يعني أن عملية التجزئة كانت سيئة وبالتالي توجد عناصر مشتركة لكل من القطارتين.



الشكل 22.13 فجوة سالبة Overlap على ASTM أو تجزئة غيركاملة لـTBP.

وبما أن نقاط البداية والنهاية غير دقيقتين لكل من القطفتين على منحني ASTM فإنه يؤخذ بعين الاعتبار نقاط % 5 أو % 10 و % 95 أو % 90 لتجديد نوعية التجزئة كما هو موضح في الشكلين السابقين.

3.13 عملية التقطير في الصناعة النفطية

لا يمكن عمليا فصل مخلوط مكون من مركبين اثنين كما سبق ذكره فضلا عن مركبات متعددة فصلا دقيقا عن طريق التقطير العادي إلى قطفات أو مركبات فردية. ولذلك لفصل

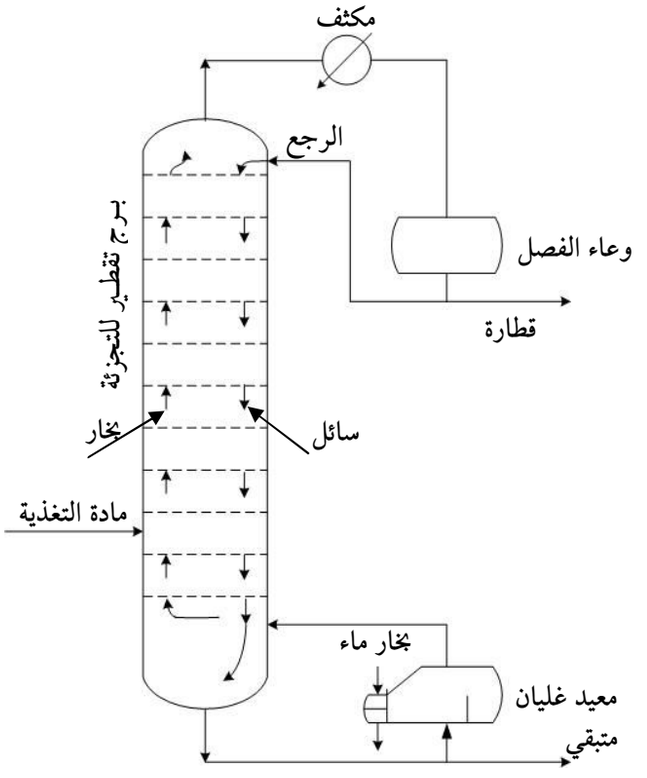
هذه المخالط فصلا انتقائيا ودقيقا إلى قطفات أو مركبات يستخدم طريقة ما يسمى بتكرير التقطير الذي لايتحقق إلا عن طريق التلامس الوثيق والمتكرر للطورين البخاري والسائل المتحركين في اتجاهين متضادين، الشكل 23.13، مما سيؤدي إلى تبادل العناصر المكونة

لهذين الطورين، وبالتالي إلى تركيز المركب المنخفض الغليان في الطور البخاري والمركب المرتفع الغليان في الطور السائل.

وإذا اعتبرنا برج التقطير آلة حرارية تعمل عند ضغط ثابت فإن عملية التقطير في هذا البرج تتم بين مصدر بارد (مكثف) يوضع في الجزء العلوي من البرج ومصدر حراري فرن أو ما يسمى بمرجل إعادة الغليان يوضع في الجزء السفلي من البرج.

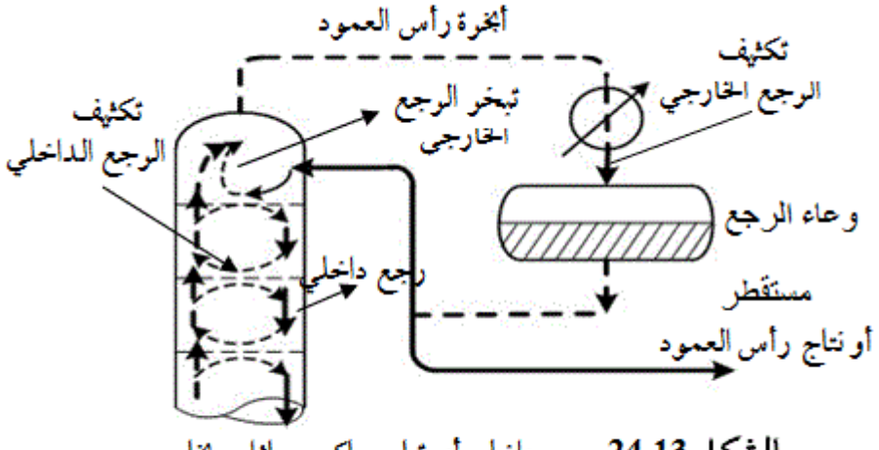
أما المصدر البارد وهو المكثف فإنه يقوم بتبريد وتكثيف الأبخرة الخارجة من أعلى البرج فيصبح منتجا سائلا يطلق

عليه بالرجع (Reflux) يجمع في وعاء خاص يسمى وعاء الرجع أو وعاء المكثفات. ثم هذا الأخير يرجع إلى نفس المكان الأول أي الجزء العلوي من البرج فيحدث تيارا باردا هابطا الشكل رقم 24.13.



الشكل 23.13 مخطط عام لبرج التقطير ذي صواني.

وعند دخول الرجع البارد في البرج تقابله الأبخرة الساخنة المتصاعدة حيث يقع التبادل فيسخن بدوره ويتبخر تدريجيا. وفي نفس الوقت يمتص هذا الرجع كمية من حرارة الأبخرة الصاعدة أي الحرارة الكامنة مما يؤدي إلى تكثيف بعضها، فتسيل على هيئة رجع إلى الجزء السفلي من البرج، ويطلق عليها بالرجع الداخلي.



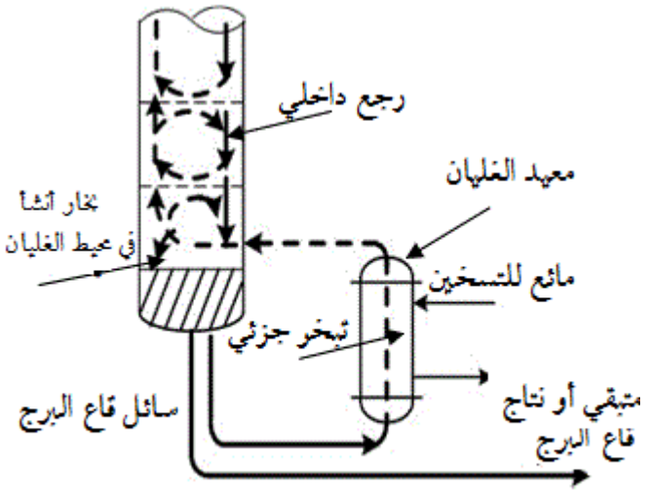
الشكل 24.13 رجع داخلي أي تيار معاكس سائل– بخار مع رجع خارجي عند رأس العمود.

ويصبح الرجع البارد عبارة عن قطارة تدور في دائرة مغلقة بين علو البرج، المكثف ووعاء الفصل، يستخدم لامتصاص الحرارة من المنظومة كلها، هذه الحرارة التي تم فقدها في الماء الخاص بالمكثف.

وفي الجزء السفلي من البرج جزء من السائل يمر عبر جهاز يسمى مرجل أو إعادة الغليان الشكل 25.13 ليتبخر جزئيا عن طريق تسخين هذا الأخير عادة ببخار الماء و قد يكون سائلا آخر ثم يرجع إلى البرج.

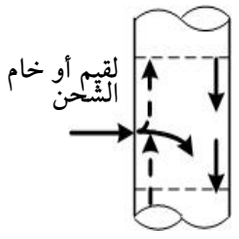
فالقطفات الخفيفة المنفصلة ترتفع في البرج لإعادة تقطيرها، ويبقى هذا السائل يدور في دائرة مغلقة بين المرجل وأسفل البرج.

وفي الجزء السفلي من البرج جزء من السائل يمر عبر جهاز يسمى مرجل أو إعادة الغليان الشكل 25.13 ليتبخر جزئيا عن طريق تسخين هذا الأخير عادة ببخار الماء و قد يكون سائلا آخر ثم يرجع إلى البرج. فالقطفات الخفيفة المنفصلة ترتفع في البرج لإعادة تقطيرها، ويبقى هذا السائل يدور في دائرة مغلقة بين المرجل وأسفل البرج. ويسمى المنتج المسحوب من منطقة تكرير المقطر لبرج تكرير التقطير **بالقطارة** والمنتج المأخوذ من الجزء السفلي **بالمتبقي**.



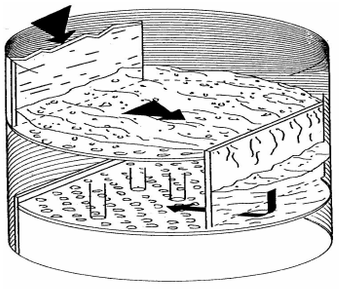
الشكل 25.13 تيار معاكس سائل– بخار عند قاع العمود.

أما التغذية أو اللقيم أي النفط الخام فإنها تتبخر جزئيا عند الدخول في مكان وسطي من عمود التقطير يدعى منطقة الوميض لتشارك أيضا في إنشاء هذين المسارين الشكل 26.13 إذ تنفصل إلى سائل يهبط إلى أسفل البرج وبخار يصعد إلى فوق.



الشكل 26.13 إدخال الخام متبخرا جزئيا في منطقة الوميض.

ولضمان هذا التبادل بالشكل الجيد في نقل المادة والحرارة بين الأبخرة والسائل توضع داخل أبراج التقطير أجهزة خاصة قد تكون على شكل صواني أنظر الشكل 27.13 حيث يكون التلامس عن طريق ما يسمى بترشاش البخار Splashing في احتباس سائل وعندئذ يعمل البرج بشكل مستمر أو يكون البرج معبئا بحشو حديدي تشابكي يعمل بشكل متقطع حيث يتوزع كل من السائل والبخار محدثا بذلك مساحة جيدة للتبادل. ونتيجة لذلك يحدث ما يسمى بالاتزان سائل– بخار على كل صينية حيث تتبادل المركبات المنخفضة والمرتفعة الغليان.



الشكل 27.13 عملية تشغيل الصينية.

فالعناصر الأكثر تطايرا تتحول إلى أبخرة لتتراكم في الطور البخاري ثم تخرج من أعلى البرج، بينما العناصر غير المتطايرة تدخل ضمن الطور السائل لتسحب من أسفل البرج.

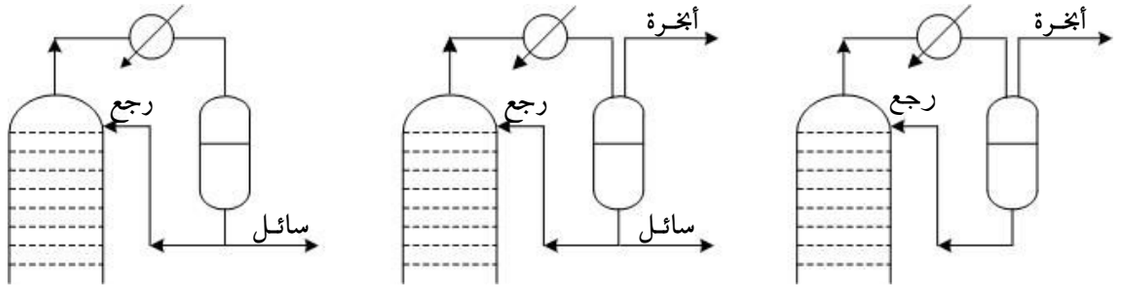
غير أن الوصول إلى حالة الاتزان هذا (المثالي) أو ما يسمى بالاتزان النظري Theoretical equilibrum بين الطورين السائل والبخاري لا يمكن أن يتم إلا عندما يكون التلامس اللازم قد وقع على ما يسمى بالصينية النظرية Theoretical plate، غير أن هذا

الشرط لا يمكن تحقيقه عمليا. لذلك يؤخذ في عين الاعتبار مفهوم ما يسمى بكفاية الصينية Plate efficiency. وهي عبارة عن النسبة بين درجة تغيير تركيب الطورين على الصينية العملية (أي الحقيقية) وتغيير تركيب الطورين على الصينية النظرية. وبحسابات خاصة يمكن تحديد عدد الصواني النظرية اللازمة في البرج وبإدخال قيمة كفاية الصينية (حوالي 0.6-0.8) يمكن

معرفة عدد الصواني الحقيقية اللازمة. وهكذا تتكرر عملية التبخر والتكثف على كل صينية وبطول البرج.

وتتوزع المركبات المكونة للطورين بين أعلى البرج وأسفله تبعا لدرجات غليان المركبات بحيث تكون درجة الحرارة في أعلى البرج أقرب من درجة غليان المركب المنخفض الغليان. هذا التوزيع يترجم بوضوح وجود ما يسمى بالتدرج (أو الممال) الحراري (Temperature gradient).

ويعمل المكثف المبرد بالهواء أو الماء أو أي مائع آخر في ظروف مختلفة وفق ما نود الحصول عليه قطفة على شكل سائل بالكامل أو على شكل بخار أو خليط سائل- بخار أنظر الشكل 28.13.



الشكل 28.13 مخططات تبين تكثيف كلي وتكثيف جزئي .

أما معيد الغليان أو مرجل إعادة الغليان فهو يعمل بمساعدة مائع خارجي قد يكون بخار ماء أو زيتا ساخنا أو مائعا يسحب من البرج نفسه.

وبصفة عامة وحتى تتم عملية تكرير التقطير في ظروف جيدة يجب أن تتوفر الشروط التالية:

أ- وجود تيار الأبخرة الصاعد وتيار الرجع النازل بطول البرج؛

ب- وجود فرق بين درجات حرارة الأبخرة والرجع (يجب أن تكون درجة حرارة الأبخرة أعلى من درجة حرارة الرجع الملامس لها)؛

ج- يجب أن يوفر تركيب البرج تلامسا وثيقا بين الأبخرة والسائل.

غالبية أبراج التقطير تعمل بشكل مستمر. فهي تتغذى بصفة دائمة بمادة أولية حيث يبقى كل من التركيب والتدفق ودرجة الحرارة ثابتا. عند تكرير التقطير لمخالط معقدة من الضروري تعيين عدد الصواني في كل منطقة من البرج وكذلك الضغط، درجة الجرارة، نسبة الرجع، أبعاد البرج و فقد الضغط في البرج.

في الصناعة النفطية تجري عملية تكرير البترول لمخالط معقدة بدءا من غازات التكرير المكونة من هيدروكربونات خفيفة من الميثان إلى البيوتان أو غازات طبيعية تحتوي على نسبة كبيرة من الهيدروكربونات الخفيفة حوالي % 90 مكونة أساسا من

الميثان إلى هيدروكربونات الأكثر ثقلا.

فمثلا عملية تثبيت البنزين تسمح بالحصول في الجزء السفلي من البرج على بنزين يحتوي على كمية من البيوتان بحيث يكون الضغط البخاري موافقا والمواصفات المطلوبة. وهذا يعني أن العناصر الخفيفة قد طردت من أعلى البرج. هذا يعتبر برج فصل البروبان أو برج فصل البيوتان أو برج فصل الإيثان أبراجا للتقطير أو تكرير التقطير اللذين يسمحان باسترجاع في المقطر الكمية القصوى من الإيثان في برج فصل البروبان والميثان في برج فصل الإيثان الموجودين في المادة الأولية.

1.3.13 ظروف التشغيل لعمل وحدات التقطير

من الواضح أن نظام العمل الطبيعي لتشغيل وحدات التقطير يعتمد بالأساس على بعض ظروف التشغيل التي إن توفرت وتم توظيفها بالشكل المطلوب مع الأخذ بعين الاعتبار خصائص كل عملية، نوعية الخام المراد معالجته والهدف المنشود من العملية، فإنه بلا شك نحصل على منتجات ذات جودة عالية ومطابقة للمواصفات.

أغلب الأبراج تعمل بشكل مستمر، حيث يجب أولا تحديد المكان اللازم لحقن التغذية في البرج وفق الطور التي تكون عليها المادة الأولية. وقد تكون التغذية إما على شكل:

سائل: أي معدل التبخر $e_0 = 0$

بخار: أي معدل التبخر $e_0 = 1$

سائل – بخار: أي معدل التبخر $0 < e_0 < 1$

حيث: e_0 – معدل التبخر

فإذا كانت التغذية على شكل سائل تدفع هذه الأخيرة في المنطقة العليا للبرج.

وإذا كانت على شكل سائل – بخار تدفع التغذية في المنطقة الوسطى من البرج.

أما الظروف التشغيلية الأساسية التي يعتمد عليها عمل برج تكرير التقطير وتتأثر بها عملية التقطير هي: الضغط، درجة الحرارة ونسبة الرجع وعدد الصواني.

1- الضغط

يعتبر الضغط من البرامترات المهمة في عمل برج التقطير إذ يؤثر مباشرة على هذا الأخير. فعند ارتفاع الضغط يصعب تحديد منظومة درجة الحرارة. وبتغيير الضغط تتغير بقية العوامل كتطاير المركبات، قياسات البرج وغيرهم.

تعمل أبراج التقطير تحت الضغط الجوي العادي وأحيانا أكثر بقليل من هذا الأخير. غير أنه أحيانا يكون رفع الضغط ضروريا إذا كان الهدف من التقطير هو فصل المكونات ذات درجات الحرارة الواطئة، مثلا فصل الغازات، البروبان عن البوتان. وهذا يؤدي إلى خفض حجم الأبخرة وبالتالي إلى تقليص في حجم الآلات والأجهزة.

انخفاض الضغط في أبراج التقطير يؤدي إلى التقليل في درجات الحرارة فيها وفي بعض الأحيان تكون ضرورية عندما يتعلق الأمر بالمركبات ذات درجات الغليان العالية والمركبات غير الثابتة حراريا. وقد يصل هذا الإنخفاض عند أعلى البرج إلى مجال 30-80 mm Hg، وهذا ما يسمى بالتقطير تحت الفراغ.

المعيار الأساسي لتحديد الضغط هو أن كل مقطر يجب أن يتكثف عند درجة حرارة الماء أو الهواء المستعمل للتبريد. غير أنه يجب الأخذ بعين الاعتبار عنصر أخر وهو ضغط بخار الماء القادم الآتي من الجزء السفلي للبرج وفي أبراج التعرية الذي يجب أن يتكثف في نفس الوقت مع الأبخرة المتراكمة في أعلى البرج، وبما أن الماء والهيدروكربونات مواد غير قابلة للامتزاج، يظهر عندئذ طور سائل للماء وطور سائل للهيدروكربونات. فالماء يترسب ثم يفصل في وعاء الرجع.

عمليا الضغط في منطقة الوميض يتغير بين 1.5 – 2.5 atm.

2- منظومة درجة الحرارة

أثناء عملية تكرير التقطير لمخلوط متعدد المركبات كالنفط الخام أو المنتجات النفطية، تحدد درجات حرارة اللقيم حسب الطور الذي يكون عليه هذا الأخير كما أشرنا إليه سابقا بحيث قيمها تكون متطابقة وشروط المعادلات التالية المقترحة من طرف تريغوبف Tregoubov (83).

إذا كان اللقيم على شكل بخار فالمعادلة تكون كالتالي:

$$\sum \frac{y_i^1}{k_i} = 1 \qquad [35.13]$$

إذا كان اللقيم على شكل سائل فالمعادلة هي:

$$\sum k_i x_i^1 = 1 \qquad [36.13]$$

إذا كان اللقيم على شكل بخار- سائل يجب الأخذ بعين الاعتبار معدل التبخر المولي (é) وتكتب المعادلة كالأتي:

$$\sum \frac{k_i x_i^1}{1 + é\,(k_i - 1)} = 1 \qquad [37.13]$$

وكما نرى فإن درجة الحرارة هذه لا تظهر بشكل واضح في المعادلات المذكورة. غير أن قيم P_i ($k_i = P_i/\pi$) و e يعتبران دالتين لها، ولذا، عند درجة الحرارة المعينة تستعمل القيم الحقيقية لهذه الأخيرة.

حيث: P_i – الضغط الجزئي للمركب (i)؛

π – الضغط العام؛

K – ثابت الاتزان.

أ- تعيين درجة حرارة الأبخرة عند رأس البرج

يمكن تعريف درجة الحرارة الأبخرة عند رأس العمود كدرجة حرارة الندى لمخلوط الهيدروكربونات الذي يمر عبر رأس البرج عند ضغطه الجزئي في المخلوط المتكون من الهيدروكربونات وبخار الماء. وتحدد درجة حرارة الندى للأبخرة كنقطة نهائية للمنحنى الومضي FC لهذه القطفة. ويجب أن تكون قيمتها متعادلة وفق العلاقة [35.13] وهي شرط الوصول إلى نقطة الندى.

ولتدقيق هذه العلاقة يستخدم ما يسمى بالحساب التقريبي approximations successives باختيار درجة حرارة تحدد قيمة k ثم بتطبيق العلاقة [35.13] تجمع القيم y/k لنجد في الأخير أن المجموع يساوي 1. وإذا كانت النتيجة غير ذلك، يجب اختيار درجة حرارة أخرى.

إذن تحدد درجة حرارة الأبخرة عند رأس العمود بالنقطة النهائية للمنحنى الومضي FC. ونحن نعرف أن الرسم البياني للمنحنى الومضي يتم عند الضغط الجوي. وبما أن حساب درجة حرارة الأبخرة عند رأس العمود يتم عند الضغط الجزئي لذا يجب تحويل المنحنى الومضي عند الضغط الجوي إلى المنحنى الومضي عند الضغط الجزئي. هذا الأخير يحسب كالتالي:

$$p_e = \pi y^l = \pi \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad [38.13]$$

حيث: p_e – الضغط الجزئي؛

π – الضغط العام؛

y^l – التركيز المولي؛

n_1 – عدد جزيئات الهيدروكربونات؛

n_2 – عدد جزيئات الماء.

ويتحدد نوع المنتج في المنقطة العليا من البرج بالتعامل مع درجة حرارة هذا الجزء حيث يتأثر التركيب التفاصلي للمنتج. ويتم تنظيم هذه الدرجة بواسطة التغذية للرجع العائد إلى أعلى البرج عن طريق سحب بعض الكالوريات بالشكل المطلوب.

فإذا أردنا مثلا رفع درجة الحرارة في هذه المنقطة من البرج، يجب التقليل من كمية الرجع العائد إلى المنطقة وبذلك يكون المقطر الخارج من الجزء العلوي غنيا بالمواد الأقل تطايرا، ونتيجة لذلك يكون المنتج ثقيلا.

أما إذا أردنا خفض درجة الحرارة، فالعملية تصبح عكسية أي بزيادة كمية الرجع، عندئذ يفتقر المقطر إلى المواد الأقل تطايرا أي غنيا بالمواد الأكثر تطايرا وبذلك يصبح المنتج خفيفا.

للتذكير، الرجع هو عملية إعادة بعض كمية من السوائل المكثفة إلى البرج، الغرض منه تنظيم درجة الحرارة في الجزء العلوي من البرج من جهة، وضمان عدم خروج بعض المركبات الثقيلة قد تكون غير صالحة بالمنتج من جهة أخرى.

ب- تعيين درجة الحرارة عند أسفل العمود

درجة حرارة أسفل العمود تساوي نقطة التفقع للمتبقى. وبالفعل وعند نقطة التفقع، يوجد السائل في حالة اتزان مع أول فقاعة بخارية تظهر فوق السائل.

وتحدد هذه الدرجة عادة بناء على معطيات تجاربية حيث تكون أقل من درجة الحرارة الواقعة في منطقة الوميض أي عند دخول التغذية بـ 25 °C – 10. وقد تعين أيضا كنقطة بداية المنحنى الومضي المرسوم عند الضغط الجزئي للهيدروكربونات الموجودة أسفل العمود أو تحسب عن طريق الإتزان الحراري للمنطقة السفلى للعمود.

كذلك يمكن حساب هذه الدرجة باستخدام نفس الطريقة السابقة أي الحساب التقريبي باختيار درجة حرارة تحدد قيمة k ثم بتطبيق العلاقة [36.13] تجمع القيم $\sum k_i x_i^l$ لنجد في الأخير أن المجموع يساوي1. وإذا كانت النتيجة غير ذلك، يجب اختيار درجة حرارة أخرى.

كذلك درجة حرارة أسفل العمود تضبط جودة منتجات أسفل العمود. عندما تتغير درجة الحرارة يتغير بدوره تركيب

السائل الموجود أسفل العمود. ولضبط هذه الحرارة للقيمة المرغوبة فإننا نعمل على تغيير تدفق المادة المسخنة (بكسر الخاء)، عادة بخار الماء الموجود في مرجل إعادة الغليان.

درجة حرارة الجزء السفلي من البرج، تكون عادة حسب المعطيات الصناعية اقل من درجة حرارة منطقة الوميض بحوالي 10 -15 °C. ويمكن تحديدها كسابقاتها كنقطة بداية غليان للمنحنى المرسوم وفق الضغط الجزئي للمواد الهيدروكربونية الموجودة في المنطقة السفلى للبرج أو حسابيا عن طريق الاتزان الحراري للمنطقة السفلى للبرج.

ومن ناحية أخرى فهي تحدد التركيب التفاصلي ونوعية المنتج الموجود على مستوى هذه المنطقة. فالسائل الموجود في هذا الجزء يعتبر في حالة الاتزان، إذن عند درجة حرارة التفقع. ويتحدد التركيب التفاصلي إذن بالتعامل مع هذه الدرجة وهذا بالتأثير على كمية السائل الساخن المتنقل إلى قاع البرج الذي عادة ما يكون هذا السائل بخار الماء.

ج- درجة حرارة سحب المنتجات الجانبية

تمثل درجة حرارة سحب القطفات الجانبية الدرجة أو نقطة التفقع لخليط الهيدروكربونات المكون للمنتج المسحوب عند الضغط الجزئي السائد على مستوى السحب. وتحدد هذه الدرجة بنقطة البدء للمنحنى الومضي المحصل عليه عند الضغط الجزئي مع الأخذ بعين الاعتبار وجود بخار الماء على هذا المستوى. ويتم معالجة نقطة بداية الغليان للمنتجات الجانبية في أبراج خاصة تسمى بأبراج التعرية بكمية البخار المائي المغذي للأبراج. فإذا انخفضت نقطة بداية الغليان لمنتج جانبي ما عن القيمة المعينة، مما يدل على وجود المواد الأخف فيه، فيجب معالجة ذلك بزيادة كمية البخار في برج التعرية. أما إذا ارتفعت نقطة بداية الغليان فالعملية تجري عكسية أي بخفض كمية البخار المتنقل إلى البرج.

ولحساب هذه الدرجة يطبق عليها نفس الطريقة السابقة أي الحساب التقريبي باختيار درجة حرارة تحدد قيمة k ثم بتطبيق العلاقة [36.13] تجمع القيم $\sum k_i x_i^1$ لنجد في الأخير أن المجموع يساوي 1. وإذا كانت النتيجة غير ذلك، يجب اختيار درجة حرارة أخرى.

د- درجة حرارة منطقة الوميض أو التغذية عند دخولها في البرج

بما أن اللقيم أي التغذية يدخل في منطقة الوميض في برج التقطير في أغلب الأحيان في حالة بخار سائل فإن درجة حرارة دخول اللقيم تحدد باختيار قيمة هذه الدرجة بتطبيق العلاقة [37.13].

درجة حرارة منطقة الوميض هذه في الواقع هي أقل من درجة حرارة الهيدروكربونات الخارجة من الفرن. وبالفعل فإن الضغط عند الخروج من الفرن أعلى من الضغط الموجود في منطقة الوميض إذ يساوي الضغط الموجود في منطقة الوميض زايد الفقد الحاصل في خط التحويل من الفرن إلى منطقة الومض. ونظرا لنقص الضغط على خط التحويل هناك تبخر على طول هذا الأخير دون تزويد حراري، وبالتالي هناك هبوط في درجة الحرارة.

ومن ناحية أخرى فإن أنتالبي (المحتوى الحراري) الهيدروكربونات الخارجة من الفرن هي نفس أنتالبي الهيدروكربونات عند دخولها إلى منطقة الوميض (مع الافتراض أن خط التحويل معزول حراريا).

عمليا الفرق بين ضغط الخروج من الفرن وضغط الدخول في منطقة الوميض لا يتعدى 0.5 atm بينما درجة الحرارة

تتغير من 5 إلى 18 °C.

ولتحدبد درجة الحرارة عند الخروج من الفرن يجب معرفة عدة عوامل منها تقدير الفقد على خط التحويل و تحديد معدل التبخر عند ضغط الخروج من الفرن عن طريق الأنتالبي، ثم عن طريق المنحى الومضي عند ضغط الخروج من الفرن، تحدد درجة الحرارة. عير أن هذه الطريقة تتطلب عدة حسابات تقريبية ووقت طويل.

لذا من الأفضل الحصول على درجة حرارة في منطقة الوميض أو درجة حرارة التغذية عند دخولها إلى البرج عن طريق المنحنى الومضي الخاص بالتغذية المحصل عليه عند الضغط الجزئي للهيدروكربونات السائدة في هذه المنطقة والتي توافق الكمية أي النسبة المؤوية التي نرغب تبخيرها. فالكمية المتبخرة تساوي مجموع الكميات المسحوبة فوق منطقة الوميض والتي يضاف إليها النسيبة المؤوية المتبخرة الضرورية لضمان الرجع الداخلي الموجود تحت منطقة السحب. هذه الكمية المتبخرة الزائدة (5 - % 8) هي الصادرة من بخار الماء الميعوث إلى أسفل البرج.

عمليا درجة حرارة منطقة الوميض تتراوح بين 330 و 360 °C.

ولتحديد هذه الدرجة يجب معرفة معدل التبخر الضروري (e) للنفط الخام في منطقة الوميض عند الضغط البخاري الجزئي، ثم نثبت هذا المعدل عند الدرجة المعنية عن طريق الحساب التقريبي أن:

$$\sum Y = 1 \quad \text{و} \quad \sum X = 1 \qquad [39.13]$$

حيث :

$$x = \frac{y}{k} \quad \text{و} \quad y = \frac{\alpha}{e + \frac{1 - e}{k}} \qquad [40.13]$$

حيث: α – عدد المولات؛

y– الكسر المولي أوالكسر الجزيئي في الطور البخاري؛

x– الكسر المولي أوالكسر الجزيئي في الطور السائل.

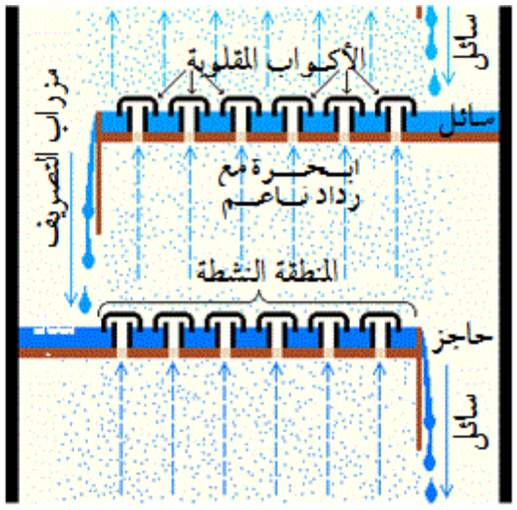
2.3.13 أبراج التقطير

تعتبر أبراج التقطير والتجزئة أو كما تسمى بأبراج تكرير التقطير لفصل النفط أو المنتجات البترولية إلى قطفات من الأجزاء الرئيسية لوحدات التقطير في الصناعة النفطية. وهي عبارة عن أجهزة عمودية أسطوانية الشكل، ذات ارتفاع معين حسب نوعية المادة المراد تقطيرها، ومدى مجال غليان القطفات المراد الحصول عليها. يركب فيها حواجز داخلية قد تكون مادة حشو[2] أو صواني (وهي الأكثر انتشارا حاليا في الصناعة النفطية) موضوعة بشكل تطابقي متصلة فيما بينها بأنابيب جانبية، حيث يتم حدوث تلامس متكرر للطورين البخاري والسائل المتحركين في اتجاهين متضادين، مما يؤدي إلى تركيز المركب المنخفض الغليان في الطور البخاري المركب المرتفع الغليان في الطور السائل، وبذلك يجري تبادل بين المركبات المنخفضة والمرتفعة الغليان ويحصل الاتزان بين الطورين البخاري والسائل.

[2] مادة حشو عبارة عن مواد سيراميكية أو بلاستيكية أو خيوط زجاجية. وقد وجدت استعمالات محدودة لضعف كفاءتها وعدم ضمان تدفق السوائل بشكل منتظم وخاصة عندما يتعلق الأمر بأبراج ذات قطر كبير وارتفاع كبير. ومع ذلك فهي تستخدم في أبراج لفصل مخلوط إلى قطفتين أو ما يسمى بالاستخلاص سائل – سائل أي مزدوج السائل.

والصواني عبارة عن صفائح معدنية، الشكل 29.13 قطرها يساوي قطر البرج مزودة بفتحات ذات ترتيب معين، ومغطاة بطواقي حيث تمر خلاله الأبخرة المتصاعدة من الأسفل لتشكل مع طبقة السائل الموجود على الصينية ما يسمى الترشاش أو البقبقة على هيئة فقاعات. وعند مرور هذه الأبخرة خلال السائل تتكثف بعض الأبخرةوتتحول إلى سائل وتزداد كمية السائل الموجود فوق الصينية وعندما يصل هذا السائل إلى مستوى معين محبوسا مسبقا ومثبتا بمزراب عمودي، فإن السائل الفائض يتساقط عن طريق مأسورة التصريف إلى الصينية الواقعة أسفلها والتي تعمل بنفس الطريقة. ويتم تقسيم الأبخرة إلى تيارات صغيرة بواسطة التركيب المسنن للحد السفلي للطواقي وتمضي بقية الأبخرة المنخفضة الغليان في صعودها إلى الأعلى حتى تسحب من أعلى البرج.

ولكي يكون التلامس فعالا والتبادل بين المركبات وثيقا، يجب أن يكون تركيب وتصميم الصواني بشكل يضمن التلامس الشديد ولفترة طويلة بين السائل والبخار. وفي هذا الصدد، فإنه يسعى إلى تقسيم الأبخرة إلى تيارات صغيرة بقدر الإمكان، بحيث يصبح كل من المقطع الكلي الفعال للأبخرة كبيرا وبدرجة كافية، وفقدان الضغط عند المرور خلال الصينية أصغر ما يمكن، وأن يكون وضع الصواني أفقيا تماما مع مراعاة تساوي انغماس كل الصواني في السائل.



الشكل 29.13 صينية من النوع ذات الأكواب المقلوبة.

وكما هو موضح في الشكل 29.13 فإن أحد طرفي الصينية يشغل كمأسورة الصرف التي ينساب إليها الرجع خلالها من الصينية الواقعة أعلاها. أما الصينية الواقعة في الأسفل فإنها تشمل أيضا على مأسورة الصرف في الطرف المعاكس للصينية الواقعة أعلاها، وينساب خلالها السائل إلى الصينية الواقعة أسفلها. وتنغمر الأطراف السفلى لمواسير الصرف في السائل الذي يملأ الصينية السفلى مكونة بذلك مانعا إيدروليا لتسرب الأبخرة مما يؤدي إلى عدم إمكانية انتقال هذه الأبخرة إلى الصينية التالية إلا بعد المرور خلال الفتحات المغطاة بالطواقي.

ونتيجة لهذه العملية المستمرة، فإن درجة الغليان الأبخرة في كل صينية تكون أقل كلما اتجهنا نحو أعلى البرج، وتتركز القطفات الثقيلة في الرجع السائل إلى الأسفل. ولذلك فإن الكميات التي تسحب من أعلى البرج تحتوي على المنتجات الخفيفة، بينما الكميات التي تسحب جانبيا للبرج ومن أسفله تحتوي على المنتجات الثقيلة، وبذلك يكون التدرج الحراري كبيرا كلما نزلنا إلى قاع البرج. وبهذه الطريقة تتم عمليات التكثيف والتبخر على كل صينية، ويحصل الاتزان بين السائل والبخار، وتسحب القطفات الجانبية المختلفة على أساس كل قطفة يراد سحبها تكون في حالة سائلة أي عند بداية درجة الغليان للقطفة. أما درجة نهاية الغليان للقطفة فيتم تحديدها بواسطة التحكم بدرجة بداية الغليان للقطفة الأثقل الواقعة إلى الأسفل. أما المنتج المأخوذ من أعلى البرج فيخرج على شكل أبخرة محددة بدرجة نهاية الغليان له. وتعتبر هذه الصواني مكثفات حركية وأجهزة فصل للاحتفاظ بالمنتجات ذات درجة الغليان المتقاربة.

نشير في الأخير أن هذه الأبراج مكسوة خارجيا بعازل حراري Heat insulator تمنع من خلالها الفقد الحراري Heat loss.

ينقسم برج التقطير عادة إلى ثلاث مناطق رئيسية كل منها لها دور رئيسي وهي:

- **منطقة التبخر الفجائي أو التمدد**

وهو المكان الذي يتم فيه إدخال اللقيم الخاضع للتكرير المتكون من مزيج من الأبخرة والسائل كما هو الحال بالنسبة للنفط الخام، على شكل رذاذ بطريقة مماسية حيث يتم تقسيم المزيج لحظيا إلى الطورين البخاري والسائل. ولكي يكون تقسيم الطورين بشكل جيد يجب أن تكون هذه المنطقة مصممة بحيث يكون فقد الضغط أضعف ما يمكن. وبما أن هذه المنطقة حساسة يجب وضع أجهزة قوية، مقاومة لكل الاهتزازات والبلى.

- **منطقة تكرير المقطر أو التركيز**

وهي المنطقة الواقعة فوق مكان دخول التغذية (اللقيم) حيث يجرى الفصل والتجزئة الحقيقية. في هذه المنطقة يتم تركيز المركب المنخفض الغليان في الأبخرة ويتحقق الاتزان بين الطورين البخاري والسائل على كل صينية بالتلامس حسب درجة الحرارة والضغط السائدين على الصينية.

- **منطقة الإنضاب أو النزع أو التعرية**

وهو الجزء الذي يطلق على المكان الواقع أسفل مكان دخول اللقيم حيث في هذا الجزء ينزل اللقيم السائل الذي لم يتبخر والمتكون من المركبات الثقيلة وفي هذه المنطقة يجري إزالة المركبات المنخفضة الغليان من السائل النازل.

أما قياسات البرج (طول وقطر) وعدد الصواني وعدد الطواقي ونوعها فإنها تختلف من حال إلى حال باختلاف كمية ونوعية المادة المراد تقطيرها ومع درجة التقطير المطلوبة.

أنواع الصواني

يتضح لنا مما سبق ذكره أن الصينية كيفما كان نوعها المستعمل في البرج فإنها تعتبر من العوامل المؤثرة مباشرة على عملية التقطير. فدراستها الكاملة والمفصلة لخصائص تشغيلها جعلتها تحدد مجموعة من العوامل من بينها قطر البرج، التباعد بين الصواني، ارتفاع البرج، فقدان الضغط بين قمة البرج وقاعه وأخيرا وليس أخرا مرونة تشغيل البرج. وهي التي تسمح بوضع اتماس بين جريان البخار الصاعد إلى رأس البرج وتدفق السائل إلى الأسفل بطريقة تسمح بخلق توازن على المنطقة النشطة للصينية، وهذا يعني أنها أي الصواني هي التي تحدد الجريان الأقصى والأدنى لكل من السائل والبخار بحيث يتوافق ومجال الاستقرار للصينية.

توجد ثلاث أنواع من الصواني حسب سريان الأطوار:

صواني ذات تيار معاكس Dual –flow أو Counter current ؛

صواني ذات حواجز اعتراضية Baffle؛

صواني ذات تيار متقاطع Cross current أو ذات مأسورة نازلة Downcomer. والمأسورة النازلة عبارة عن نظام يسمح بإنزال السائل الفائضoverflow من صينية إلى أخرى في برج التقطير. ويعتبر هذا النوع من الصواني الأكثر انتشارا صناعيا.

وسنسرد باختصار الصواني المنتشرة صناعيا وهي ذات المأسورات النازلة:

صواني ذات طواقي فقاعية Bubble-cap tray

وتسمى بصواني أكواب الفقاقيع، وهي عبارة عن صواني بها فتحات عليها أكواب أو فناجين منصوبة عكسيا بها أيضا فتحات جانبية. ويعتبر النموذج الأكثر شيوعا في الصناعة النفطية والبتروكيماوية. و في هذا النوع من الصواني توجه الأبخرة الصاعدة من الأسفل بواسطة الطاقية أو الكوب المقلوب أو الفنجان خلال طبقات السائل الذي يغطي سطح الصينية، فتمر على هيئة فقاعات ويحافظ على منسوب السائل بواسطة حاجز عمودي، ويسيل السائل الزائد عن طريق مأسورة التصريف إلى الصينية السفلى. والوجه الإيجابي في هذا النوع من الصواني هو قدرتها على التكيف على نطاق واسع للتغيرات المختلفة والمحتملة لمنسوبي السائل والبخار.

صواني مثقبة أو منخلية Sieve tray

وتسمى أيضا بالصواني الشبكية أو المصفوية أي ذات غربال. هذا النوع من الصواني مزود بفتحات صغيرة، بحيث يفصل تيار الأبخرة إلى تيارات صغيرة طبقا لعدد الفتحات الموجودة في الصواني فيمر البخار عموديا خلال طبقة السائل ويتم التلامس بين السائل والأبخرة في الفتحات وعلى مستوى الصينية.

وبالرغم من أن سعر الكلفة لهذا النوع من الصواني ضعيف إلا أنها لم تر نجاحا يذكر إذ أن أداءها في العمل يبقى محدودا ولا تعمل إلا عند التغيرات الصغيرة لجريان كل من السائل والبخار.

صواني صمامية أي ذات الصمامات Valve tray

وهي صواني عليها فتحات مزودة بصمامات متحركة تغلق وتفتح حسب تدفق تيار الأبخرة المتصاعدة والمنتشرة أفقيا على سطح السائل. وتحفظ طبقة السائل فوق الصواني على حساب ضغط تيار الأبخرة المارة خلال الفتحات.

صواني أحادية اتجاه التدفق Uniflux tray

وهي صواني مكونة من أجزاء على شكل حرف S إذ يكون مرور تيار البخار الصاعد أحادي الاتجاه مما يسهل انسياب السائل الزائد في مزراب التصريف إلى الصينية الواقعة أسفل. إلا أن انتشار الأبخرة في السائل يكون متجانسا بشكل أقل مثل ما هو موجود في الأنواع الأخرى من الصواني. وفي هذا النوع يشكل المزراب والطاقية كتلة واحدة مما يسهل تركيب وإصلاح الصواني.

صواني نافورية Jet tray

وهي صواني مزودة كاملة بصفائح عليها لسينات تبدو مائلة بالنسبة للصفائح. ويتميز هذا النوع من الصواني ببساطة التركيب وبمقطع فعال كبير يوفر فقدا صغيرا للضغط.

صواني غير مزودة بمواسير التصريف

وتعرف باسم الصواني المثقبة، في هذا النوع يتم انسياب الأبخرة والسائل خلال الثقوب في اتجاهين معاكسين. ويحفظ مستوى السائل فوق الصينية على حساب تعادل التيارين السائل والبخار المارين خلال الثقوب.

الفصل الرابع عشر

عمليات تقطير النفط الخام في المصافي

نحن نعلم الآن أن النفط الخام عبارة عن سائل خليط الهيدروكربونات يحتوي على مركبات عديدة ومتنوعة تغلي في حدود معينة من درجة الغليان. ولذا فإن عملية التقطير كما سبق ذكرها تستهدف فصل أو تجزئة النفط الخام إلى عدة قطفات خفيفة ومتوسطة وثقيلة التطاير، تتكون كل واحدة منها من عدة أنواع من المركبات، وذلك باستخدام الاختلاف في درجات الغليان. وقد تكون حدود الغليان لقطفة معينة من الخام هي الحدود اللازمة لنوع معين من المنتجات مثل كيروسين النفاثات. وفي حالات أخرى يمكن إنتاج صنف آخر من المنتجات بمزج فيه عدد معين من القطفات مثلا المتوسطة مع الثقيلة كالفيول (زيت الوقود) بحيث يصبح للمخلوط الجديد وفق حدود الغليان اللازمة.

والتقطير الصحيح هو ذلك الذي يجنب تداخل القطفات أي الواحدة بالقطفة التي تليها. فمثلا قطفة البنزين يجب أن لا تحتوي على جزء من قطفة الكيروسين لأن ذلك يرفع من درجة الغليان وهذا يؤثر سلبا على أداء المحرك.

وفي كل الأحوال ومن المهام الأولية لعملية التقطير هو أن الأبخرة التي تكونت في البرج هي في الحقيقة خليط لمواد قد تكون نهائية في آخر المطاف، لذا يلاحظ وببساطة ومن خلال عملية التقطير أن القطفات الأولى التي انفلتت عند درجات الحرارة الأقل ارتفاعا لها نسبة عالية من المواد المتطايرة، أما القطفات الأخيرة فهي بالعكس تشمل على نسبة عالية من المواد الثقيلة أي غير المتطايرة.

هذا التطور في النسب أو التراكيز، أي تعزيز القطفات المقطرة بأجسام متطايرة، وتعزيز البواقي بأجسام ثقيلة، هو نتيجة مباشرة للقوانين الفيزيائية الأولية التي تدير الإتزانات بين السائل والبخار التي تطرقنا لها سابقا.

وقد سبق أن أشرنا أن حالة الاتزان هذا بين السائل والبخار لايتغير ما دامت درجة الحرارة والضغط لا يتغيران أيضا.

وتعتبر عملية التقطير الجوي الوحدة الأساسية والرئيسية في تكنولوجيا تكرير النفط التي ظهرت قديما. ومن موقعها الأول في وحدات التكرير، فهي المحرك الذي يلعب الدور الرئيس في التسيير الأحسن للمصفى كله، إذ يتم فيها معالجة أكبر كمية من النفط الخام من ثلاثة مائة ألاف طن في السنة إلى 10 ملايين طن في السنة، في أبراج عملاقة يمكن أن يبلغ علوها 60 مترا تحتوي على حوالي 50 صينية، وتعمل تحت ضغط أكثر بقليل من1 جو حيث تسمح بالحصول على قطفات نفطية تطايراتها تقترب من تلك المنتجات التجارية.

هذه القطفات في بعض الأحيان يمكن أن تسلم مباشرة إلى التسويق أو تخلط مع مواد أخرى لإنتاج منتجات نهائية، ولكن في أغلب الأحيان تخضع إلى معالجات تابعة كالتحويل الكميائي مثلا:

- إما لتحسين الجودة وذلك استجابة للمواصفات التجارية عن طريق تحويل هذه القطفات إلى مواد أساسية تخلط فيما بينها لتصبح منتجات نهائية.
- وإما لتحويلها كميًا استجابة لاحتياجات السوق. وهذا ينطبق على القطفات الثقيلة التي تتحول إلي قطفات خفيفة.

عند تخطيط وحدة التقطير الجوي، تقاس عادة أبعاد هذه الأخيرة بحيث أنها تسمح بمعالجة نفوط خام ذات خصائص مختلفة. وأن تكون مصممة بحيث تسمح بتغيير نقاط القطع Cut points بحوالي 20 °C على منحنىTBP وأن تعمل على

الأقل حوالي % 60 من سعتها المقدرة بشكل مرض.

تشمل عملية تجزئة النفوط الخام صناعيا إلى 3 عمليات رئيسية تسمح بالحصول على قطفات بترولية مختلفة:

أ- التقطير تحت ضغط جوي عادي Atmospheric distillation و من ضمنه عملية إزالة الأملاح

ب- **التقطير تحت ضغط فراغي** Vaccum distillation

ج- تقطير البنزينات وفصل الغازات Gasoline distillation & gas separation

الشكل 1.14 يبين مخططا عاما يشمل مجموعة الوحدات السالفة الذكر.

1.14 التقطير تحت ضغط جوي Atmospheric distillation

هو الوحدة الأولى لتقطير البترول الخام وتسمى الوحدة الجوية للنفط الخام Crude oil distillation unit وحديثا أصبحت تعرف بوحدة Topping أو Skimming، يتم فيها فصل أو تجزئة النفط الخام إلى ثلاث أنواع من قطفات أساسية وهي:

- قطفة متطايرة تشمل غاز، بنزين خفيف تؤخذ من الجزء العلوي لبرج التقطير؛
- قطفات جانبية وهي قطارات متوسطة تسحب من صواني مختلفة للبرج وهي بنزين ثقيل، كيروسين، غاز أويل؛
- ومتخلف أو ما يسمى متبقى تقطير جوي يتكون من مركبات عالية الغليان يسحب من قاع البرج لتوجيهه فيما بعد إلى وحدات تعمل تحت الفراغ أي أبراج التقطير الفراغي، وذلك للحصول على قطفات ذات درجات غليان أعلى تستخدم كزيوت أساس، أو تحول إلى قطفات خفيفة عند مرورها على إجراءات أخرى كالتكسير بالوسائط أو الإصلاح بالوسائط، وكذلك الحصول من قاع البرج على قطفة غير متبخرة تسمى متبقى فراغي.

1.1.14 الأنواع المختلفة لوحدات تقطير البترول الجوية

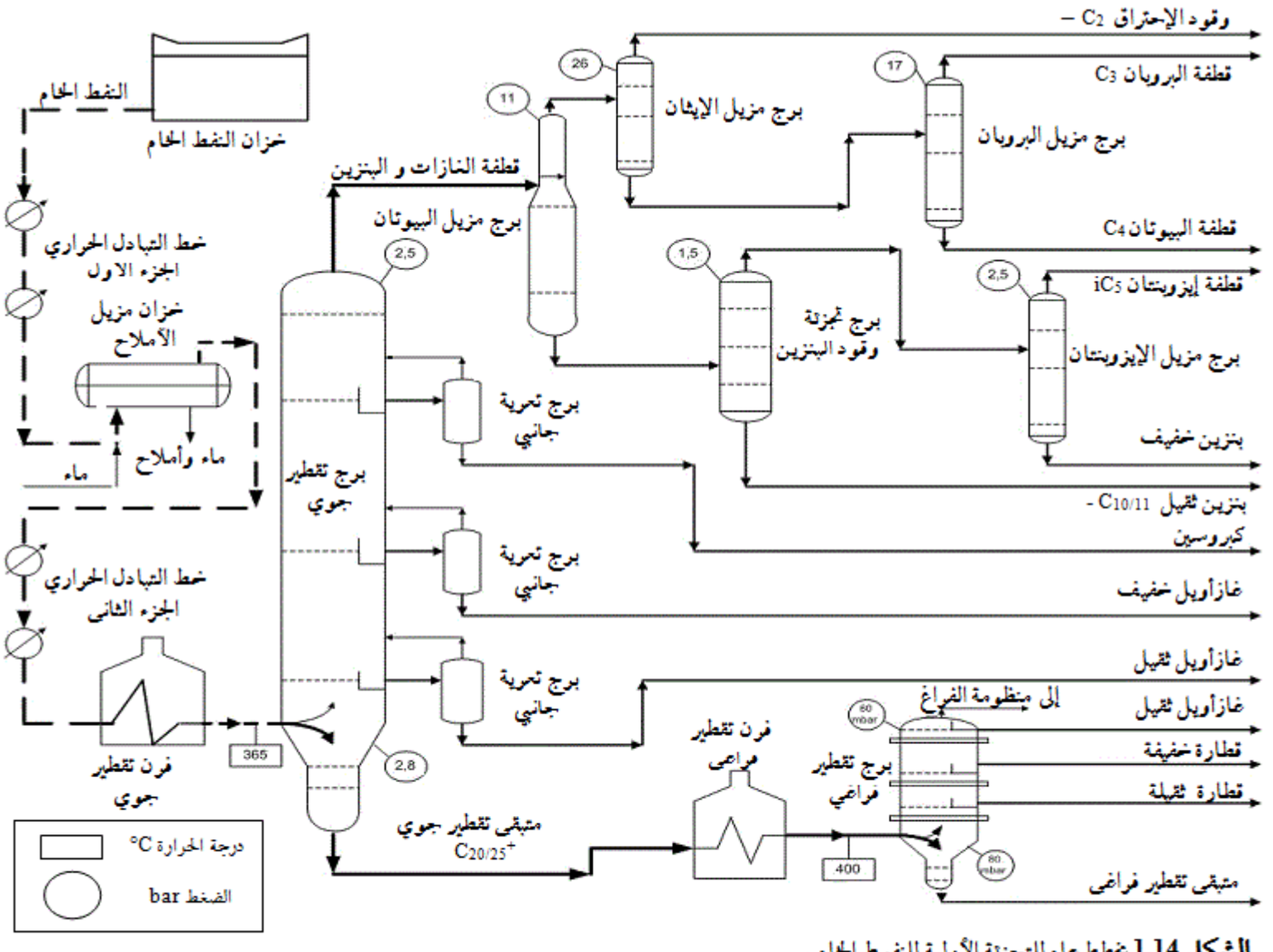
توجد حاليا في مصافي التكرير ثلاثة نماذج لوحدات التقطير الجوية بحيث يعتمد تصميم هذه الوحدات حسب طبيعة الزيت الخام المراد تكريره، خواصه الفيزيائية، المكونات الطبيعية.

أ- وحدات تقطير ذات مرحلة واحدة

وهي الوحدات التي يتم فيها ما يسمى بالتبخير الفجائي للكل القطفات المقطرة في برج واحد أي في مرحلة واحدة. الشكل 2.14 يوضح الرسم التخطيطي لوحدة تقطير البترول ذات مرحلة واحدة.

يدفع النفط الخام بعد تنقيته من الماء والشوائب خلال مجموعة من المبادلات الحرارية إلى الفرن لتسخينه إلى درجة معينة من الحرارة ثم يدخل مباشرة إلى برج التقطير للفصل والتجزئة إلى قطفات رئيسية كاملة: غاز بنزين، كيروسين، زيت الغاز ومتبقى تقطير جوي.

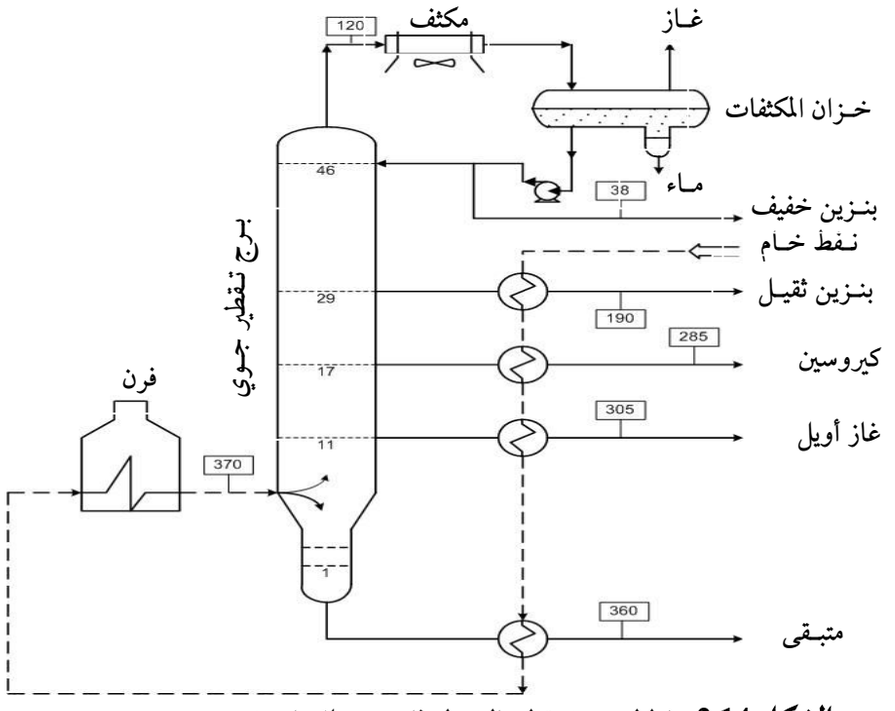
ومن مميزات هذه الوحدة إمكانية استخدام درجات حرارة منخفضة لتسخين البترول حيث أن وجود القطفات الخفيفة يساعد على تبخر القطفات الثقيلة. ويستخدم هذا النوع من المخططات لنفط خام ثقيل نوعا ما وخالي من المواد الكبريتية.



الشكل 1.14 مخطط عام للتجزئة الأولية للنفوط الخام .

المصدر: ENSPM-FI

ومن عيوب هذه الوحدة صعوبة التحكم في العوامل التشغيلية للبرج إذا كانت محتويات البنزين والماء تتغير باختلاف البترول الخام المستخدم. ولا يسم بتكرير نفط خفيف (أي غني بالقطفات الخفيفة) إذ يرتفع الضغط في الفرن والبرج نتيجة وجود كمية كبيرة من الأبخرة مما يؤدي إلى رفع الضغط في المضخة وفي المبادلات الحرارية، لذا ينصح باستخدام وحدات تقطير ذات مرحلتين مع برج تقطير مبدئي.



الشكل 2.14 مخطط وحدة تقطير البترول ذات مرحلة واحدة.

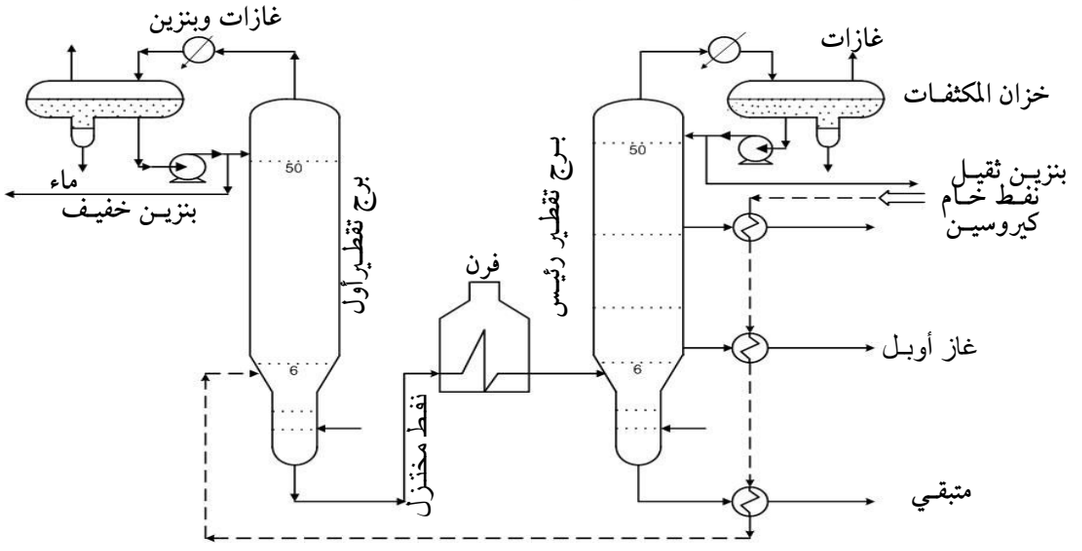
ب- وحدات تقطير ذات مرحلتين مع برج تقطير مبدئي

أما الشكل 3.14 فهو يبين الرسم التخطيطي لوحدة التقطير ذي مرحلتين أي بطريقة التبخير مرتين. في هذه الوحدة، يمر النفط الخام بعد فصله من الماء والشوائب خلال المجموعة الأولى من المبادلات الحرارية لتسخينه، ليدخل بعد ذلك إلى برج التقطير المبدئي أو المسبق، حيث يفصل منه المركبات الخفيفة الغليان أي الغاز والبنزين الخفيف، من أعلى البرج . أما البترول المفصول منه هذه المركبات أو ما يسمى بالخام المقطوف فإنه يسحب في أسفل البرج ثم يدفع خلال الفرن ليتم تسخينه إلى الدرجة المعينة ليدخل فيما بعد إلى برج التقطير الرئيسي حيث يتعرض إلى التجزئة إلى قطفات رئيسية كاملة: بنزين ثقيل، كيروسين، زيت الغاز ومتبقى تقطير جوي.

من مميزات هذه الوحدة هي إمكانية معالجة أنواع مختلفة من النفوط الخام بما فيها النفوط الكبريتية، ولهذا يفترض أن يكون بناء البرج للتقطير المبدئي من المواد الخاصة لحمايته من التآكل.كذلك وبفضل استخدام البرج الأول يتم تخفيف حمل برج التقطير الرئيسي والفرن من قطفات البنزين والغاز إذ أصبحت كمية الخام المقطوف أقل من كمية النفط الأصلي.

كذلك من مميزات هذه الوحدة هو انعدام الضغط المرتفع سواء في الفرن أو البرج الرئيسي نتيجة طرد القطفات الخفيفة عن طريق برج التقطير المسبق. ومن مساوئ هذه الوحدة هو ضرورة استخدام درجات حرارة تسخين في الفرن أعلى من

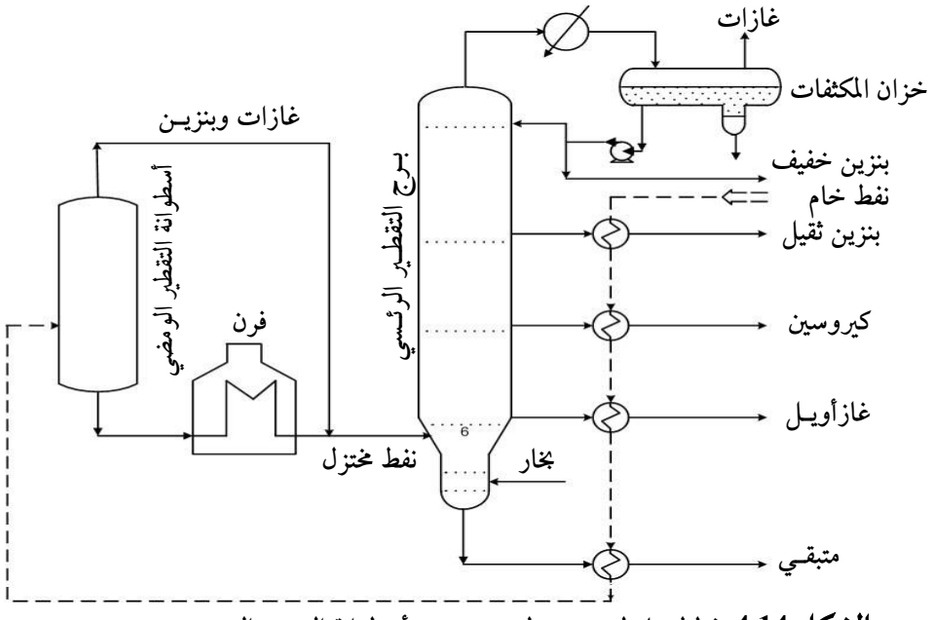
درجات الحرارة المستعملة في وحدات التبخير ذات المرحلة الواحدة ، وذلك نتيجة التبخير المبدئي لجزء من المركبات الخفيفة، وهذا للحفاظ على نفس نسبة التبخير في برج التقطير الرئيسي.



الشكل 3.14 مخطط لوحدة تقطير جوي بطريقة التبخير مرتين مع برج تقطير مبدئي

ج- وحدات تقطير ذات مرحلتين مع مبخار

ويوضح الشكل 4.14 الرسم التخطيطي لوحدة التقطير بطريقة التبخير التمهيدي أو الومضي حيث يمرر النفط الخام بعد فصله عن الماء والشوائب في الفاصل خلال مجموعة من المبادلات الحرارية لتسخينه مبدئيا، ليدفع مباشرة في المبخار حيث تنفصل القطفات المنخفضة درجات الغليان ويبعث البترول المفصول منه هذه القطفات من أسفل المبخار خلال فرن لتسخينه ليمر بعد ذلك إلى برج التقطير الرئيسي. وعند المدخل الرئيسي للبرج يلتقي البترول مع القطفات المقطوفة في المبخار ليدخل الكل في مسار واحد إلى البرج ثم تبدأ عملية التقطير.



الشكل 4.14 مخطط عام لوحدة تقطير جوي مع أسطوانة التبخير التمهيدي.

وبهذه الطريقة يتم التبخير مرتين إلا أن الفصل أو تكرير المقطر يجرى مشتركا بين الأبخرة الخفيفة والثقيلة. وتتميز هذه الوحدة بالضغط غير المرتفع في نظام المضخات والمبادلات الحرارية وبالتالي في الفرن نتيجة الممر التحويلي للقطفات الخفيفة من المبخار إلى خط البرج الرئيسي. كذلك تكرير التقطير المشترك للأبخرة الخفيفة والثقيلة يسمح بخفض درجات حرارة نهائية التسخين الخام المقطوف. عيب هذه الوحدة يكمن في الإخلال بنظام تشغيل الوحدة إذا كانت تستخدم لمعالجة أنواع البترول غير المثبتة والمحتوية على 2.5- % 3 من الغازات الذائبة.

1.1.1.14 الرسم التخطيطي لوحدة تقطير جوية نموذجية

يوضح الشكل 5.14 الرسم التخطيطي لوحدة تقطير جوية نموذجية.

يتم الفصل أو التجزئة عادة في برج تقطير رئس يكون بعلو حوالي 50 متر وعند ضغط من 1 إلى 3 بار، وفي أغلب الأحيان الأكثر انخفاضا، بشمل عادة على 30 إلى 50 صينية ويكون دائما مصحوبا بأبراج أقل حجما وطولا من البرج الرئس يطلق عليها بأبراج التعرية تستعمل لسحب المنتجات الجانبية.

وبما أن برج التقطير يعمل كجهاز لامتصاص الرجع فهو مجهز أيضا بواحد إلى ثلاثة راجع دوراني يسمح باستعادة الحرارة على مستويات مختلفة من البرج. يسحب أو يبعث المتبخر الزائد أو ما يسمى بـ overflash وهو في الواقع الراجع المتواجد على مستوى أول صينية الموجودة عند دخول التغذية (في أغلب الأحيان) إلى أسفل البرج. فهو يقيس في الحقيقة الزيادة في التبخر للتغذية ويضمن في آن واحد جودة الغازأويل أي زيت الغاز.

يجب الإشارة أن التكثيف عند أعلى البرج كما سبق الذكر قد يكون كاملا أوجزئيا وذلك حسب درجة حرارة المائع المستعمل للتبريد وطبيعة الخام للمعالجة.

أ- ضغط تشغيل البرج

يحدد الضغط في البرج حسب ظروف التكثيف لقطفة الغاز والبنزين الموجودة على مستوى قمة البرج. بما أن درجة حرارة وعاء التكثيف أو (الراجع) مثبتة عند حوالي 40 °C، يكون الضغط عادة أكثر بقليل من الضغط الجوي (1.5 إلى 3 بار). وقد يثبت ضغط تشغيل برج التقطير عن طريق تدفق الغازات من وعاء التكثيف.

ب- دخول النفط الخام

يتم ضخ النفط الخام المزيل منه كل الأملاح وبقية الشوائب (العملية الأولى التي تقع في حقول النفط أنظر الباب 11) من المستودعات بواسطة مضخة التغذية ليسخن مبدئيا عبر مجموعة من مبادلات حرارية تصل درجة حرارته إلى حوالي 120- 160 درجة مؤوية أين يجرى التبادل الحراري بين الزيت الخام والمنتجات البترولية الساخنة، ليدخل مرة أخرى إلى عملية إزالة الأملاح. هذه الأخيرة تجري عند ضغط عال بما فيه الكفاية حوالي 10 بار وذلك حتى يبقى الخليط الخام مع الماء سائلا عند درجة الحرارة المعينة.

ثم يمر النفط الخام النقي مرة أخرى عبر سلسلة أخرى من المبادلات الحرارية قبل أن يدخل في الفرن الأنبوبي، حيث يسخن إلى درجة حرارة معينة مسبقا حوالي 300 – 360 درجة مؤوية ، وذلك ليتبخر جزئيا (أكثر من نصف المادة الداخلة)، ثم يدخل الخام المسخن إلى الدرجة الضرورية، على شكل رذاذ بطريقة مماسية، إلى برج التقطير في منطقة معينة

تسمى منطقة التمدد أو منطقة الوميض ليتم الفصل مباشرة إلى أبخرة تتصاعد إلى أعلى البرج والسائل ينزل إلى قاع البرج.

الجزء المتبخر من النفط عند دخوله إلى منطقة الوميض يساوي تقريبا مجموع المنتجات المسحوبة فوق هذه المنطقة أي غاز و بنزين وكيروسين وزيت غاز.

يجب الإشارة هنا أن هذه الدرجة المعينة سابقا تم تحديدها عند الإسقرار الحراري للهيدروكربونات المكونة للخام وذلك تفاديا للانحلال والتفكك وتشكيل الكوك إذا ما تجاوزت هذه القيمة.

قطفة الغاز والبنزين الخارجة من أعلى البرج على شكل أبخرة تتكثف في وعاء الفصل بعد تبريدها؛ جزء من السائل من هذا الوعاء يرجع إلى أعلى البرج كراجع خارجي ليكوّن داخل هذا الأخير راجعا داخليا. أما الأبخرة الصاعدة فتبرد عند تلامسها مع السائل الهابط والآتي من الراجع الخارجي فتتكثف على الصينية التي درجة حرارتها تقع بين نقطة الندى ودرجة الغليان ويثقل الراجع الداخلي كلما نزل وبالتوازي ترتفع درجة الحرارة.

يتم الفصل أو التجزئة داخل البرج بواسطة 40 إلى 50 صينية يتجهز بها البرج. وبدءا من الصينية الأعلى يتم سحب القطفات التالية عادة كالتالي:

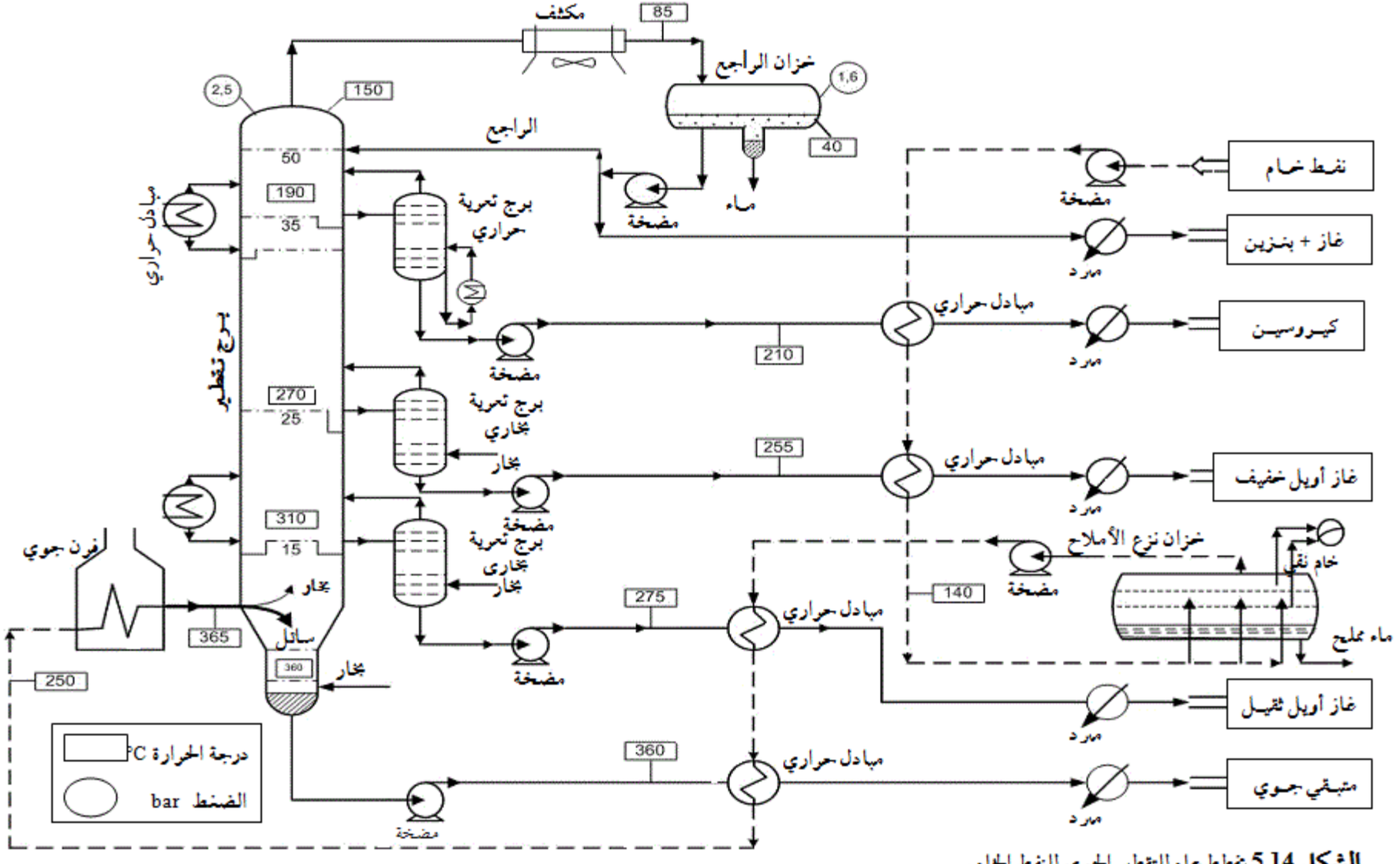
- قطفة الكيروسين بدءا من الصينية 35 إلى الصينية 25 حيث نقطة بدء درجة حرارة الكيروسين حوالي 190 °C.
- قطفة زيت الغاز الخفيف بدءا من الصينية 25 إلى الصينية 15 حيث نقطة بدء درجة حرارة زيت الغاز الخفيف حوالي 270 °C.
- قطفة زيت الغاز المتوسط بدءا من الصينية 15 إلى الصينية 10 حيث نقطة بدء درجة حرارة زيت الغاز المتوسط حوالي 310 °C.
- أما السائل الباقي من النفط وهو الجزء الذي لم يتبخر ونزل إلى أسفل البرج فيطلق عليه بالمتبقي الجوي ودرجة حرارته حوالي 360 °C.

ج- نوعية وجودة المنتجات المسحوبة جانبيا (عملية التعرية)

إن الروافد المسحوبة جانبيا من العمود تسحب مباشرة من المنسوب السائل للرجع الداخلي بطول البرج. ومهما كان نوع الفصل أو التجزئة، فهي تحتوي على مواد خفيفة، ينشأ عنها نوع من الاضطراب والخلط في مواصفات المنتج وخاصة نقطة بداية الغليان لمنحنى التقطير القياسي ASTM، ونقطة الوميض وبالتالي الفصل مثلا بين الكيروسين والغاز أويل يكون غير دقيق.

وبالفعل عند كل صينية سحب، تعبُر مواد أكثر تطايرا والتي قد تكون روافد للسحوب الأعلى وينتج عن ذلك ذوبان لبعض هذه المواد عند العبور.

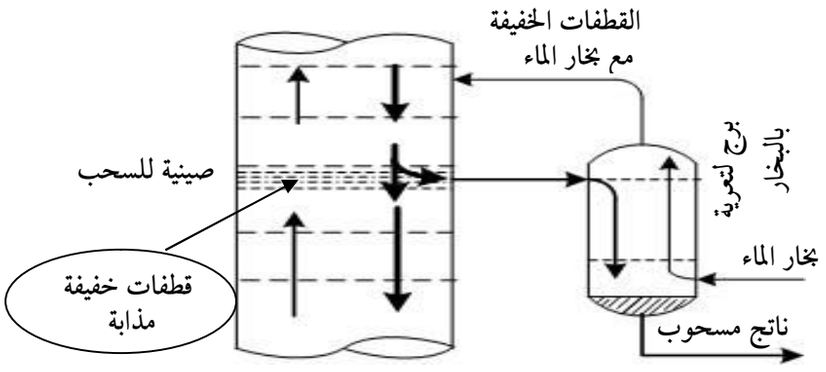
لذا وللحصول على تجزئة أكثر دقة ومنتج أكثر نقاوة من جهة، وضبط هاتين النقطتين السالفتين الذكر (نقطة بداية الغليان لمنحنى التقطير القياسي ASTM، ونقطة الوميض) تسحب الروافد الجانبية لتبعث إلى أبراج صغيرة مجهزة بـ 4 إلى 10صواني تسمى بأبراج التعرية توجد عادة بجانب العمود الرئيسي الشكل 6.14، حيث يتم إزالة جميع المركبات الخفيفة غير المرغوب فيها والقادرة على التطاير من المكونات الأخرى عن طريق حقن برج التعرية ببخار الماء في أسفله. هذه العملية والمسماة بعملية التعرية أي Stripping تقوم في الوقت نفسه بتحسين نقطتي بداية الغليان ونهاية الغليان ودرجة الوميض للمنتج.



الشكل 5.14 مخطط عام للتقطير الجوي للنفط الخام.

المصدر: ENSPM-FI

دور هـذا البخـار أنـه يـنقص مـن الضـغط الجزئـي للمـواد الخفيفـة ويسـمح لهـذه الأخـيرة بإعادة التقطير. المـزيج المتكـون مـن هـذه المـواد الخفيفة وبخار الماء يعود إلى العمود الرئيس علـى شـكل راجـع داخلـي. وبهـذه الطريقـة يكـون السائل المسحوب أكثر ثقـلا وأقـل تطـايرا كلمـا كانت الصينية التي سحب منها هذا السائل أكثـر انخفاضا في البرج.



الشكل 6.14 عملية سحب المنتج الجانبي

للإشـارة يرجـع كـل مـن بخـار المـاء المحقـون والقطفات المعاد تبخيرها إلي البرج الرئيس، فالقطفات تأخذ مجراها وفق درجات غليانها. أما بخـار المـاء فإنـه يتكثـف مـع الغاز وقطفة البنزين ليصب في وعاء الفصل (الرجع) ليفصل فيما بعد عن طريق الترويـق. تمثـل كميـة بخـار المـاء المسـتعملة حوالي 1 إلى 3 % وزنا من كمية الخام المتدفق.

عملية التعرية هذه تؤدي بالضرورة إلى امتصاص الحرارة داخل برج التعرية وبالتالي إلى تبريد المنتجات المعالجة. لـذا فـإن درجات الحرارة تكون في أسفل أبراج التعرية أقل بـ 5 °C إلى 30 °C من درجات الحرارة للروافد الجانبية.

من ناحية أخرى هذه العملية تطبق على كل المنتجـات النفطيـة عـدا قطفـة الكروسـين. هـذا الأخـير كمـا هـو معـروف يستعمل كوقود نفاث لدى الطائرات ومواصفاته من ناحية محتوى الماء شديدة جدا، لذا فـإن عملـة التعريـة تـتم عـن طريـق إعادة الغليان في برج التعرية دون استعمال حقن الماء.

أما بالنسبة للمتبقى الجوي يحقن بخار الماء إما في أسفل البرج الرئيس أو بجانب هذا الأخير عن طريق حقـن بخـار المـاء في مرجل إعادة الغليان.

إن أجهزة التقطير الحديثة بالرغم من تعقيد تركيبها، إلا أن تشغيلها مرن جدا، فهي تعمـل باسـتمرار دون توقـف بفضـل أجهزة المراقبة والتنظيم والتحكم القادرة في كل لحظة على إعادة العوامل المؤثرة في التقطير إلى قيمها المناسبة. وهذه العوامـل هي بالدرجة الأولى، درجة الحرارة والضغط والانسياب ومستوى السائل.

د- مردود المنتجات النفطية وخواصها

يعتمد مردود القطفات البترولية على ما يسمى بنقاط القطع Cut points ممثلة في درجـات الحـرارة الـتي تعـين الحـدود مـا بـين قطفتين متجاورتين. هذه النقاط قد تكون معرضة للتغيير لأسباب عديدة كالطلب الأقصى على منتج ما أو تغيير في المواصفات.

لذا من الضروري معرفة حدود هذا التقسيم بشكل جيد عن طريق المراقبة الدائمة في نوعية وجودة المنتجات المصنوعة بواسطة الخصائص الأساسية المستعملة، منها:

- النقطة النهائية للتقطير القياسي ASTM للبنزين المحصل عليه عند أعلى البرج؛
- النقطة النهائية ودرجة الوميض لقطفة الكيروسين؛

• نقطة التغيم ودرجة الوميض لقطفات الغازأويل؛

• وقد يضاف لزوجة المتبقي الجوي عند الضرورة.

كذلك وكما أشرنا سابقا فإن وحدة التقطير الجوي تعطي منتجات مردوداتها تختلف باختلاف طبيعة النفط المعالج. مثلا النفط الخفيف ذو الكثافة الواطئة يعطي كثيرا ما يسمى بمنتجات التكرير البيضاء أو الخفيفة وهي قطفة البنزين والكيروسين والغازأويل وقليل من المتبقي؛ أما النفط الثقيل ذو الكثافة العالية فإنه بالعكس مردوده من المتبقى عالي.

لذلك ينبغي على وحدة التقطير الجوي أن تتكيف بشكل دائم مع كل النفوط وخاصة بالنسبة للدول التي تتزود بالنفوط من آفاق مختلفة.

هـ- منتجات التقطير المباشر Straight run products (SR)

وتسمى أيضا منتجات التقطير الأولي أو التقطير الجوي، وهي قطارات متعددة تم الحصول عليها عند التقطير الأولي للنفط الخام حسب نطاق الغليان، أي تبعا لسرعة تطايرها. وتتوقف نوعية هذه القطارات ومدى نطاق غليانها على نوع البترول الخام المراد تكريره ومجال استعمال هذه المشتقات أو المنتجات البترولية.

وعلى العموم فإنه لا يمكن استعمال هذه المنتجات كمنتجات تجارية صالحة للاستهلاك كما سبق ذكره إذ هي بوضعها الحالي لا تتطابق ومواصفات متطلبات الاستعمال، وقد تجرى عليها عمليات معالجة لاحقة أو عمليات تقطير ثانوي أو عمليات مزج أو يضاف إليها بعض الإضافات للحصول على المواصفات المطلوبة، وهذه المنتجات هي :

• **الغازات** : وتشمل ما يسمى بغاز الوقود المكون من الميتان والإيتان حيث يستعمل كوقود للاحتراق في أفران المصافي، وأيضا على قطفة البروبان والبيوتان، حيث ترسل إلى وحدات خاصة لتنقيتها وتجزئتها.

• **القطارات الخفيفة**: وهي البنزين بنوعيه الخفيف "الغازولين" والثقيل "النفتا". وقد يذهب منتج البنزين الخفيف إلى وحدات مزج البنزين أو إلى وحدات خاصة لتحسينه كوحدة الأزمرة، أما النفتا الثقيلة فإنها عادة توجه إلى وحدة التهذيب ليتم معالجتها بالعامل المساعد لتتحول إما إلى بنزين محسن عالي الأوكتاني يبعث فيما بعد إلى وحدة المزج لإنتاج بنزين السيارات أو تستعمل كلقيم للحصول على المواد العطرية (البنزول، التلوين والزيلينات).

• **القطارات الوسطى**: وتشمل الكيروسين، زيت الغاز الخفيف والثقيل. أما الكيروسين فيذهب إلى وحدة الهدرجة لتنقيته. أما زيت الغاز بنوعيه فقد يتم تنقيته كذلك في وحدة الهدرجة قبل أن يبعث إلى وحدة المزج ويمكن استعمال هذه المقطرات كمواد أولية في عمليات التكسير لإنتاج مواد خفيفة ثمينة كالبنزين وغيرها.

• **القطارات الثقيلة**: أو بواقي التقطير الجوي، تستعمل كزيت وقود، أو يمكن إعادة تقطيرها في وحدات التقطير الفراغي لإنتاج مقطرات ثقيلة أو زيوت الأساس لإنتاج زيوت التزييت. أما مخلفات التقطير الفراغي تستعمل عادة لإنتاج الإسفلت أو لإنتاج زيوت الأساس الثقيلة برايت ستوك Bright Stock.

2.1.14 الرجع وإعادة الغليان

أ- الرجع Refluxing

عملية إعادة جزء من السائل من أعلى البرج أو من وسطه أومن أسفله تسمى بعملية إرجاع أو ارتداد. والسائل المعاد إلى البرج يسمى بالرجع أو المرتد ويكون على شكل رجع أو (راجع) خارجي أو رجع داخلي كما سنراه لاحقا ويعتبر من العوامل المؤثرة والمباشرة في عملية التقطير،كما ذكر آنفا.

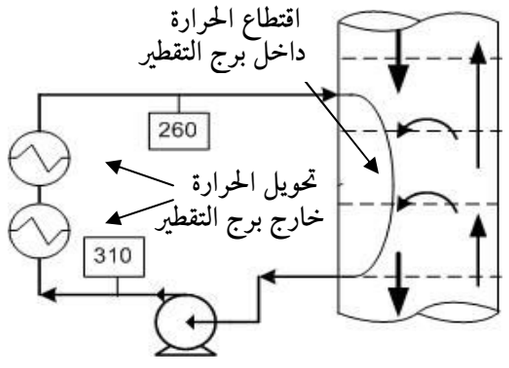
توجد أنواع كثيرة من الرجع نذكر منها :

1- الرجع البارد الحر: وهو السائل الناتج من تكثيف الأبخرة الخارجة من أعلى البرج والقادم من وعاء الفصل (خزان الرجع) الشكل 27.13. وعند وصوله إلى الصينية العليا في العمود يجد درجة حرارة أعلى من درجة تكاثفه، فيمتص كمية حرارة من الأبخرة الصاعدة فيسخن ويتبخر تدريجيا مما يؤدي إلى تكثف المنتجات الثقيلة لتسيل على هيئة ما يسمى بالرجع الداخلي إلى الجزء السفلي من البرج.

ويعتبر من العوامل المهمة في تسيير وتشغيل برج التقطير، فهو الذي ينظم درجة الحرارة في رأس البرج. إذ في الوقت الذي نغير فيه درجة الحرارة في رأس العمود بتغيير كمية الرجع نغير في تركيب الأبخرة الخارجة من العمود (مثلا عندما تنخفض درجة الحرارة بازدياد كمية الرجع نحصل على بنزين أخف).

2- الرجع الحار (الساخن): ينقل جزء من المنتجات في القسم السفلي من البرج إلى ما يسمى بمعيد غليان فيحول هذا الأخير القطفات الخفيفة الموجودة في المتبقى إلى الحالة البخارية، يدخل الكل في حالة مزيج بخار وسائل وهو ما يدعى بالراجع الحار الشكل 28.13.

3- الرجع الدوار الوسطي: وقد يكون أكثر من واحد وهو عبارة عن سائل يسحب جانبيا من مستوى واحد أو أكثر من البرج ليبرد في مبادلات حرارية ثم يعود إلى الأعلى من البرج في مستوى آخر على عدة صينيات بعد أن يتخلى عن جزء من حرارته الشكل 7.14. هذه الأخيرة تستعمل في تسخين النفط الخام أو منتجاته وهو بذلك ينقص من كمية الأبخرة الصاعدة وبالتالي قياسات العمود (الارتفاع والقطر). إلا أن هذا النوع من الراجع له عيب وهو أن الصواني الموجودة على هذا المقطع تعتبر كمبردات مما يؤثر سلبا على عمق انتقاء القطفات المطلوبة وكذلك على جودة القطارات التي يحصل عليها.



الشكل 7.14 الراجع الدوار الوسطي- مثال الغازأويول.

ب- إعادة الغليان Reboiling

كثيرا ما نجد في المخلفات البترولية الموجودة في أسفل البرج أو قاع البرج نتيجة تجزئة غير دقيقة أو لسبب أو لآخر مواد خفيفة، قد تكون ذات أهمية بالنسبة للقطفات الجانبية، وخاصة زيت الغاز. ولتجنب هذه الظاهرة يستخدم ما يسمى بإعادة الغليان. وتتلخص العملية في سحب كمية من السوائل من قاع البرج وتسخن في جهاز خاص يسمى بمعيد غليان إلى درجة عالية بحيث يؤدي ذلك إلى تبخير محتوياتها الخفيفة ثم تعود إلى البرج. وبهذه الطريقة يتم المحافظة على درجة حرارة أكثر أسفل البرج وكذلك السيطرة على نقطة وميض النفط الخام المختزل (أي المتبقي) الشكل 28.13.

3.1.14 نسبة الرجع وعدد الصواني

قلنا سابقا أنه على كل صينية من صواني البرج يتم حدوث التلامس المتكرر بين الطورين البخاري والسائل، ويجري على هذه الصواني هذا التلامس بين الراجع الهابط والأبخرة الصاعدة وتتبادل المركبات المنخفضة والمرتفعة الغليان بينها. والواقع أن التلامس اللازم للوصول إلى حالة الاتزان الحقيقي بين الطورين البخاري والسائل لا يتم إلا على ما يسمى بالصينية النظرية (Theoritical tray). ولا يمكن توفير هذا الشرط عمليا وبالتالي لا يتم الاتزان في هذا النظام. ولذلك تكون نسبة المركب المرتفع الغليان في الأبخرة فوق الصينية ونسبة المركب المنخفض الغليان في السائل على الصينية أعلى من النسبتين في حالة الاتزان المثالي، ولذلك يؤخذ في الاعتبار مفهوم ما يسمى بكفاية الصينية Plate efficiency وهي عبارة عن نسبة عدد الصواني النظرية على عدد الصواني الحقيقية أي :

$$\text{كفاية الصينية} = \frac{\text{عدد الصواني النظرية}}{\text{عدد الصواني الحقيقية}}$$

وللصينية النظرية كفاية تقدر بعدد 1، أما الصينية الحقيقية تكون كفايتها أقل من 1 إذ تبلغ عادة 0.6-0.8. هناك علاقة بين نسبة الرجع وعدد الصواني النظرية اللازمة أو ما يسمى بعدد مراحل الاتزان، لذلك يمكن عن طريق نسبة الرجع تحديد عدد الصواني النظرية في البرج.

وتعرف نسبة الرجع بنسبة كمية المادة الراجعة إلى كمية المادة المقطرة أو بعبارة أخرى النسبة بين عدد الجزيئات المكونة للرجع الداخلي و عدد الجزيئات المكونة للمادة المقطرة. والرجع الداخلي هو عبارة عن عدد الجزيئات المتكثفة بواسطة الرجع الخارجي البارد عند درجة حرارة غليان الخليط.

ويمكن بحساب بسيط إيجاد نسبة الرجع بحيث يجب حساب كمية الرجع أولا عن طريق التوازن الحراري للبرج ثم تحسب نسبة الرجع حسب الصيغة كما جاء في التعريف.

$$\text{نسبة الرجع} = \frac{\text{كمية المادة الراجعة الى البرج}}{\text{كمية المادة المقطرة}}$$

ولإيجاد العلاقة بين نسبة الراجع وعدد الصواني النظرية اللازمة هناك عدة طرق. وفي هذا السياق نذكر طريقة جيليلند Gilliland المعروفة والموضحة في كتاب مكسويل Data Book On Hydrocarbons.

ولذلك عند حساب عدد الصواني الحقيقية يجب أن يكون اختيار نسبة الراجع مؤديا إلى خفض عدد الصواني، وبالتالي إلى خفض كلفة تصنيع البرج. وهذا في الواقع يكون على حساب زيادة في طاقة التسخين والتبريد، والصواني في الحقيقة تمثل استثمارا اقتصاديا. بينما نسبة الرجع هي عبارة عن مصاريف التشغيل، وهذا يعني أن هذين العنصرين يتغير كل واحد منهما على نقيض الآخر، لذلك اختيار نسبة الرجع الأمثل يتطلب دراسة وموازنة دقيقتين.

كما أنه يمكن حساب عدد الصواني النظرية عن طريق ما يسمى بطريقة الصينية بالصينية والتي ترتكز على حساب

اتزان كل مرحلة آخذين في الاعتبار تركيب المادة المقطرة، تركيب المتبقي والتدرج الحراري. هذا النوع من الحساب يبدو طويلا ولكنه يبين لنا توزيع المركبات في الطورين البخاري والسائل.

2.1.14 وحدة إزالة الأملاح ومقاومة التآكل

سبق أن تكلمنا في الباب 11 وبالتفصيل عن عملية إزالة الأملاح من النفط الخام والطرق المستعملة لهذه العملية في حقول النفط قبل التحاقه بالمصافي. غير أن هذه العملية لا تكفي للقيام بمعالجة النفط في المصافي، حث أنه من الممكن أن يتعرض النفط الخام أثناء نقله برا أو بحرا ويشكل خاص عند تفريغه أو شحنه في الموانئ إلى التلوث والملوحة. لذا كل المصافي تتزود عادة بوحدة إزالة الأملاح ويكون موقعها على خط التبادل (أنظر الشكل 5.14).

سنتطرق هذه المرة إلى هذه العملية عند التحاق النفط الخام إلى المصافي وقبل البدء في تجزئته في البرج الجوي، و من جهة أخرى سنربط عملية إزالة الأملاح مع المقاومة ضد التآكل كما هو مبين في الشكل 8.14.

تعتبر عملية إزالة الأملاح في المصافي من العمليات الهامة. فهي التي تحدد مستوى عمل تكرير النفط في المصفى إن كان جيدا أو سيئا.

من ناحية أخرى إزالة الأملاح غير الجيدة تؤدي مباشرة إلى تأثيرات عكسية على سير كل الأجهزة والمعدات التي يعمل بها المصفى بدءا ببرج التقطير الجوي وهي:

- اتساخ المبادلات الحرارية والأفران والمراجل؛
- التآكل عند رأس البرج؛
- تسمم محفزات كل طرائق التحويل (التكسير، الهدرجة، التهذيب،...).
- وأخيرا وليس آخرا إزالة الأملاح غير الجيدة قد تؤدي إلى سحب مجموعة كبيرة من الهيدروكربونات مع المياه الخارجة من خزان إزالة الأملاح، الأمر الذي قد يخلق مشاكل للبيئة قد يصعب حلها فيما بعد.

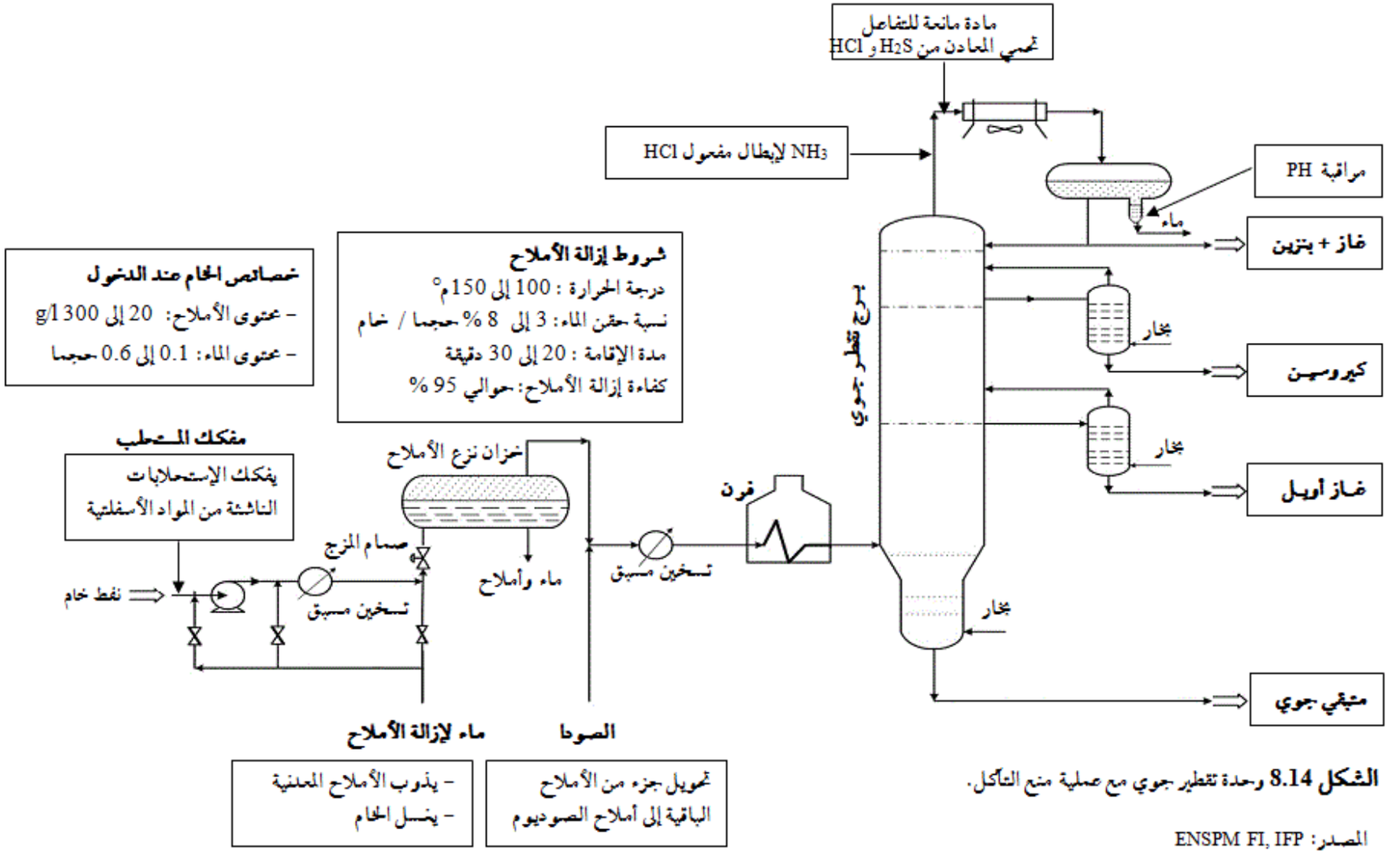
يصل النفط الخام عادة إلى المصافي ومعه قليل الماء (0.1 إلى 0.6 %) حجما وأملاح معدنية مثل كلوريد الكالسيوم وكلوريد المغنزيوم (20 إلى 300 غرام للطن الواحد من النفط الخام) وأيضا الترسبات.

بعض هذه الأملاح تتعرض إلى التحلل (Hydrolysis) بالماء عند درجات الحرارة العالية لتعطي غاز حامض الكلوريك (HCl). هذا الأخير ومع وجود الماء يتحول إلى حامض الكلوريك شديد التآكل للمواد المعدنية.

2.14 التقطير الفراغي أو الخوائي Vaccum distillation

تحتوي بقايا التقطير الجوي والمسماة بنفط خام مختزل على قطفات عالية الغليان، تمثل أحيانا أكثر من 40 % من النفط الخام المكرر، وتشكل في الوقت نفسه مواد ذات أهمية قد تستعمل لتحضير قطفات مخصصة كخامات تحول إلى:

- طرائق (التكسير بالوسائط أو التكسير بالهدرجة) لإعداد منتجات فاتحة كالبنزين والكيروسين وزيوت الغاز.



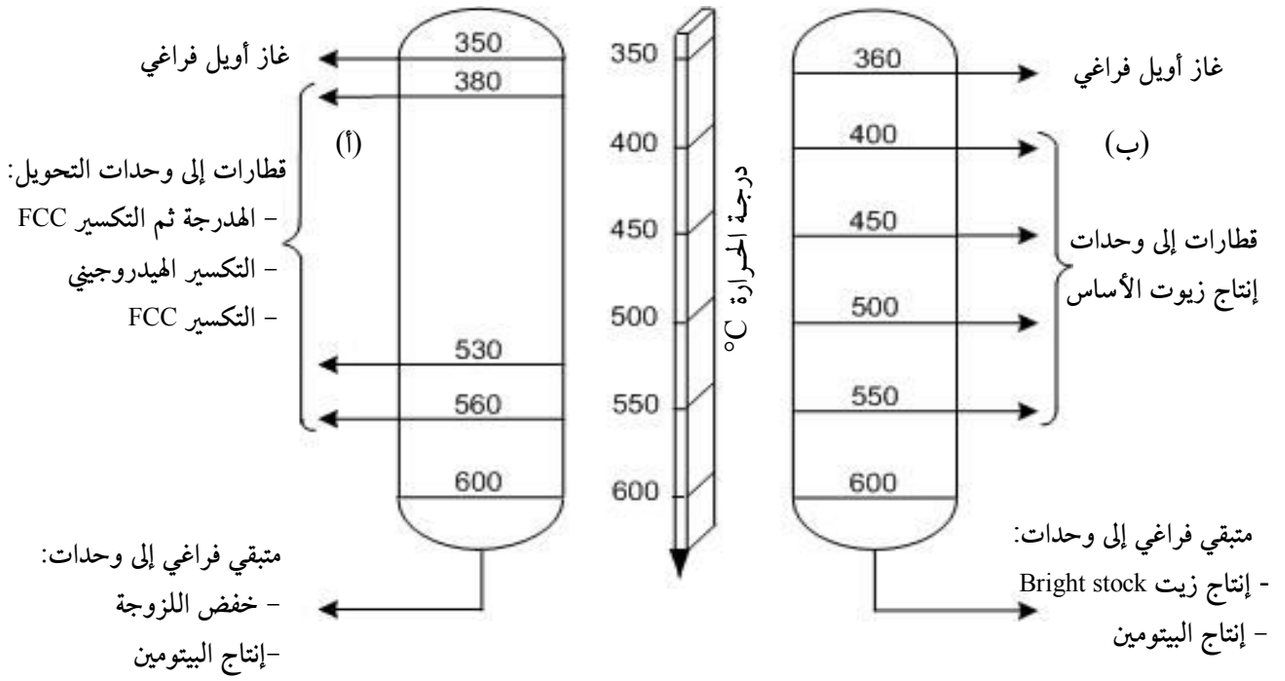
الشكل 8.14 وحدة تقطير جوي مع عملية منع التآكل.

المصدر: ENSPM FI, IFP

• خامات لإنتاج البتومين.

• أو للحصول على زيوت الأساس وهذا وفق طبيعة المتبقي والاستعمالات المرغوب فيها.

الهدفان الأول والثاني يمكن الحصول عليهما وفي آن واحد في وحدة واحدة للتقطير الفراغي. أما بالنسبة للهدف الثالث فإنه يتطلب وحدة خاصة تسمى بوحدة التقطير الفراغي لإنتاج الزيوت.



الشكل 9.14 التقطير الفراغي لمتبقي جوي :

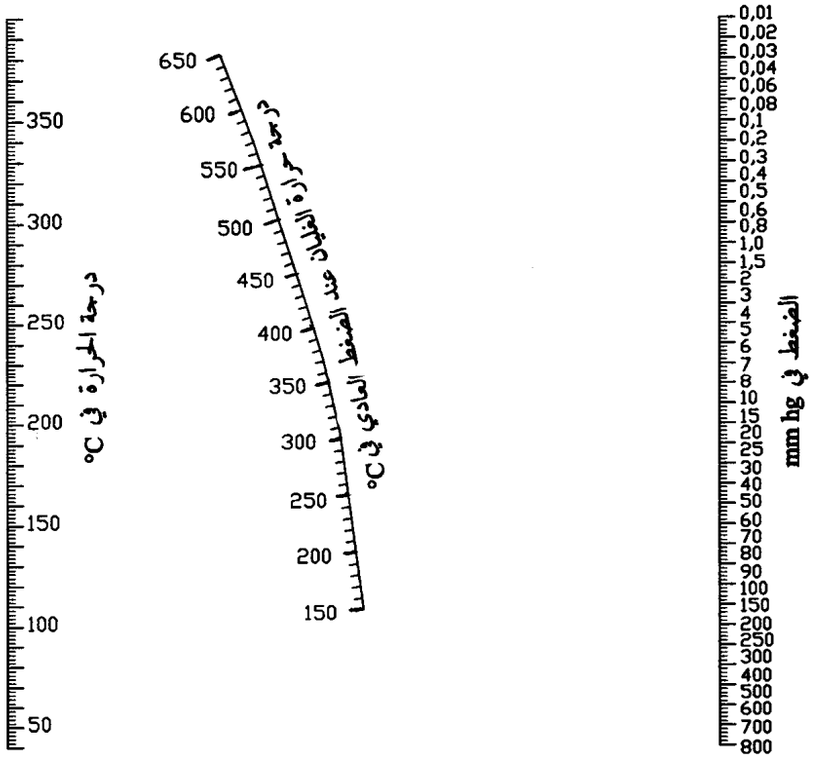
أ- قطارات موجهة لوحدات التحويل وإنتاج البتومين **ب-** قطارات أساس موجهة لإنتاج زيوت التزييت والبيتومين.

يبين الشكل رقم 9.14 حالتين (أ) و (ب) للتقطير الفراغي لمتبقي جوي. وفي كلتا الحالتين تتم التجزئة في برج واحد ذات السحب المتعدد يسمى برج التقطير الفراغي.

غير أن تقطير وتجزئة هذه المواد الثقيلة يتطلب تسخينها إلى درجة حرارة عالية جدا مما قد تسبب في تفكك وتكسير جزيئات المركبات الهيدروكربونية المكونة لهذه المواد، وبالتالي فقدان عناصر ثمينة لإنتاج هذه المواد بالإضافة إلى تشكيل طبقات من الفحم في أنابيب ومعدات الوحدة الإنتاجية نفسها.

ولتفادي هذه المشاكل وتجنبا للإتلاف الحراري وتفكك هذه المركبات عند درجات حرارية عالية تتم عملية التقطير تحت ضغط منخفض جدا أقل من الضغط الجوي العادي في أبراج خاصة وهو ما يسمى بالتقطير تحت الفراغ (أو الفراغي) ذات السحب المتعدد. وكما ذكرنا سابقا يبدأ السائل في الغليان عندما تساوي ضغط أبخرته الضغط الخارجي. ولكن كلما انخفض الضغط في المنظومة كلما انخفضت درجات غليان المركبات الهيدروكربونية، فمثلا درجة غليان قطفات البترول الزيتية التي تزيد عن 500 °C تحت الضغط العادي تنخفض أكثر من 100 °C عندما يكون الفراغ مساويا 700 mm Hg. وليس هذا بالضرورة أن يتناسب انخفاض درجة الغليان طرديا مع الفراغ في المنظومة، إذ لا يوجد تأثير ملحوظ على تغير درجة الغليان في حالة انخفاض قليل للضغط، أما في حالة الفراغ العميق فيكون هذا التغير ملموسا جدا.

وانطلاقا من هذا فإن عملية الفراغ لا تسمح بتجاوز درجات الحرارة 400 °C – 430 °C التي تعتبر الحد النهائي لثبات واستقرار الهيدروكربونات. الشكل 10.14 يبين العلاقة بين درجات الحرارة عند الفراغ العميق ودرجات الحرارة عند الضغط الجوي.



الشكل 10.14 مخطط لتحويل درجات حرارة الغليان تحت الضغط الفراغي إلى درجات حرارة الغليان العادية تحت الضغط الجوي.

ولإحداث هذا الفراغ أو التخلخل المطلوب، يستخدم عادة ما يسمى بمخلخلات البخار أو قاذفات بخارية محمية بأجهزة وقائية تسمى بالمكثفات البارومترية.

1.2.14 أنواع القطير الفراغي

وكان استخدام بخار الماء أو عدمه الذي من مهامه الأساسية تخفيض الضغط البخاري للهيدروكربونات كما سنتطرق إليه فيما بعد، توجد عدة تكنولوجيات في الثقطير الفراغي تم تطبيقها وهي مصنفة كالأتي:

• تقطير فراغي "جاف" حيث لا يستعمل فيه بخار الماء بتاتا والضغط منخفض جدا حوالي 10 إلى 15 mm Hg . وللحصول على هذا الضغط يستخدم ما يسمى بقاذف الضغط المعزز Booster ejector يوضع قبل المكثف.

• تقطير فراغي"رطب" وهو التقطير الفراغي الذي يستعمل فيه حقن بخار الماء في التغذية عند دخولها في الفرن وفي منطقة التعرية عند قاع البرج. وفي هذه الحالة يكون الضغط عند رأس البرج حوالي 40 إلى 60 mm Hg .

• تقطير فراغي "نصف رطب" إذ يستعمل فيه بخار الماء في أسفل البرج فقط. في هذه الحالة يوضع قاذف الضغط المعزز Booster ejector قبل المكثف الأول مما يسمح بتصعيد الضغط في البرج إلى قيمة كافية تجعل التكثيف ممكنا. للإشارة يوجد هذا النوع من التقطير في وحدات إنتاج البيتومينات.

بعض التعابير خاصة بالتقطير الفراغي (80)

- **غازأويل الفراغي الخفيف** LVGO (light vacuum gasoil)
- **غازأويل الفراغي الوسطي أو قطارة فراغية وسطية** MVGO (medium vacuum gasoil)
- **غازأويل الفراغي الثقيل أو قطارة فراغية ثقيلة** HVGO (heavy vacuum gas oil)
- **مواد غير قابلة للتكثيف** Non condensables وهي مركبات لا تتكثف في منظومة التفريغ وتتكون من:
- الهواء الداخل عن طريق التسربات؛
- مواد غير قابلة للتكثيف ذائبة في التغذية، وقد تتكون عندما تتحول التغذية من التخزين إلي الفرن.
- هيدروكربونات خفيفة قد تنتج عن طريق تكسير مواد في الفرن.
- زيت مقتطع و فرط التبخير Slop cut & overflash .

يقصد بهذين التعبيرين الراجع الدوار النازل من الصينية الأولى الواقعة فوق منطقة التغذية أنظر الشكل 11.14. ويقال Slops أو Slop oil أى زيوت ملوثة تجمع وتعاد إلى الخام لتكرر مجددا

- **فرط التبخير** Overflash هو عبارة عن جزء من التغذية إما يرسل إلى الجزء السفلي من البرج فوق صواني النزع (التعرية) إذا كان التقطير الفراغي من النوع الرطب أو يعود إلى الفرن ويمثل من 3 إلى 5 % من التغذية.

- **الزيت المقتطع** Slop cut فهو الجزء من التغذية المبعوث إلى منطقة الغسيل الواقعة مباشرة فوق منطقة التغذية وذلك لغسل الحشو الموجود في هذه المنقطة. غير أن هذا الحل بدء في الابتعاد عنه نظرا لما يخلق من أوساخ في هذه المنطقة.

- **زيت متعادل خفيف أو (زيت متعادل للمغازل)** بلزوجة حوالي 65 SSU أو ما يعادلها 12 cSt

Light Neutral Oil or (Neutral Spindle Oil)

- **زيت متعادل متوسط** بلزوجة حوالي 150 SSU أو ما يعادلها 32 cSt

Medium Neutral Oil or (Neutral Middle Viscous Oil)

- **زيت متعادل متوسط** بلزوجة حوالي 300 SSU أو ما يعادلها 73 cSt

Medium Neutral Oil or (Neutral Middle Viscous Oil)

- **زيت متعادل ثقيل** بلزوجة حوالي 500 SSU أو ما يعادلها 110 cSt

Heavy Neutral Oil or (Neutral Viscous Oil)

وأخيرا منتج ثقيل يستخرج من أسفل البرج الفراغي ويسمى المتبقي الفراغي يعطي أيضا ما يسمى بـ:

- **زيت ناصع أو صاف (عالي اللزوجة) أو البرايت ستوك** Bright stock

2.2.14 الرسم التخطيطي لوحدة تقطير فراغي لإنتاج قطفات مقطرة

يبين الشكل 11.14 الرسم التخطيطي لحالة تشغيل وحدة التقطير الفراغي لبقايا التقطير الجوي والتي توضع مكملة لوحدة التقطير الجوي الهدف منها إنتاج قطفات مقطرة:

• **زيت الغاز الفراغي** LVGO موجه مباشرة إلى منظومة زيت الغاز الجوي لتصنيع زيوت الغاز التجارية.

• **قطارة أو زيت الغاز الفراغي المتوسط** MVGO التي تمثل مادة للتغذية تبعث إلى وحدات التحويل(المعالجة بالهدرجة، التكسير بالعامل المحفز، التكسير بالهدرجة).

• **قطارة أو زيت الغاز الفراغي الثقيل** HVGO تبعث إلى وحدات التحويل السالفة الذكر كمادة للتغذية أو تستعمل كزيت وقود أساس (الفيول أويل).

• **متبقي أو متخلف فراغي** يستعمل لإنتاج البيتومينات أو يبعث إلى وحدة إزالة الأسفلت أو وحدة تخفيف اللزوجة.

يدفع متبقي التقطير الجوي عبر مجموعة من مبادلات حرارية إلى الفرن الخاص بهذه الوحدة لتصل درجة حرارته حوالي 400 °C، ثم يدخل في مكان قريب من قاعدة البرج حيث تتم فيه عملية التبخر الجزئي الضروري للفصل والتجزئة.

الأبخرة الناتجة عن التبخر الجزئي للمادة الأولية هي في الحقيقة عبارة عن مجموع الروافد المسحوبة من البرج كما هو الحال بالنسبة لبرج التقطير الجوي. درجة التبخر هذا جاء نتيجة إمداد حراري الحاصل من الفرن الفراغي والتمدد الهام الذي خضع له المتبقي الفراغي نتيجة وجود الضغط المنخفض الذي يسود في البرج الفراغي.

تمثل القطفة الخارجة من أعلى البرج زيت الغاز الفراغي أو الثقيل أو ما يسمى بزيت الديزل، أما بقية القطفات الجانبية فهي مقطرات يمكن استعمالها كتغذية في وحدات التحويل كما سبق الذكر. ويسحب المتبقي في أسفل البرج والمسمى ببقايا التقطير الفراغي أو المازوت الثقيل لإنتاج البيتومين.

للحصول على أكبر كمية ممكنة من القطفة يجب العمل عند أعلى درجة حرارة وضغط قليل جدا. كذلك لا ننسى أن حقن بخار الماء في التغذية يعتبر من العوامل المؤثرة في زيادة تبخر المتبقي.

3.2.14 الرسم التخطيطي لوحدة تقطير فراغي لإنتاج زيوت التزييت الأساس

ويبين الشكل 12.14 مخططا نموذجيا للحالة الثانية لعملية تشغيل وحدة التقطير الفراغي لبقايا التقطير الجوي لإنتاج زيوت التزييت الأساس الخفيفة والمتوسطة والثقيلة حسب لزوجتها. أما متبقى التقطير الفراغي يمكن تحويله كمادة خام إلى وحدة إزالة الأسفلت لإنتاج ما يسمى بالبرايت ستوك أي زيت التزييت الثقيل الأساس و إنتاج بيتومينات مختلفة بعد معالجة الإسفلت المزال في أجهزة إضافية خاصة.

1.3.2.14 منظومة الفراغ

يوضح الشكل 11.14 طريقة عمل منظومة الفراغ وكما نرى فإن جزءا من زيت الغاز المسحوب من أعلى البرج الذي يمثل الراجع البارد المار في الجزء العلوي من البرج يلعب دور المكثف الحقيقي حيث يتم عن طريقه تكثيف زيت الغاز. وتتشكل كميات قليلة من الأبخرة الصاعدة في أعلى البرج من زيت الغاز الخفيف الحاوي على (حوالي % 1 من مادة التغذية) بالإضافة إلى بعض العناصر الخفيفة المتشكلة نتيجة إتلاف حراري عند مرور مادة التغذية عبر فرن الوحدة وكذلك الهواء.

تجمع هذه الأبخرة أولا في وعاء الفصل، بعضها يتكثف جزئيا في مكثفات لنحصل على زيت غاز خفيف والبعض الآخر يتم طرده إلى المكثف البارومتري الذي يوضع بجانب البرج في الأعلى حيث يرش هذا المكثف بوابل من مطر بارد رقيق

لإتمام عملية التبريد والتكثيف لأبخرة الماء والغازات غير المكثفة، بينما يقوم القاذف البخاري عن طريق بخار الماء بامتصاص الأبخرة غير المكثفة لطردها في المكثف البارومتري التالي. وهنا وعلى هذا المستوى يظهر الضغط الأكثر انخفاضا.

أما ماء التبريد والأبخرة المكثفة في المكثفات البارومترية فإنها تصب في بئر مائي خلال أنبوب عمودي لا يقل طوله على 10 أمتار(أي 10.34 cm = 1atm وهو طول أنبوب مائي) ليغمر جزؤه السفلي في هذه البئر الموصولة بحوض المياه القذرة. وإذا كان اختيار ارتفاع عمود الماء لا يقل عن عشرة أمتار فهذا لضمان التغلب على الضغط الجوي وبالتالي الحصول على فراغ عميق.

وللحصول على فراغ عميق تستخدم القاذفات الثلاثية المرحلة. ويبلغ التخلخل في الجزء العلوي من البرج حوالي 60 mbar، بينما في منطقة دخول مادة التغذية يكون الضغط الفراغي حوالي 90 mbar نظرا لفقد الضغط. بعض وحدات التقطير الفراغي حاليا تشتغل بضغط فراغي منخفض جدا يصل أحيانا إلى 10 mbar.

تحدد قيمة هذا الضغط حسب درجة حرارة ماء الرش، لذلك يكون الضغط الأدنى في أعلى البرج حسب الصيغة التالية:

$$P = \pi_{H_2O} + P_{Pincon} + P_{Pair}$$

حيث : π_{H_2O} – الضغط البخاري للماء.

P_{Pincon} – الضغط الجزئي للغازات اللاتكاثفية.

P_{pair} – الضغط الجزئي للهواء.

والمكثف البارومتري هو عبارة عن اسطوانة موضوعة أفقيا مزودة بصواني مثقبة لرش الماء بأنبوبة بارومترية ينغمر جزؤها السفلي في بئر مائي يعمل على مانع تسرب هيدرولي. وتدخل الأبخرة الخارجة من البرج تحت الصواني أما ماء التبريد فيدخل فوقها.

ويوضح الشكل 11.14 تركيب وطريقة عمل القاذف البخاري حيث يمر بخار الماء خلال منفث القاذف بسرعة كبيرة فتشفط الأبخرة والغازات غير المكثفة الخارجة من المكثف البارومتري ويخرج مخلوط الأبخرة من الأسفل ليلتحق بالمكثف البارومتري التالي.

وكلما كان الضغط الفراغي منخفضا كلما زاد انخفاض في درجات الغليان الأولية للنفط الخام المختزل أى المتخلف الجوي والمشتقات الجانبية وبالتالي زيادة في لزوجة بعض المشتقات.

ولأبراج التقطير الفراغي نفس تركيب الأبراج الموجودة في الوحدات الجوية إلا أنها تتمتع ببعض المميزات منها شغلها حيزا أكبر مما تشتغله أبراج التقطير الجوية وذلك لقلة حجم الأبخرة المارة، ويتميز الجزء السفلي(النزع) من البرج بقطر صغير مما يساعد على تقصير مدة تواجد المتبقي في البرج لتلافي تحلله تحت تأثير درجات الحرارة المرتفعة.

2.3.2.14 بعض الخصائص تتميز بها أبراج التقطير الفراغي

تشمل أبراج التقطير الفراغي عادة بداخلها على ما يسمى بمناطق التجزئة Fractionating zone كما نراه في كل من الشكلين 11.14 و 12.14. وقد لا تشمل في حالات خاصة وهذا عندما لا يفرض على كل من نقطة انتهاء الغليان ونقطة بدء الغليان درجات حرارة معينة.

غير أنه يوجد ما يسمى بمناطق الغسل Water zone واحدة أو اثنتان مغذية بالمرجعات الداخلية عند الصواني للقطارات المسحوبة جانبيا مثل قطارات MVGO و HVGO وأحيانا بإعادة التدوير الجزئي لفرط التبخير والزيت المقطوع Overflash و Slop cut.

ويتم التلامس بين السائل والبخار عن طريق أفرشة محشوة بحلقات أو شبكات حديدية في مناطق تدعى مناطق حرارية تقع فوق كل من القطارات المسحوبة جانبيا MVGO و HVGO، مما يسمح ببقاء الضغط المنخفض على كل البرج. ومن جهة أخرى استعمال الفرش المعدنية يهدف إلى منع سحب قطرات السائل الثقيل الذي قد يتواجد مع جريان الأبخرة الصاعدة .

يتم حقن بخار الماء عند قاع البرج أو مباشرة مع التغذية عبر الفرن للمساعدة على تبخير المود الخفيفة الموجودة في مخلفات التقطير الفراغي. كذلك تدوير جزء من بقايا التقطير الفراغي البارد يسمح بخفض درجة الحرارة في أسفل البرج ومنع الإتلاف الحراري للمواد الموجودة.

3.14 تقطير البنزينات وفصل الغازات Gasoline distillation & gas separation

تهدف وحدة تقطير البنزينات وفصل الغازات إلى تجزئة قطفة الغازات و البنزين الإجمالي (النفطا الإجمالية) الآتية عند أعلى برج التقطير الجوي للحصول على مركبات عديدة وهي:

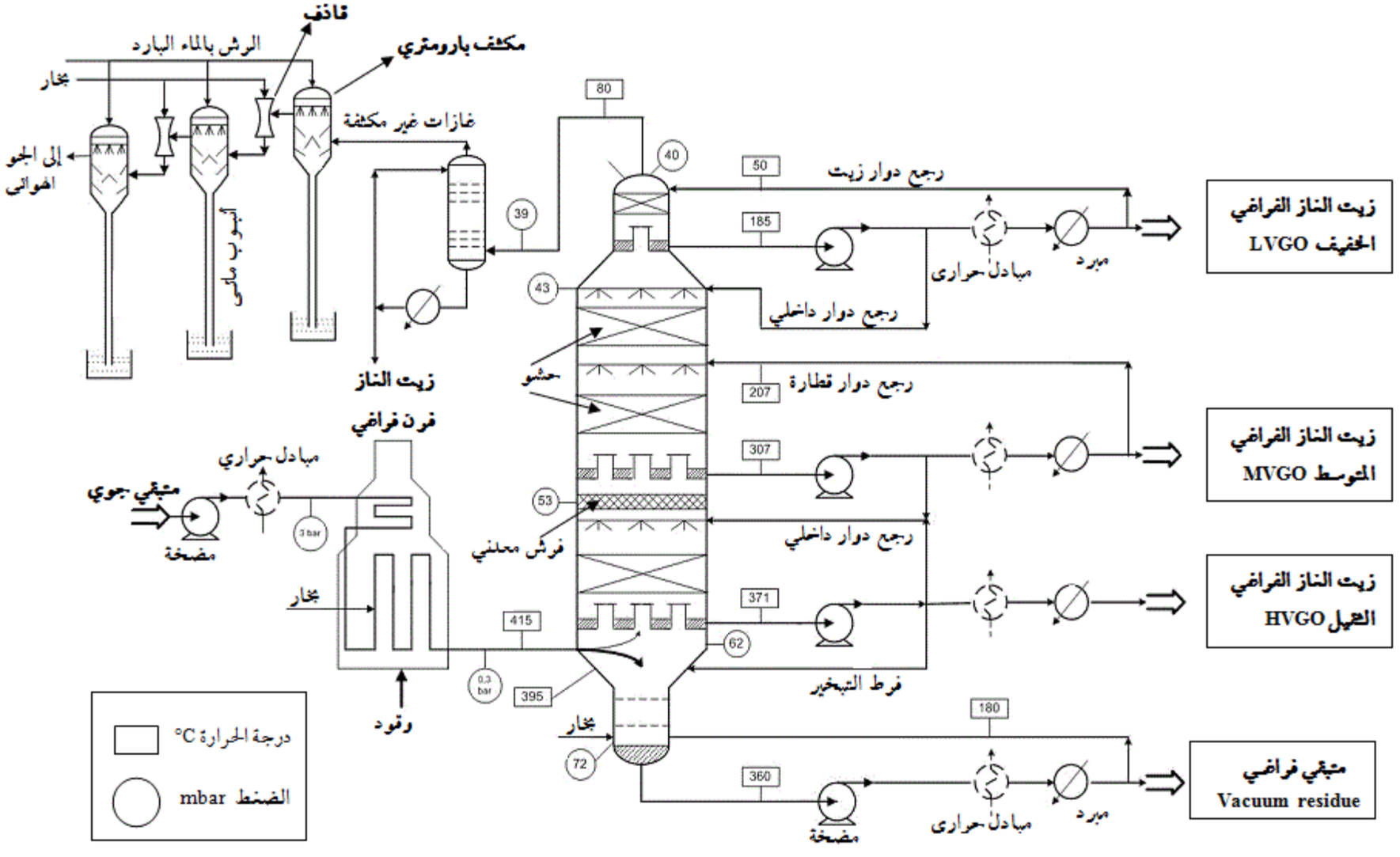
- غاز الوقود أي غاز للإحتراق ويشمل C_1 و C_2 ؛
- غاز البترول المسال: البروبان C_3 و البوتان C_4 – وقود للسيارات أو للاحتراق؛
- بنزين خفيف C_5 - C_6 لخلطه مع بنزينات أخرى أو كمادة لعملية الأزمرة؛
- بنزين ثقيل $C_7 – C_{10/11}$ إلى وحدة الإصلاح المحفز.

تعمل هذه الوحدة مبدئيا على تجزئة الغازات القادمة من وحدة التقطير الجوي والتي تمثل نسبة قليلة من الغازات ، ولكن في غالب الأحيان تعالج هذه الوحدة أيضا الغازات الآتية من بقية وحدات التحويل كالتكسير الهيدروجيني و الإصلاح المحفز وغيرهم. يجب القول في هذا الصدد أن وحدات التحويل هذه غالبا ما تشمل على وحدات خاصة بها لتجزئة الغازات وتثبيت البنزين.

1.3.14 الرسم التخطيطي لوحدة تقطير البنزينات وفصل الغازات

تتكون هذه الوحدة، الشكل 13.14، من عدة أبراج تقطير عادية تتابعية تعمل بضغوط مختلفة بحيث كل برج تقطير يعطي في النهاية منتجين اثنين. وتكون عادة مسبوقة بوحدة الهدرجة لإزالة المركبات الكبريتية التي قد يشمل عليها البنزين الإجمالي وقطفة الغازات لتحويلها إلى كبريتيد الهيروجين H_2S والذي يتم إزالته مع الغاز الحامضي.

وكما سبق ذكره فإن هذه الضغوط يتم اختيارها بحيث كل التكاثفات يمكن تحقيقها بواسطة مكثفات هوائية أو عن طريق ماء التبريد.



الشكل 11.14 مخطط عام لتقطير فراغي لمتبقي جوي لإنتاج قطفات مقطرة.

المصدر: ENSPM-FI

2.3.14 برج تثبيت البنزين أو مزيل البيوتان

أول فصل أو تجزئة تقوم به هذه الوحدة هو ما يسمى بتثبيت البنزين أو إزالة البوتان في برج خاص يسمى برج تثبيت البنزين أو مزيل البوتان. في هذا البرج يتم فصل قطفة الغاز المكونة من غاز البوتان وكل الغازات الخفيفة الموجودة الأقل منه عند رأس البرج عن قطفة تسحب عند قاع البرج تسمى بالبنزين الإجمالي المثبت.

عادة تكون هذه الوحدة مسبوقة بوحدة إزالة الكبريت بالعامل المساعد أو ما يسمى بالمعالجة الهيدروجينية التي تحول الكبريت الموجود في قطفة غاز – بنزين الآتية من التقطير الجوي إلى كبرتيد الهيدروجين المتطاير H_2S والذي يزول مع غاز الوقود.

تعتبر عملية تثبيت البنزين الابتدائي من عمليات التقطير الثانوية الهامة إلا أنها تختلف عن عمليات التقطير السابقة بأنها تعمل تحت ضغط مرتفع يتراوح بين 10 و 15 bar مما يجعل درجة الحرارة تكون بحدود 70 °C عند رأس الرج و 200 °C في أغلب الأحيان عند قاع البرج.

الغرض من هذه العملية هو المحافظة على مواصفة الضغط البخاري للبنزين التجاري الموافق للمواصفات العالمية والذي يجب أن يكون 650 g/cm^2 صيفا و 800 g/cm^2 شتاءا من ناحية، وطرد المركبات المنخفضة درجة الغليان التي تميل إلى التبخر عند التخزين من ناحية أخرى، وبهذه الطريقة يبقى البنزين ثابتا لمدة طويلة عند التخزين.

مادة التغذية في هذه العملية هي البنزين الابتدائي المنتج أساسا من وحدة تقطير جوية للنفط الخام وقد يضاف كما سبق ذكره ما يتم تجميعه من مكثفات في وحدات استرجاع الغازات السائلة أو البنزين الآتي من وحدات عمليات التحويل كعمليات التكسير والإصلاح والألكلة والبلمرة ... الخ، وقد أشرنا آنفا أن هذه الوحدات عادة ما تكون متبوعة مباشرة بوحدة تثبيت للبنزين.

أما البنزين المثبت بضغط بخاري ملائم فإنه يخرج من قاع برج فصل البوتان ليوجه إلى برج تجزئة البنزين أوما يسمى بالمجزئ Splitter للحصول على بنزين خفيف قد يرسل إلى برج إزالة إيزوبنتان وبنزين ثقيل يبعث إلى وحدة الإصلاح الوساطي.

ويجري التحكم في برج تجزئة البنزين بواسطة تغيير درجة الحرارة في أسفل البرج، فإذا رفعنا هذه الدرجة الحرارية فإن غازات أكثر سوف تطرد من الغازولين، في هذه الحالة ينخفض الضغط البخاري للبنزين المثبت، لذلك تقتصر أغراض عملية تثبيت البنزين على تخليص هذا الأخير من الغازات الخفيفة جدا إلى حد معين.

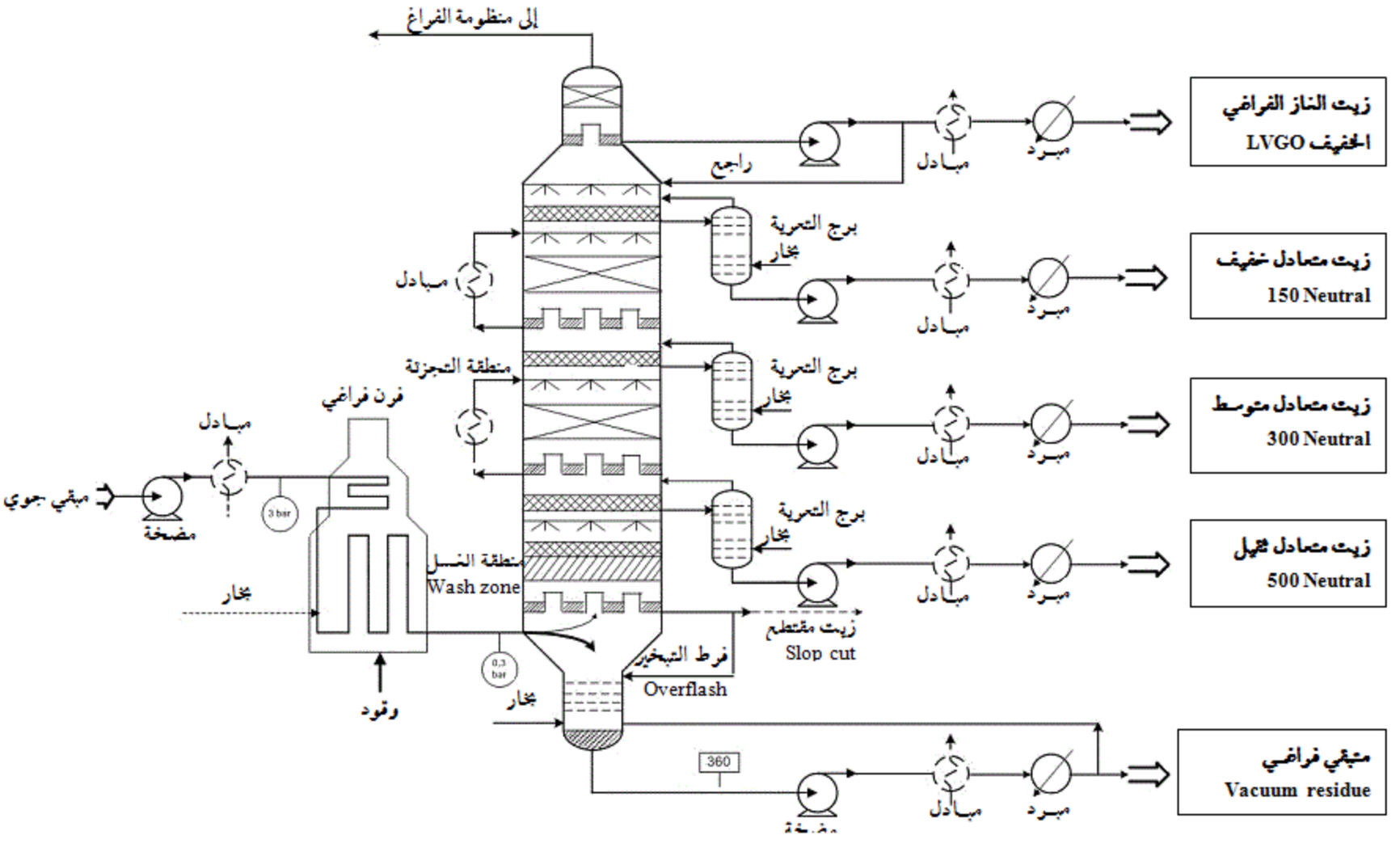
يعمل برج تجزئة البنزين بضغط أكثر بقليل أي حوالي 1.5 bar.

3.3.14 وحدة فصل الغازات (Gaz Plant)

هذه الوحدة المكونة من برج إزالة الإيثان وبرج إزالة البروبان تستقبل قطفة الغازات القادمة من أعلى برج التثبيت.

في برج إزالة الإيثان يتم فصل قطفة الغازات إلى قطفة غاز الوقود المكون من الإيثان والميثان $(C_1 - C_2)$.

تكثيف الرجع الآتي من هذا البرج يتطلب العمل فيه بضغط عالي نسبيا حوالي 20 إلى 30 bar.



الشكل 12.14 تقطير فراغي لمتبقي جوي لإنتاج زيوت الأساس.

المصدر: ENSPM-FI

أما خليط البروبان والبوتان $(C_3 - C_4)$ المسترجع من أسفل البرج فإنه يجزء في برج إزالة البروبان أو ما يسمى بمزيل البروبان حيث يسمح بالحصول عند رأس البرج بقطفة البروبان وعند قاع البرج قطفة البوتان. هذا البرج يعمل عادة بضغط حوالي 17 bar.

لوحدة تقطير البنزينات وفصل الغازات ملاحظتان.

1- هناك فقد معتبر من غاز البروبان في شبكة غاز الوقود نتيجة صعوبة تكثيف الأبخرة المتطايرة عند أعلى برج مزيل الإيثان.

2- وجود كبريتيد الهيدروجينH_2S في قطفة الغازت عند أعلى برج مزيل البوتان يتطلب معالجة هذه الغازات بإزالة المركب الكبريتي عن طريق غسلها بالأمينات.

4.3.14 وحدة تجزئة قطفة البنزين

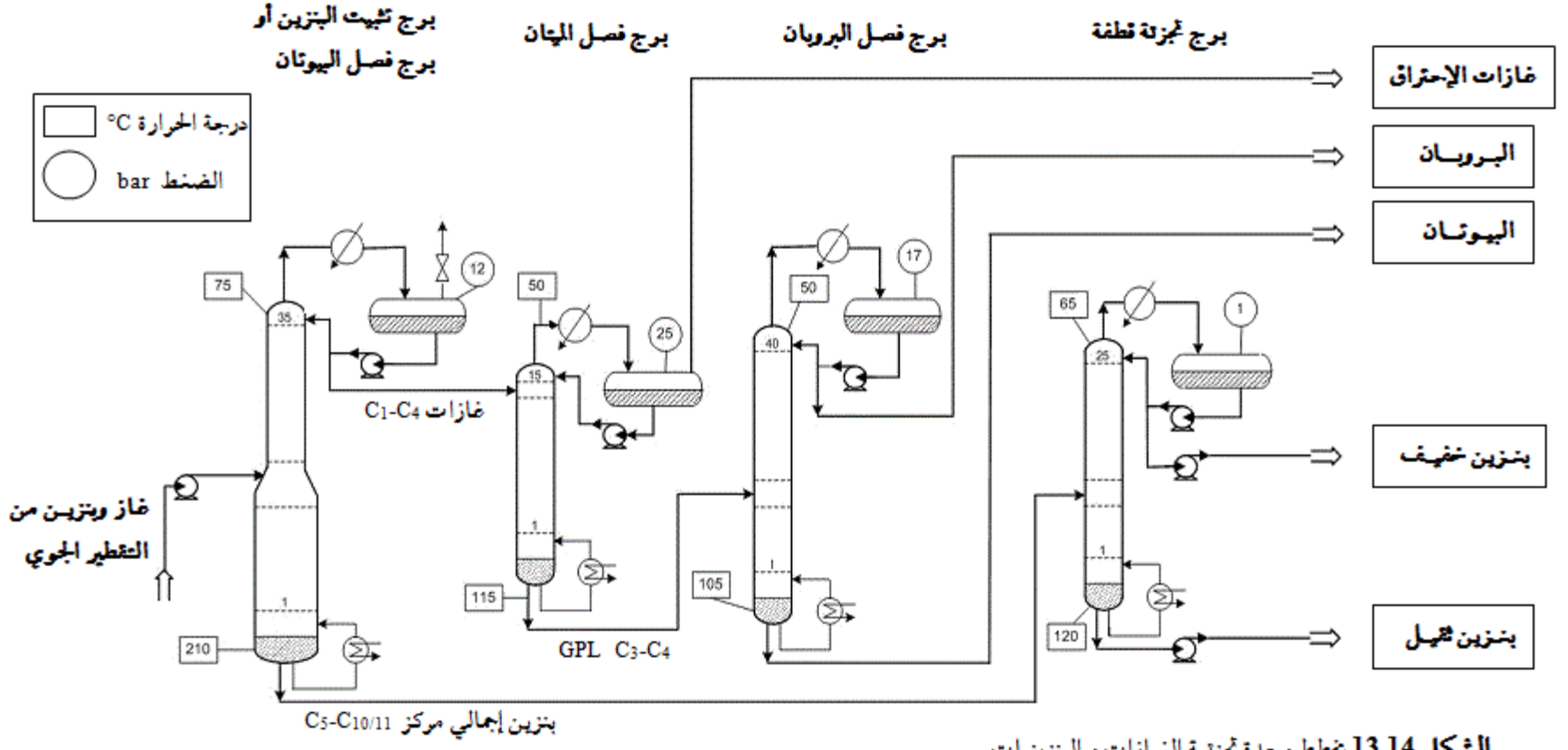
تتولى هذه الوحدة بتجزئة البنزين المثبت المحصل عليه من أسفل برج التثبيت إلى بنزين خفيف عند رأس البرج حيث توجه إلى وحدة الأزمرة وبنزين ثقيل عند أسفله والموجه إلى وحدة التهذيب المحفز.

تجدر الإشارة هنا أن هذه الوحدة تعمل بضغط عال قليلا من الضغط الجوي أي حوالي 1.5 bar.

1.4.3.14 نوعية المنتجات المحصلة

مراقبة نوعية المنتجات تخضع إلى اختبارات قياسية شديدة التالية حتى تكون مطابقة للمواصفات العالمية المطلوبة، وهي:

- الضغط البخاري والتطايرية بالنسبة للغازات البترولية المسالة؛
- القطير القياسي لوقود البنزين.



الشكل 13.14 مخطط وحدة تجزئة النازات و البنزينات.

المصدر: ENSPM-FI

الفصل الخامس عشر

مصافي التكرير

التطور التاريخي لعملية التكرير

منذ أن اكتشف النفط، والمهتمون بتصنيعه ما فتئوا يبذلون قصارى جهودهم في البحث للوصول إلى الإستغلال الأمثل والعقلاني للقطفات والمركبات المختلفة التي يحويها النفط، الأمر الذي أدى بصفة مباشرة إلى تطوير مختلف الطرائق وإنشاء أنواع مختلفة من مصافي التكرير. وقد كانت مصافي التكرير في بداية القرن الماضي وحتى نهاية الحرب العالمية الثانية مركزة في مناطق قريبة من مواقع إنتاج النفط الخام. وكانت منتجاتها قليلة موجهة لتغطية احتياجات الطلب المحلي أو لتصديرها إلى أسواق الاستهلاك الرئيسية القريبة. وكانت تمتاز هذه المصافي ببساطة تصميمها تشتمل على الوحدات الرئيسية نظرا لقلة وجود وسائل النقل آنذاك وإنشاء محركات قوية تتحمل جميع منتجات أنواع الزيوت وبتكنولوجيا غير معقدة.

وفي أواخر الستينات، ونظرا للطلب الهائل على المنتجات الفاتحة أوما تسمى بالمنتجات البيضاء من بنزين وزيت الغاز على حساب المنتجات الثقيلة كزيوت الوقود مع كثرة وسائل النقل، فقد خضعت عملية التكرير إلى تحويلات جذرية هامة تميزت بإدخال تحسينات عميقة في نوعية الوقود كرفع العدد الأوكتاني لوقود البنزين، والعدد السيتاني لوقود زيت الغاز أى الديزل، وقد شكل هذا التحول فرصة لرجال المصافي نحو إنشاء مصانع للتكرير كبيرة ومعقدة ذات إجراءات جديدة.

إلا أن التطور السريع في التكنولوجيا والزيادة في العدد الهائل في وسائل النقل لم يتم دون حدوث مشاكل تلوث البيئة الذي أصبح الشغل الشاغل للدول وخاصة الدول الصناعية الكبرى ذات الاستهلاك الواسع للوقود، إذ بادرت هذه الدول بسن قرارات ولوئح متشددة تخص البيئة نتجت عنها محدودية استخدام المواد ذات الصلة المباشرة بتلوث البيئة أو حتى إبعادها كلية من منتجات الوقود النهائية.

وانطلاقا من هذا، فقد بدأ الإتجاه في نهاية الثمانينات نحو إقامة مصافي تأخذ بعين الإعتبار بجدية هذه اللوائح والقوانين بإنشاء وحدات جديدة وطرائق وتكنولوجيا تتكيف مع هذه المتطلبات.

1.15 الاعتبارات الأساسية لتحديد مخططات مصافي التكرير

مصافي التكرير عبارة عن مجمعات صناعية متكاملة تشتمل على العديد من وحدات التكرير الرئيسية والثانوية مع ما تحتاجه هذه الوحدات من مرافق وأجهزة لمساعدتها في إنجاز عملياتها في أحسن الظروف. وتختلف هذه المصافي من حيث أحجامها حسب طبيعة النفط الخام والإجراءات التي تتم بواسطتها عمليات التكرير والمنتجات التي تقدمها كما ونوعا.

يتوقف تحديد أنماط مخططات مصافي التكرير على دراسة العوامل التالية نذكرها باختصار وهي :

1- تحديد أنماط ومواصفات المنتجات.

2 - تحديد الأسواق المنتظر تصريف هذه المنتجات سواء كانت هذه الأسواق محلية أي للإستهلاك المحلي أم كانت أسواق تصدير.

3- تحديد أحجام وأنماط المواد الأولية الناتجة عن صناعة التكرير التي ستستخدم مستقبلا في الصناعات البتروكيميائية.

4- الإلتزام الضروري باللوائح الخاصة بمنع تلوث البيئة، وقد أخذت حيزا كبيرا إن لم نقل الأكبر في الرسم التخطيطي

لمصافي التكرير.

5- طبيعة ونوعية النفوط الخام.

6- ضرورة دراسة الجانب الإقتصادي ومعرفة حجم الإستثمارات المطلوبة لإنشاء هذه المصافي.

2.15 أنواع المصافي

يمكن تصنيف مصافي التكرير وفقا لأسس كثيرة، إما على أساس قرب موقعها من مصادر الزيت الخام حتى تضمن تموينها بهذا الأخير نوعا وكما، أو قربها من أسواق الاستهلاك الرئيسية لتصريف منتجاتها بصفة مستمرة، أو على أساس طبيعة العمليات التي تجرى داخلها والمنتجات النهائية. إلا أننا نعتقد أن ما يهمنا في هذا المجال هو التصنيف الأخير. فقد تتغير الأسواق من حين لآخر وقد تتغير مصادر النفط الخام من جهة إلى أخرى إلا أن المصفاة لا يمكن تغييره ولا يمكن أن يتوقف بل يجب عليه أن يعمل في كل الأحوال ومهما كانت الظروف.

وانطلاقا من هذا يمكن تحديد أنواع المصافي وفقا لطبيعة عملياتها ونوعية منتجاتها كالتالي:

1- مصافي التكرير البسيطة Simple Refineries

هي بسيطة في تصميمها، تقتصر على إنتاج أنواع الوقود المختلفة بالدرجة الأولى بدءا بالغاز السائل ثم البنزين بأنواعه المختلفة: الكيروسين، وقود الديزل بنوعيه الخفيف والثقيل وأخيرا الوقود الثقيل أي بقايا التقطير الجوي. والملاحظ أنه عدا البنزين الثقيل أي النفتا الذي يحتاج إلى إصلاح وساطي لرفع عدده الأوكتاني، فإن بقية المنتجات لا تخضع لأي تغيير عميق. لذا تشتمل هذه المصافي أساسا على وحدة التقطير الأولى للزيت الخام، وحدة إصلاح وساطي لتحسين العدد الأوكتاني للبنزين الثقيل، وحدة هدرجة الكيروسين وزيت الغاز لعزل المواد الكبريتة، بالإضافة إلى وحدة تحلية للبنزين. لذلك فإنه يبدو للوهلة الأولى أن وحدة الإصلاح الوساطي تعد من الوحدات المهمة في هذا المخطط إذ من ناحية تسمح بتحسين بقية البنزين، ومن ناحية ثانية تنتج عنصرا هاما يتدخل في كثير من المرات لتحسين بقية المنتجات وهو الهيدروجين، الشكل 1.15.

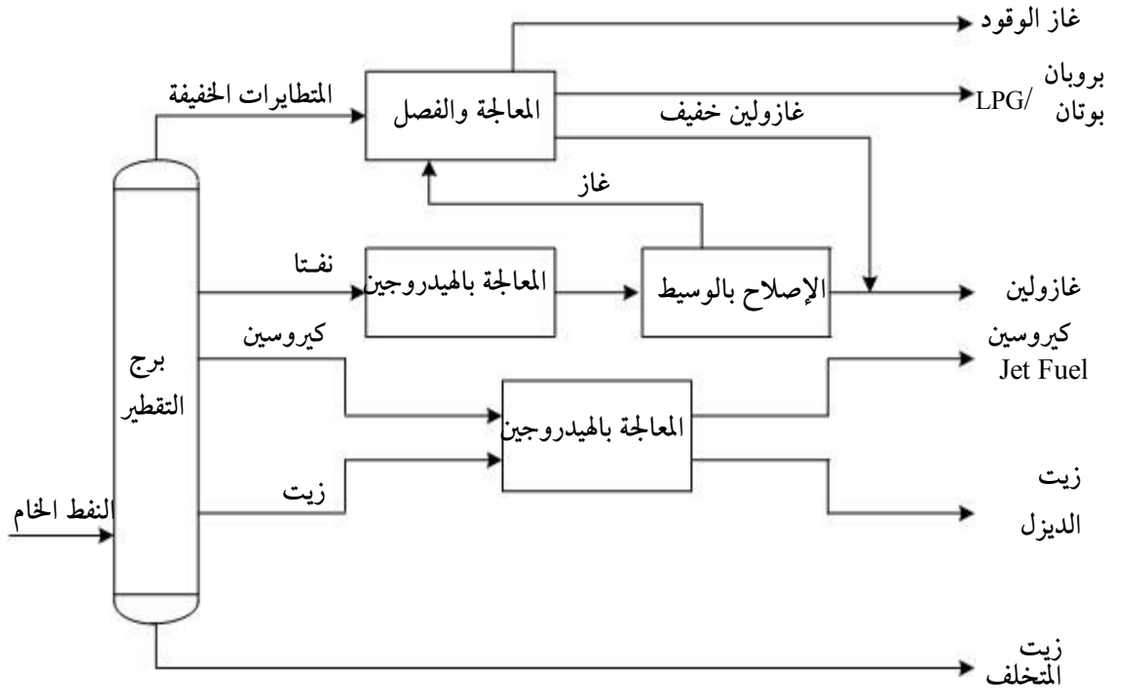
2- مصافي المنتجات البيضاء White Product Refineries

وقد ظهرت هذه المصافي في السبعينيات أي بعد ما يسمى بهزات النفط مباشرة التي تلت حرب 73 حيث أصبح الطلب على البنزين يتزايد بإلحاح على حساب زيت الوقود الذي تقلص إنتاجه وحل محله الطاقات الأخرى كالنووي والفحم، ونتيجة لذلك لوحظ انخفاض مستوى استراد الخام. لذلك أدخل في هذه المصافي إجراء التكسير بالوسيط وعملية خفض اللزوجة الذين سمحوا بالزيادة المطلوبة للبنزين. ونتيجة لذبك أصبحت المصافي تنتج بشكل رئيس ما يعرف بالمنتجات البيضاء أي بدءا بالغاز السائل إلى زيت الغاز مرورا بأنواع البنزين والكيروسين حيث ارتفع إنتاج بنزين السيارات في هذه المصافي إلى حوالي 50 - % 70 من الزيت الخام المكرر.

ونظرا للمنع التدريجي في استعمال أتيلات الرصاص نتيجة التلوث الذي أحدثه في الجو والضرر المباشر على صحة الإنسان، ونظرا للتطور التكنولوجي الهائل في صناعة السيارات من جهة، واستعمال بنزين ذي العدد الأكتاني الكبير من جهة أخرى، فقد أدخل في الثمانينات المركبات الأثيرية في مخططات المصافي كـ MTBE و ETBE و TAME.

يالإضافة إلى الوحدات المذكورة في المصافي البسيطة تحتوي هذه المصافي الشكل 2.15 على وحدات تكميلية أخرى ذات سعات ضخمة كوحدات التكسير الوساطي والإصلاح الوساطي لإجراء عمليات تحويل معقدة للمنتجات الثقيلة والمتوسطة إلى منتجات خفيفة كالبنزين والكيروسين وكذلك تحويل الغازات المختلفة المشبعة وغير المشبعة الناتجة من هذه الوحدات إلى منتجات سائلة خفيفة ذات جودة مرتفعة عن طريق عمليات الألكلة والأزمرة والبلمرة بحيث تساهم في تشكيل بنزين السيارات. ويمكن أن نسرد هذه الوحدات كالتالي:

- وحدة التكسير الوساطي؛
- وحدات الإصلاح الوساطي لإنتاج مواد آروماتية (البنزول التولول والزيلول بأنواعه المختلفة) بالإضافة إلى البنزين المحسن؛
- وحدة عمليات خفض اللزوجة أو التكويك المؤجل و التكويك السائلي ؛
- وحدات الألكلة والبلمرة والأزمرة؛
- وحدات عمليات الهدرجة
- وحدات عمليات التحلية لمعالجة وتنقية المنتجات من الشوائب العالقة بها.



الشكل 1.15 مخطط نموذجي لمصفى تكرير بسيط.

3- مصافي زيوت الوقود Fuel Oil Refineries

يقوم هذا النوع من المصافي بإنتاج زيوت الوقود بشكل خاص بالإضافة إلى المنتجات البيضاء الشكل 3.15. فهي تحتوي على عمليات تحويل ثانوية ومعالجة أكثر تعقيدا لتحويل بقايا التقطير الجوي أو زيت الوقود الثقيل إلى منتجات خفيفة ومتوسطة إلى جانب الوحدات الموجودة في المصافي البسيطة المذكورة سابقا.

تحتوي هذه المصافي على وحدة تقطير فراغي لإنتاج زيت الغاز الثقيل وزيت الوقود الثقيل وقد توجد في بعض المصافي الحديثة وحدة تكميلية لكسر اللزوجة لإنتاج زيت الغاز عن طريق تحسين مواصفات زيت الغاز وذلك بتقليل لزوجته وخفض درجة انسكابه. ويبلغ إنتاج البنزين في هذه المصافي بين 15 - % 22 فقط، أما زيت الوقود والمقطرات الثقيلة فقد يتراوح إنتاجها بين 45- % 75 من الزيت الخام المكرر.

4- مصافي زيوت التزييت Lubricant Oil Refineries

هي المصافي المصممة لإنتاج زيوت التزييت مختلفة الأنواع من الخفيفة إلى الثقيلة بالإضافة إلى إنتاج الشموع والإسفلت والشحوم الشكل4.15. فبالإضافة إلى وحدة التقطير الجوي بمنتجاتها المختلفة ومرافقها وتجهيزاتها المتعددة فهي تحتوي مبدئيا على وحدة التقطير الفراغي لإنتاج زيوت التزييت الأساسية، وعلى وحدات المعالجة الثانوية كوحدة فصل المركبات العطرية بالفرفرال، ووحدة استخلاص الشموع عن طريق استخدام ثنائي المذيب مثيل اثيل كيتون – تولوول MEC-Toluol، و وحدة إزالة الإسفلت بالبروبان، وحدات الهدرجة للزيت أو الشمع، وحدة الإسفلت المؤكسد وعلى أي وحدات إنتاجية إضافية للاستفادة من مخلفات عمليات استخلاص الزيوت الأساس، وكذلك تحتوي على وحدات المزج والتعبئة اللازمة لإنتاج الأنواع المختلفة من زيوت التزييت الجاهزة. وقد لا يوجد إنتاج زيوت الوقود الثقيلة وإن وجد فهو بنسبة 5 إلى % 10.

5- المصافي البتروكيميائية أو المصافي المختلطة

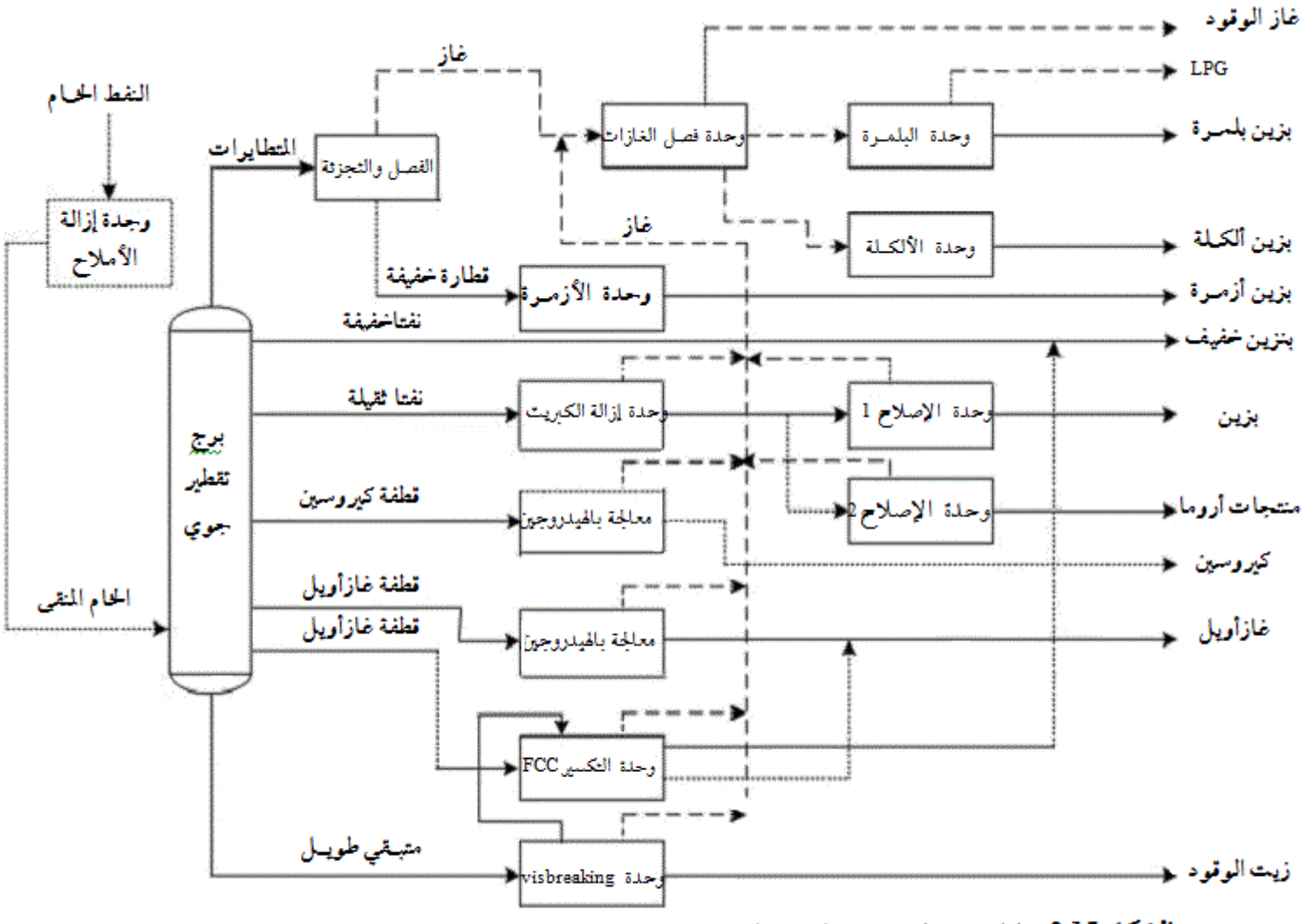
يعتبر هذا النوع من المصافي مكملا لمصافي تكرير الزيت الخام إذ بالإضافة إلى إنتاج المنتجات النفطية الأساسية فهو يتميز بصنع المنتجات الوسيطية والأساسية اللازمة للصناعة البتروكيميائية كالبنزول والتولوول والزيلول والإيتيلين والبروبيلين والبوتاديان وغيرها.

وتمتاز عادة هذه المصافي بنوع من التعقيد في عملياتها وبما يتناسب ومستوى التقنية العالمية في الصناعة النفطية والبتروكيمياء، وبما أنها تنتج منتجات عديدة ومتنوعة فلا شك أن طاقتها الإجمالية للتكرير تكون كبيرة جدا وقد تصل إلى 60000 طن يوميا أو أكثر.

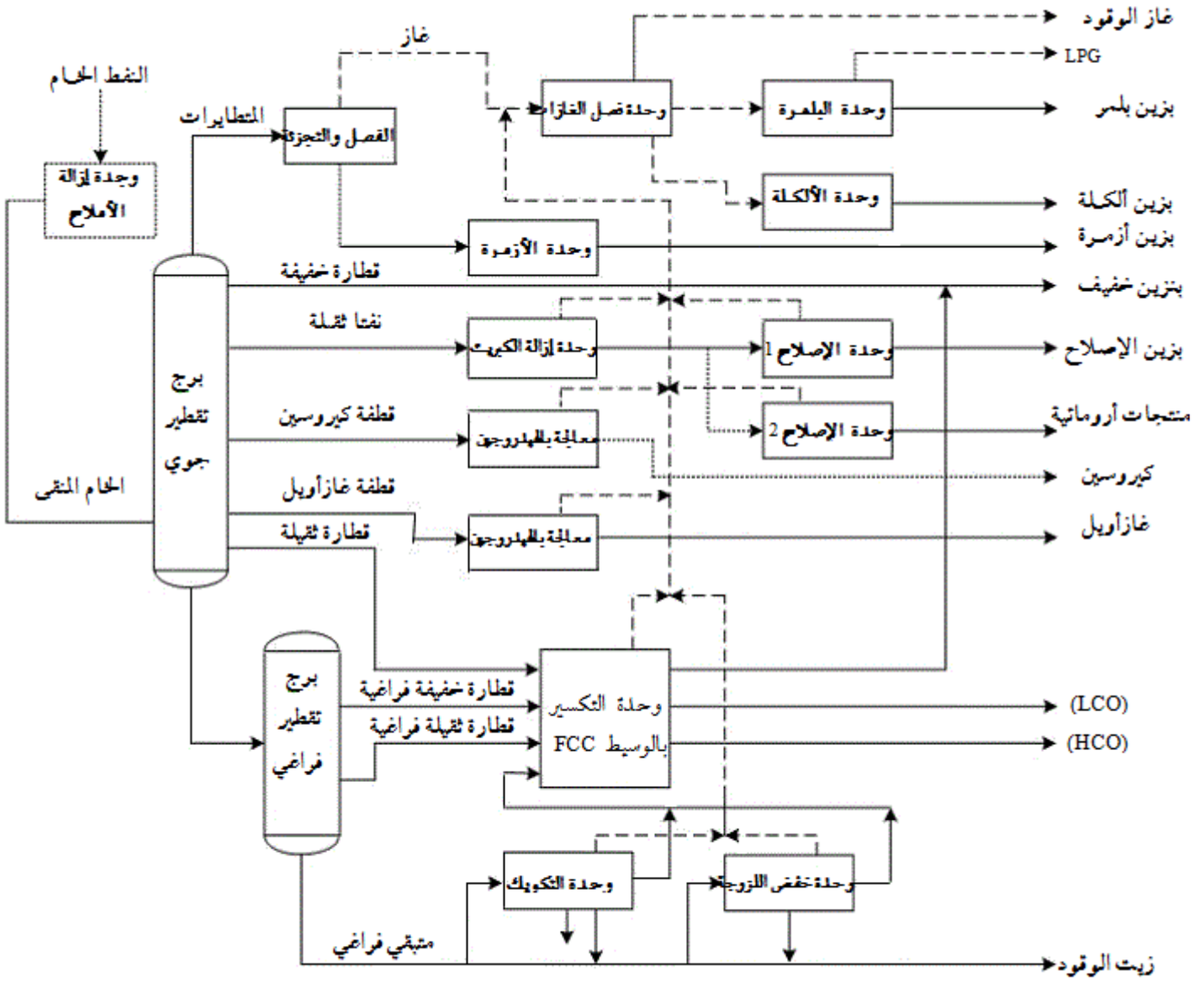
كذلك من مميزاتها أنها تتواجد في مناطق قريبة من مواقع المصانع البتروكيميائية الوسطية والنهائية وذلك لتقليل مصاريف نقل المنتجات الخامة إلى هذه المصانع.

6- المصفى المتكامل

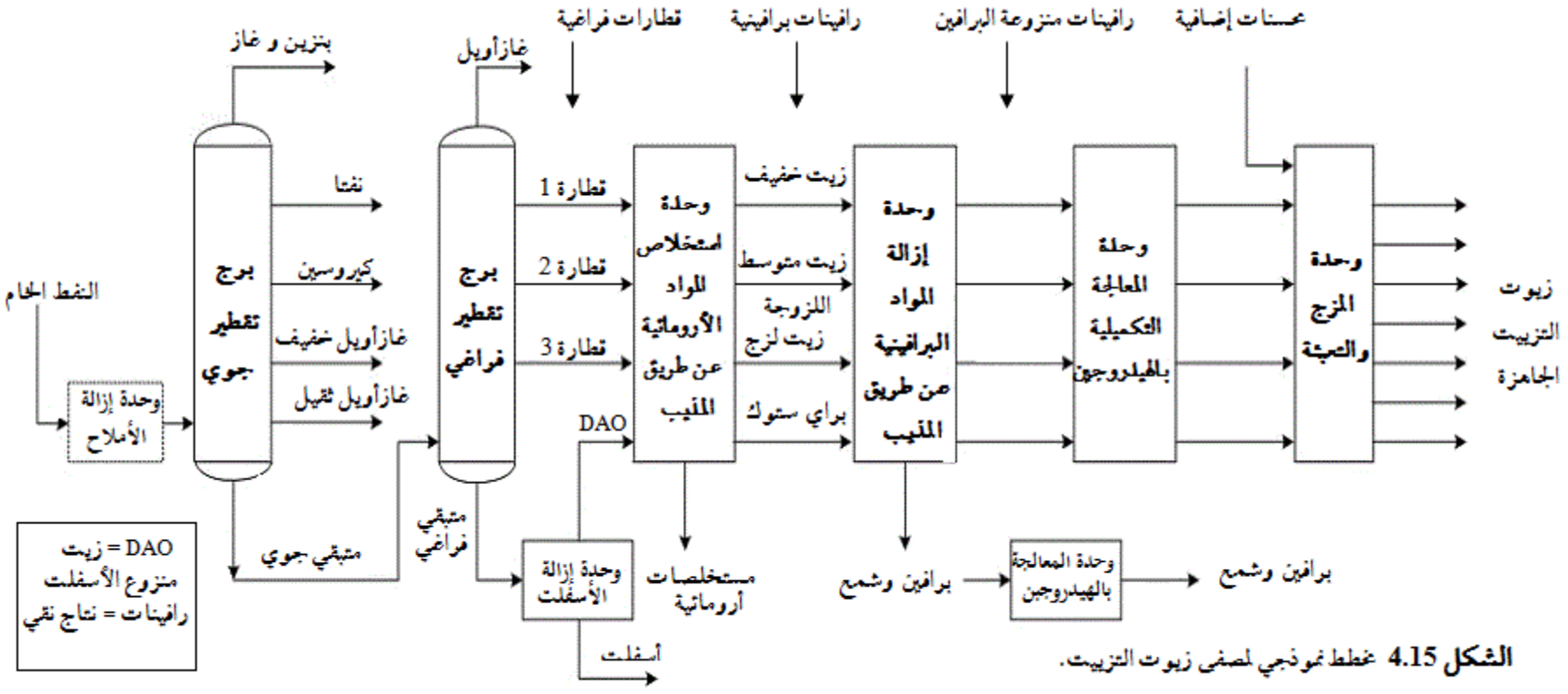
وهو المصفى الذي يتم فيه تصنيع كافة المنتجات النفطية الممكن إنتاجها، ويعتبر من مصافي التكرير المعقدة نوعا ما، إذ يحتوي على كل الوحدات المذكورة آنفا الأساسية والثانوية وكل الوحدات الإنتاجية التي يمكن من خلالها إنتاج منتجات صالحة للاستخدام في الصناعات المختلفة كصناعة البتروكيميائيات وذلك لتحسين اقتصاديات الإنتاج والإنتاجية.



الشكل 2.15 مخطط نموجي لمصفى منتجات بيضاء



الشكل 3.15 مخطط مصفى لمنتجات بيضاء وزيوت الوقود.



الشكل 4.15 مخطط نموذجي لمصفى زيوت التزييت.

7- النموذج المتوقع للرسم التخطيطي لمصفى الألفية الثالثة الحالية

شهدت منشآت تكرير النفط في العقدين الأخيرين من القرن الماضي في العالم توسعا مستمرا وتطورا هائلا في تكنولوجيا وصناعة تكرير البترول مع الإلتزام بالمواصفات العالمية العالية للمنتجات. كذلك تميز هذا التطور وهذا التوسع بالكثافة الهائلة للسيارات مما أدى إلى ما يعرف بإشكالية البيئة أو ما يسمى بتلوث البيئة الناتج عن انبعاث غازات العادم التي تنفثها هذه السيارات في الجو. لذلك فقد شهد عقد التسعينات ربط بعض الوحدات المكملة للمصفى كوحدات الأزمرة والألكلة والإثيرية، التي تسمح بمعالجة بعض القطفات البترولية للحصول على البنزين الخالي من الرصاص. هذا الأخير الذي أصبح كما هو معروف أحد الأسباب الرئيسية إن لم نقل السبب الرئيسي في تلوث البيئة. كذلك عمليات المعالجة العميقة بالهيدروجين لبعض المنتجات، كعملية إزالة الكبريت من مادة التغذية للتكسير بالعامل المساعد، ومنتجات زيوت الغاز وزيوت الوقود، أصبحت ضرورية ولازمة للتخفيف من حدة انبعاث الغازات السامة، وبالتالي التحسين في نوعية هذه المنتجات.

وإذا تتبعنا توقعات الزيادة على الطلب في الأسواق العالمية على المنتجات الخفيفة والمتوسطة لإنتاج منتجات بيضاء ذات جودة عالية والانخفاض في استهلاك زيت الوقود نظرا لمشاكل التلوث، وبالإضافة إلى النمو السريع والمستمر في الصناعات البتروكيميائية والطلب المتزايد لبعض المنتجات كالنفتا والغازات السائلة كمواد أولية في هذه الصناعة، فإنه يمكن رسم مشهد عمليات التكرير للألفية الثالثة القادمة حسب التوقعات التالية الشكل 5.15.

1- سيمتاز تكرير سنوات 2000 بتحويل مخلفات التكرير الثقيلة، والتخفيض من محتوى الهيدروكربونات الآروماتية.

2- نظرا لارتفاع معدل الاستهلاك في السنوات الأخيرة من زيت الغاز (زيت الديزل)، فإن إنتاج هذه المادة سيكون في ازدياد مستمر بنوعية جيدة وحسب مواصفات عالية كمحتوى المركبات الآروماتية $\geq$ % 10، وعدد سيتاني $\leq$ 55 وبنسبة كبريت لا تزيد عن % 0.05 .

3- النقص الفادح على الطلب على زيت الوقود الثقيل، واستعمال الغاز الطبيعي كوقود بديل له، لتوفره بأسعار مناسبة ولأسباب تتعلق بمرونة الاستعمال وعدم تلوث البيئة، يزيد من استخدام مادة زيت الوقود الثقيل في وحدات التكسير بما في ذلك التكسير الهيدروجيني لإنتاج زيت الديزل والتكسير بالعامل المساعد لإنتاج البنزين، مما يؤدي إلى زيادة في نسبة سعة وحدات عمليات التكسير.

4- بعض الإجراءات المتوسطة لتحضير المواد الأولية ستظهر بقوة من بينها الهدرجة المباشرة لبقايا التقطير الفراغي، عملية إزالة الإسفلت بالمذيبات وعملية التفحيم المحسن بالإضافة إلى عملية كسر اللزوجة بهدف معالجتها لاحقا لصنع منتجات خفيفة ومتوسطة.

ومن جهة أخرى، ومع التطور السريع في الصناعة البتروكيميائية، فإن التكسير الوساطي سيتجه لا محالة إلى إنتاج الأوليفينات الخفيفة اللازمة للصناعة البتروكيميائية، كما سترتفع نسبة سعة وحدات الأثيرية والألكلة والأوليمغرية. وهناك إجراءات جديدة ستظهر للوجود كأزمرة البوتان العادي ونزع الهيدروجين من البوتان العادي.

وعلى العموم فإن الطاقة التكريرية ونوع العمليات ودرجة التعقيد للمصافي القادمة تعتمد على:

1- نوعية المنتجات من حيث المواصفات، فكلما كانت مواصفات المنتجات النفطية عالية من حيث قلة نسبة الكبريت فيها وارتفاع العدد الأوكتاني وارتفاع العدد السيتاني، كلما زاد تعقيد المصافي بإنشاء وحدات جديدة وبطرائق مختلفة.

2- نمط الاستهلاك أو مستويات الطلب على المنتجات ودرجة تماثلها مع حصيلة التكرير، فكلما كان الطلب مطابقا لحصيلة التكرير، كان التكرير أقل تعقيدا. وكلما كان الطلب متذبذبا وخاصة بسبب التغيرات الموسمية كان التكرير أكثر تعقيدا.

3- كذلك مصادر الطاقة الأخرى البديلة كالغاز الطبيعي والفحم الحجري وغيرها لها أثرها المباشر في رسم خريطة التكرير المستقبلية.

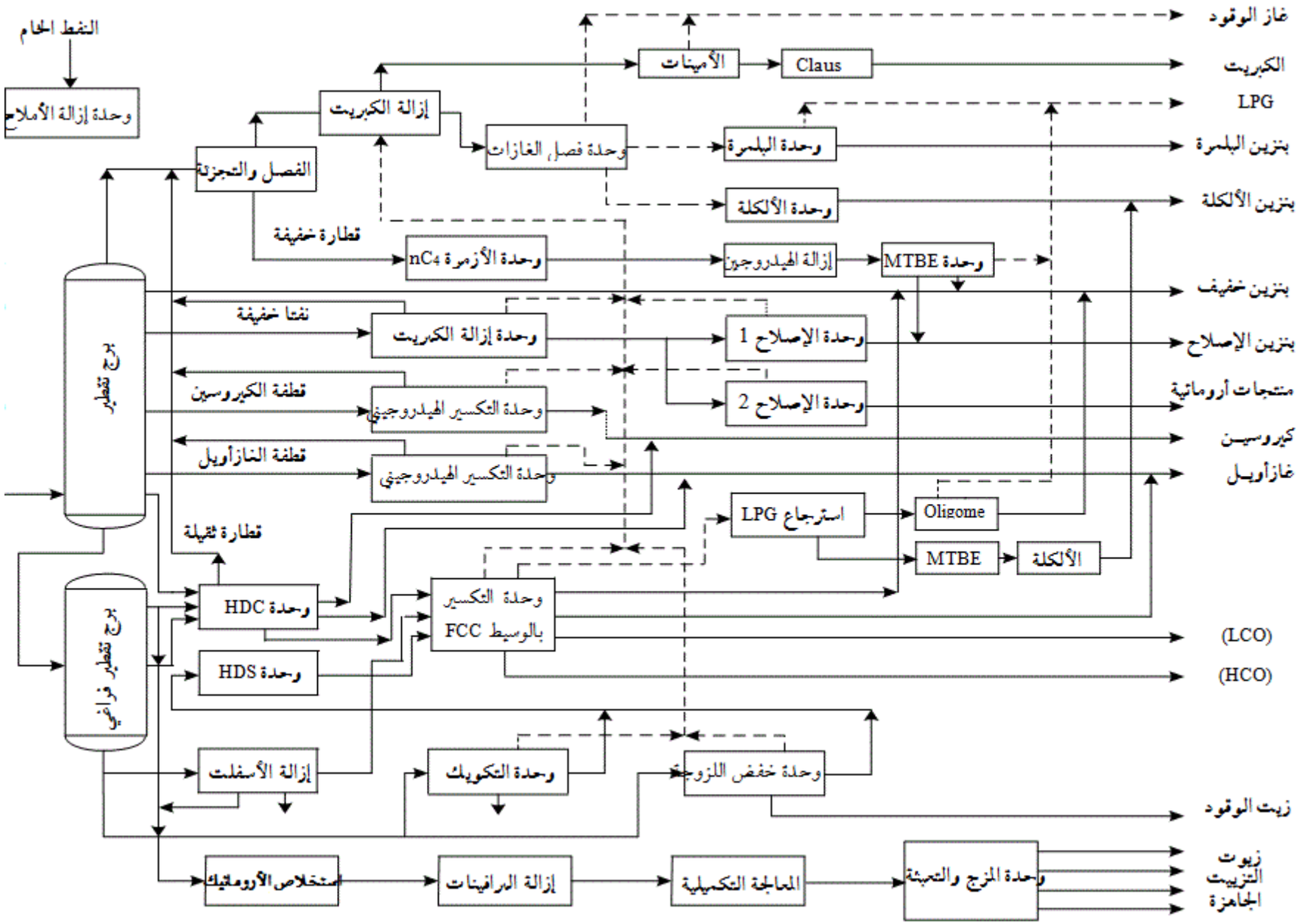
4- وأخيرا لا ننسى سعر النفط الخام، الذي يتغير بشكل مثير وبصفة مستمرة لسبب أو أخر الذي يعتمد عليه نمط التكرير المستقبلي.

الشكل5.15 يعطي تصورا عاما لمصفى نموذجي للألفية الثالثة الحالية.

3.15 المرافق والتجهيزات الملحقة بمصافي التكرير

مما لا شك فيه أن العمل الدقيق المنتظم والمحكم لكل وحدات التكرير بالمصفى هو أحد الشروط الأساسية والضرورية لنجاح العمل الإنتاجي للمصنع.كل عمليات التكرير المختلفة داخل المصفى لا تعمل بمفردها دون اللجوء إلى مرافق وتجهيزات وخدمات تساعد وحدات التكرير في عملها المستمر اليومي. وتتكون هذه المرافق والتجهيزات من مجموعة من الأنظمة المناسبة كإمداد المصنع بالماء والبخار والوقود والكهرباء والهواء. وكل نظام من هذه الأنظمة يتكون من أجهزة قياس ومراقبة وضبط تعمل بكفاءة وانتظام عاليين لتلافي أي احتمالات للاضطراب أوحوادث قد يؤدي إلى خسارة كبيرة أو ضرر.

كما أنه توجد بالمصنع مرافق للنقل ومنشاءات لتخزين النفط الخام والمنتجات النفطية، بالإضافة إلى محطات لتفريغ مياه التبريد والمجاري في وحدات خاصة لمعالجتها وأخرى لتنقية مخلفات المصفى من بقايا الزيت لإعادة تكريرها. كما لا ننسى، وهذا الأهم، وحدات مكافحة الحريق المكونة من رجال الإطفاء وأجهزة الإنذار بالخطر ومنشآت مثبتة لمكافحة الحريق كخزانات المياه وشبكة المواد الرغوية وأجهزة متحركة لمكافحة الحريق منها اليدوي ومنها المحمول على سيارات والمجهزة بالمياه اللازمة أو بمواد رغوية.



الشكل 5.15 النموذج المتوقع لمصفى التكرير مستقبلا.

المراجع العامة العربية

1. ل.إفافوفا، م.كورنييف، ف. يوزباشيف. **هندسة وصناعة تكرير البترول** – دار "مير" للطباعة والنشر- موسكو، 1974.

2. كمال حمدان. **التطورات النفطية الاقتصادية بعد عام 1973** – التقارير الاقتصادية. النفط العربي – معهد الإنماء العربي- فرع لبنان، بيروت، 1976.

3. **أساسيات صناعة النفط والغاز**. منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول – الكويت، 1977.

4. د. مصطفى ديبون. **ما هو البترول**- اتحاد المهندسين الجزائريين و الديوان الوطني لحقوق المؤلف- الجزائر،1981 .

5. د. صلاح يحياوي، د.فاروق الصوفي. **أساسيات في تصنيع النفط**- ديوان المطبوعات الجامعية- الجزائر، 1981.

6. د. جابر شنشول جمالي. **تكنولوجيا الوقود**. بغداد، 1981.

7. عبد الستار شاكر محمود، رشيد عبد الكريم رشيد، أيمان محمد حسين. **تقنية النفط والغاز** – إصدارات معهد التدريب النفطي- بغداد، 1990.

8. **مجلة العلوم والتقنية** – مدينة الملك عبد العزيز للعلوم و التقنية، الرياض العربية السعودية- السنة 7، العدد 27، رجب 1414 هـ/ ديسمبر 1993 م.

الحرارية ترجمة د. محسن س. ر.، جامعة حلوان- مصر- ماكجروهيل للنشر، القاهرة 1982. . الحرارة والديناميك9

المراجع

1. حسين مالطي، تطور إنتاج النفط ومناطق الاحتياطي الرئيسية، دورة تدريبية في أساسيات صناعة النفط والغاز، منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك)، الدراسات الفنية، صفحة 11- 27، الكويت ،1977.

2. BP *Statistical Review of World Energy* Jun2013.

3. SARKIS NICOLAS; Pétrole et Gaz du monde arabe : *les enjeux stratégiques pour les grandes puissances occidentales* www.bonjourdubai.com/11/05/2009.

4. تقرير الأمين العام لمنظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك) السابع والثلاثون 2010، الكويت، 2011.

5. OAPEC and Eni *Prospects of Arab Petroleum Refining Industry, Joint study*, Kuwait, December 1983.

6. كمال حمدان التطورات النفطية الاقتصادية بعد عام 1973 - التقارير الاقتصادية. النفط العربي- معهد الإنماء العربي- فرع لبنان، بيروت، 1976.

7. الملتقى العشرون لأساسيات صناعة النفط والغاز، منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك)، 22-26 آذار/ مارس 2009- الكويت.

8. BP *Statistical Review of World Energy, Full Report* June 2009.

9. New York Financial Press, 23-12-2008.

10. LEFEBVRE, G., *Chimie des hydrocarbures*. Editions Technip, Paris, 1978.

11. NIVIERE, P., *Cours de chimie organique. Fonctions et mécanismes réactionnels*. Editions Eyrolles, Paris, 1993.

12. Mc MURRY, J., *Fundamentals of organic chemistry*. Brooks/Col Publishing Company, Pacific Grove, California 1994.

13. PANICO, R., RICHER, J.C., *Nomenclature UICPA des composés organiques*. Editions Masson, Paris, 1994.

14. DEGOBERT, P., *Automobile et pollution*. Editions Technip, Paris,1992.

15. WAUQUIER, J.P., *Pétrole Brut-Produits Pétroliers-Schémas de Fabrication*, tome 1, Editions Technip Paris, 1994.

16. NELSON, WATSON and MURPHY. *Ind. Eng. Chem*. **27.** p.1460, 1935.

17. WUITHIER P. et al., *Le Pétrole Raffinage et Génie Chimique*, Tome 1, Editions Technip, 1972, Paris.

18- WATSON, K.M., and NELSON, E.F., *Ind. Eng. Chem*. Vol. **25.** n° 8, p.880, 1933.

19. MAXWELL, J.B., *Data Book on Hydrocarbons*. D. Van Nostrand Company, Inc., sect. IV, p.p. .24-44, New York 1968.

20. MAXWELL, J.B., *Ind. Eng. Chem.* **24,** p 502, 1932

21. *Coordinating Research Council (CRC) Handbook*, pp.244-254.

22. VIDAL, J., *Thermodynamique. Méthodes appliquées au raffinage et au Génie chimique*. Editions Technip, Paris1973.

23. GOUREVITCH, I.L.,*Technologia pererabotki nefti i gaza*, T.1, Chimia, Moskva,1972.

24. ZEMANSKY, M. W., DITTMAN, R.H., *Heat and Thermodynamics* – Mc Graw Hill

25. KAY, W.B., *Ind. Eng. Chem*. **28.** p.1014, 1936.

26. HOUGEN and WATSON, *Chemical Process Principals*. **1**. John Willy and Sons, Inc., NewYork.

27. WATSON and SMITH, *Ind. Eng, Chem*. **29.** p.1408, 1937.

28. SARDANACHVILI A.G., LVOVA A.I., *primeri I zadaschi po technologii pererabotki nefti I gaza*, izdatelstva himia, Moskva, 1973.

29. SCHEIBEL & JENNY, Ind. Eng. Chem.,1945. **37.** p. 81.

30. HOUGEN O.A., WATSON K.M., RAGTZ R.A., *Chem. Process Principles*. Part II, Chap.14, Willey (2e éd.), 1959.

31. TIAB, D., DONALDSON, E., *Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties.* Gulf publishing company, Houston, Texas, 1996.

32. WATSON and GAMSON, *Ind. Eng, Chem.* **35.** p. 398, 1943. and Nat. Pet. Tech. sect.3 mai 1944.

33. BEALE, *The science of Petroleum,* **2.** p.1080, Oxford University Press, New York, 1938.

34. COMINGS and MAYLAND, *Chem. and Met. Eng*. **52.** p. 115, 1945.

35. ASTM STANDARD VISCOSITY-TEMPERATURE CHARTS D 341-39 NAT. BUR. STDS. CIRCULAR C461 (1947).

36. HOLCOMB and BROWN, *Ind. Eng, Chem.* **34.** p.595, 1942.

37. PERRET N., WUITHIER P., Pétrole brut etfractions pétrolières. Editions Technip, Paris, 1958.

38. *Shell Development Co*. Supplement au *Petr. ref*. **24.** 4. avr.1945.

39. GUIBET, J.-C., *Carburants et Moteurs: Technologies-Energie-Environnement.* Tome **1**, Editions Technip, Paris, 1997.

40. SIRTORI, S., GARIBALDI, P., VICENZETTO, F.A., *Prediction of the combustion properties of gasoline from the analysis of their composition*. SAE Paper n°74 -1058, International Automobile Engineering and Manufacturing Meeting, 1974, Toronto, Ontario,.

41. ENCYCLOPEDIA UNIVERSALIS FRANCE, *Carburants, (Indice d'octane),* V.3 pp.950-951, Paris, 1980.

42. EYZAT, P., TRAPY, J., *Caractérisation de l'accroissement des échanges thermiques dans les moteurs à allumage commandé fonctionnant avec cliquets*. CR Acad. Sc. t. 295, , Paris, 1982.

43. UNZELMAN, G.H., *Future role of esters in US gasoline.* National Petroleum Refiners Association (NPRA). Annual meeting, San Francisco, CA. 1989.

44. ENCYCLOPEDIA UNIVERSALIS FRANCE, *Essences pour moteurs d'avion (Indice de performance),* V.**3,** p.952, Paris, 1980.

45. ENCYCLOPEDIA UNIVERSALIS FRANCE, *Rudolph Diesel (1858-1913),* V.**19**. P.597. Paris, 1980.

46. GLAVINCEVSKI, B., GULDER, O.L., GARDNER, L., *Cetane number estimation of diesel fuels from carbon type structural composition.* SAE Paper n° 84-1341, International fuels and lubricants meeting, Baltimore, MD, 1984.

47. PANDE, S.G., HARDY, D.R., *A practical evaluation of Published cetane numbers*. Fuel, Vol.69, pp. 437-442, 1990.

48. GROFF, J., *A.B.C. du graissage*. Technip, Paris, 1961

49. DEAN & DAVIS, Oil and Gas J, 31 mars 1932, p.92.

50. MC ARRAGHER, J.S. and al. *The effects of temperature and fuel volatility on evaporative emissions from European cars*. Institution of Mechanical Engineers., n°394/028, London, 1990.

51. LE BRETON, M.D., *Hot and cold fuel volatility indexes of French cars. A cooperative study the GFC volatility group.* SAE Paper n° 84-1386, International fuels and lubricants meeting, 1984, Baltimore MD.

52. DAUTRAY, R.et al., *Environnement et IFP*. Publication de l'Institut Français du Pétrole, Paris, 1995.

53. TORCK, B., FABVIER, G., *Contribution des éthers à la constitution des carburants non polluants*. Pétrole et Techniques, n° 340, pp.23-31, 1988

54. DESCALES, B., LAMBERT, D. et MARTENS, A., *Détermination des nombres d'octane RON et MON des essences par la technique proche infrarouge.* Pétrole et Techniques (Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole). n° 349, 1989.

55. DURAND, J.P., BOSCHER, Y. et PETROFF, N., *Automatic gas chromatographic determination of gasoline components. Application to octane number determination*. Journal of chromatography, n° 395, p.229, 1987.

56. PIEL, W.J., THOMAS, R.X., *Oxygenation for reformulated gasoline.* Hydrocarbon processing, Vol.69, n°7, pp.68-73, 1990.

57. COX, F.W., *Physical properties of gasoline –alcohol blends*. US Department of Energy. Bartlesville, OK, 1979.

58. GUIBET, J.-C., *Carburants et Moteurs: Technologies-Energie-Environnement.* Tome 2, Editions Technip, Paris, 1997

59. TORCK, B., *Situation actuelle des composés oxygénés Production/Consommation*, Pétrole et Techniques, n° 393, 1995.

60. GARIBALDI, P., *Venti anni di attivita in Italia sugli ossigenati quali componenti della benzina*. Rivista dei combustibili, Vol.43, n°1, pp ; 28-32, 1985.

61. PIEL, W.J., *The role of MTBE: in future gasoline production*. Energy progress, Vol. 8; n° 4, pp. 204, 1988.

62. www.ifp.fr/espace-*les carburants alternatifs*. 22/08/2009.

63. ANGELO, C., LILIAN, L. N. GUARIERO and al. *Biodiesel: An Overview*. J. Braz. Chem. Soc. Vol.16, n°6B, pp.1313-1330, 2005

64. WORLD ENERGY OUTLOOK 2006. *International Energy Agency*. 2006.

65. BALAT, M., and BALAT, H., *Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel*. Applied Energy, 86, 2273-2282, 2009

66. ZABATI, M., DAUD, W. M. A., AROUA, M. K., *Activity of solid catalysts for bio-diesel production: A review.* Fuel Processing Technology, 90, 770-777, 2009.

67. BARATOURIAN, S., AROUA, M. K., RAMAN, A. A. A., SULAIMAN, N. M. N., Density of palm oil-based methyl ester. Journal of Chemical and Engineering Data 53, 877-880, 2008.

68. CHISTI, Y., *Biodiesel from microalgae*. Biotechnology Advances 25, 294-306, 2007.

69. SHELL BITUMES, *Société des Pétroles Shell- Direction Bitumes* 1991.

70. RANNEY, M.W., *Fuel additives*. Chemical Technology Review n°26, Noyes Data Corporation, Park Ridge, N.J. 1974.

71. COLEY T.R., *Diesel fuel additives influencing flow and storage properties*. In Gasoline and diesel fuel additives. (Owen, K.Ed.), John Wiley. 1989.

72. BRIANT, J., DENIS, J. et PARC, G., *Propriétés rhéologiques des lubrifiants*. Editions Technip, Paris 1985.

73. SATRIANA, M.J., *Synthetic oils and lubricant additives (advances since 1970)*, Chemical Technology Review n°207. Noyes Data Corporation, Park Ridge, N.J. 1982.

74. MOBIL OIL CORPORATION, *US Pat*. 4 208 292.

75. SHELL OIL COMPANY, *US Pat*. 4 212 751

76. LUBRISOL, *US Patent*. 4 191 659

77. SPEIGHT, J.G. *The chemistry and technology of petroleum*, second edition .Ed. Marcel Dekker, New York, 1991.

78. NELSON,W.L., *Petroleum Refinery Engineering*, 4th edition, Mc Graw Hill, 1958.

79. WAUQUIER, J.P., *Procédés de séparation,* tome 2. Editions Technip Paris, 1998

80. NORMAND, X., *Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole*, tome1, Editions Technip Paris, 1999.

81. OTMANINE, G., MUSTAFAEF. S., Calcul du topping, polycop, Editions INH, 2002, Boumerdès

82. ADELSON, C.V., *Processe i apparate pererabotki i neftikhimi*. M., Gostoptekhizdat, 1963.

83. SKOBLO, A.I,, TREGOUBOV, I.A., EGOROV, N.N., *Processe i apparate neftepererabatevaiouchei i neftekhimitchkoi promechlennosti,* M., Gostoptekhizdat, 1962

قائمة الوحدات المتداولة ونظائرها في النظام العالمي والنظام الإنكليزي

System of International Units (SI) and Anglo Saxon System

الوحدات الأساسية					المقاييس
symbol	في النظام الإنكليزي	symbol	في النظام العالمي	عربي	
ft	foot	m	mètre	متر	length الطول
lb	pound	kg	kilogramme	كيلو غرام	mass الكتلة
s	second	s	seconde	ثانية	time وقت
k	kelvin	K	kelvin	كلفن	temperature درجة الحرارة
mol	mole, mol	mol	mole	مول	quantity of matter كمية المادة
sq.ft	square foot	m^2	mètre carré	متر مربع	area مساحة
cu.ft	cubic foot	m^3	mètre cube	متر مكعب	volume حجم
ft/s	foot per second	m/s	mètre par seconde	متر في الثانية	speed سرعة
ft/s^2	foot per square second	m/s^2	mètre par seconde carrée	متر في الثانية مربع	acceleration تسارع
lb/cu ft	pound per cubic foot	kg/m^2	kilogramme par mètre cube	كيلوغرام في متر مربع	density كتلة حجمية
Hz	hertz	Hz	hertz	هرتز	frequency ذبذبة
N	newton	N	newton	نيوتن	force قوة
Pa	pascal	Pa	pascal	باسكال	pressure ضغط
B.T.U.	british thermal unit	J	joule	جول	طاقة، عمل، كمية الحرارة energy, work, heat
W	watt	W	watt	واط	power قدرة
ft^2/hr	square foot per hour	mm^2/s	millimètre carré par seconde	مم^2 / ثا	لزوجة كينماتية kinematic viscosity

2. عوامل الضرب في وحدات النظام العالمي (بادئة الاسم Prefixe)

الرمز Symbol	بادئة الإسم Prefix	عامل الضرب Multiplication factor	الرمز Symbol	بادئة الاسم Prefix	عامل الضرب Multiplication factor
d	deci	$0.1 = 10^{-1}$	E	exa	$1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000 = 10^{18}$
c	centi	$0.01 = 10^{-2}$	P	peta	$1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000 = 10^{15}$
m	milli	$0.001 = 10^{-3}$	T	tera	$1\ 000\ 000\ 000\ 000 = 10^{12}$
µ	micro	$0.000\ 001 = 10^{-6}$	G	giga	$1\ 000\ 000\ 000 = 10^{9}$
n	nano	$0.000\ 000\ 001 = 10^{9}$	M	mega	$1\ 000\ 000 = 10^{6}$
p	Pico	$0.000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-12}$	k	kilo	$1\ 000 = 10^{3}$
f	femto	$0.000\ 000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-15}$	h	hecto	$100 = 10^{2}$
a	atto	$0\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-18}$	da	deca	$10 = 10$

3. الظروف العادية والظروف القياسية أو المعيارية

في النظام العالمي يرجع إلى ما يسمى:

- **الظروف العادية** normal conditions, conditions normales (n)

Temperature: 0 °C; pressure: 101.3 kPa = 1033.6 g/cm^2

- **الظروف القياسية أو المعيارية** standard conditions, conditions standard (st)

Temperature: 15 °C; pressure: 101.3 kPa = 1033.6 g/cm^2

في الغاز هذا الفرق له أهمية كبيرة حيث:

1m^3 (n) = 1.057 m^3 (st)

4. قائمة أهم المقاييس المتداولة

Length, longueur, **طول**

1 inch (pouce)	= 2.54 cm	
1 foot (pied)	= 30.48 cm	= 12 inch
1 yard	= 91.44 cm	= 3 foot
1 mile (terrestrial)	= 1.609 km	
1 mile (marine)	= 1.853 km	
1 angström (Å)	= 10^{-10} m	

Area, superficie **مساحة**

1 hectare (ha)	= 10 000 m^2	= 100 are
1 are	= 100 m^2	
1 acre	= 0.405 ha	

Volume, volume **حجم**

1 gallon (US)	= 3.7853 dm^3 (or liters)
1 gallon (imperial)	= 4.5459 dm^3 (or liters)
1 barrel (US)	= 158.984 dm^3 (or liters)

Masse, masse **كتلة**

1 ounce (avoir du poids), (oz)	= 28.35 g
1 pound (livre) (lb)	= 453.59 g
1 tonne (metric)	= 1000 kg
1 ton britan (long ton)	= 1016 kg
1 ton american (short ton)	= 907 kg

Temperature, température, **درجة الحرارة**

Temperature Celcius (°C)	= K - 273
	$= \frac{5(°F - 32)}{9}$
Temperature Fahreheit (°F)	= 1.8 (°C+32)
Temperature Rankine (°R)	= 1.8 K

Pressure, pression, ضغط

1 bar	= 10^5 Pa
1 atmosphère (atm)	= 1.01325 x 10^5 Pa
1 atmosphère (atm)	= 760 mm Hg
1 pound per square inch (psi)	= 0.0689 bar = 6890 Pa
1 pound per square foot (psf)	= 47.89 x 10^{-5}

Energy, work, heath

Energie, travail, quantité de chaleur طاقة، عمل،كمية الحرارة

1 kilocalorie (kcal)	= 4.186 kJ
1 thermie	= 4.186 MJ
1 British thermal unit (BTU)	= 1.055 kJ
1 kilowatt hour (kWh)	= 3600 kJ

Calorific value, pouvoir calorifique, قيمة حرارية

1BTU/lb	= 2.326 kJ/kg
1 BTU/lb	= 0.555 kcal/kg

Power, puissance, قدرة

1 cheval-vapeur (CV)	= 0.736 kW
1 horse power (HP)	= 0.745 kW

Concentration, concentration, تركيز

1 ppm = 1 part per million	= 10^{-6}
1 ppb = 1 part per billion (milliard)	= 10^{-9}

6. وحدات شائعة مستعملة في الصناعة البترولية والغازية

1 ton (metric) of crude oil	= 7.3 barrels
1 barrel (US)	= 0.14 ton (metric)
1 barrel/day (b/j)	= 50 000 tons/year 1000
1 million tons /year	= 20 000 barrels /day
1 m^3 liquefied natural gas (LNG)	= 600 m^3 gas
1 m^3 natural gas	= 1 kg crude oil = 10 000 kcal
	= 41 860 kJ energetic equivalence

Conversion of units, conversion entre unites تحويل بين الوحدات

Ton oïl equivalent (TOE), Tonne équivalent pétrole (TEP), طن مكافئ نفط

1 TOE	= 41.868 GJ
1 TOE	= 39.68 MBtu
1 TOE	= 11 628 kWh

1 TOE = 1 000 m^3 gas (تكافؤ اصطلاحي من الوجهة الطاقوية)

1 TOE = 7.33 barrels oï (تكافؤ اصطلاحي من الوجهة الطاقوية)

7. تكافؤ طاقوي Equivalence énergétique

Petroleum products, produits pétroliers, منتجات بترولية

1 ton crude oil, pétrole brut	نفط خام = 1 ton oil equivalent (toe)
1 ton gas oil, gasoil,	زيت الغاز = 1 toe
1 ton domestic fuel, fuel oil domestique	زيت الوقود المنزلي = 1 toe
1 ton LPG, GPL	غاز البترول المسال = 1.095 toe
1 ton gasoline or jet fuel	وقود الطائرات النفاثة = 1.048 toe
1 ton heavy fuel, fuel lourd	زيت وقود ثقيل = 0.952 toe

Natural gas, gaz naturel, غاز طبيعي

1 ton	= 1.2 toe
1 mega watt hour (MWh) (PCS), (Q_g)	= 0.072 toe

Coal, charbon, فحم

1 ton oïl coke, coke de pétrole	كوك البترول = 0.762 toe
1 ton coal, charbon	فحم = 0.619 toe

Physical constants Constantes physiques بعض الثوابت الفيزيائية

Constants	Symbol	Value
Avogadro number	N_A	6.02252 x 10^{23}/ mole
Acceleration of gravity	g	9.81 m/s^2 32.18 ft/s^2
Volume of ideal gas, standard (15°C)	V_n	22.4136 litres/g-mole 379 cu.ft/lb-mole
Gas constant, universal (PV = nRT)	R	8.314 J/(mol.°K) 62.36 mm Hg l/g-mole°K (n= g-mole) l: litre 82.057 atm l/ mole°K (n = kg-mole) l: litre 0.7302 atm cu ft lb-mole °R (n = lb-mole

الملحقات

TABLE DE CONVERSION DE TEMPÉRATURE

	°C	°F	°R	°K
°C	1	1,8 (°C) + 32	1,8(°C)+491,7	°C+273,2
°F	(°F-32)/1,8	1	°F+459,7	(°F+459,7)/1,8
°R	(°R-491,7)/1,8	°R—459,7	1	°R/1,8
°K	°K—273,2	1,8(°K)-459,7	1,8 °K	1

NOTE - La température à convertir est celle qui figure dans la colonne centrale. Pour obtenir la conversion en centigrades, lire dans la colonne de gauche. Pour la conversion en Fahrenheit, lire dans la colonne de droite.

°C		°F	°C		°F	°C		°F	°C		°F
-273	-459,4		- 33.9	- 29	-20.2	1.1	34	93.2	36.1	97	206.6
-268	-450		- 33.3	- 28	-18.4	1.7	35	95.0	36.7	98	208.4
-262	-440		- 32.8	- 27	-16.6	2.2	36	96.8	37.2	99	210.2
-257	-430		- 32.2	- 26	-14.8	2.8	37	98.6	37.8	100	212.0
-251	-420		- 31.7	- 25	-13.0	3.3	38	100.4	38.3	101	213.8
-246	-410		- 31.1	- 24	-11.2	3.9	39	102.2	38.9	102	215.6
-240	-400		- 30.6	- 23	- 9.4	4.4	40	104.0	39.4	103	217.4
-234	-390		- 30.0	- 22	- 7.6	5.0	41	105.8	40.0	104	219.2
-229	-380		- 29.4	- 21	- 5.8	5.6	42	107.6	40.6	105	221.0
-223	-370		- 28.9	- 20	- 4.0	6.1	43	109.4	41.1	106	222.8
-218	-360		- 28.3	- 19	- 2.2	6.7	44	111.2	41.7	107	224.6
-212	-350		- 27.8	- 18	- 0.4	7.2	45	113.0	42.2	108	226.4
-207	-340		- 27.2	- 17	1.4	7.8	46	114.8	42.8	109	228.2
-201	-330		- 26.7	- 16	3.2	8.3	47	116.6	43.3	110	230.0
-196	-320		- 26.1	- 15	5.0	8.9	48	118.4	43.9	111	231.8
-190	-310		- 25.6	- 14	6.8	9.4	49	120.2	44.4	112	233.6
-184	-300		- 25.0	- 13	8.6	10.0	50	122.0	45.0	113	235.4
-179	-290		- 24.4	- 12	10.4	10.6	51	123.8	45.6	114	237.2
-173	-280		- 23.9	- 11	12.2	11.1	52	125.6	46.1	115	239.0
-169	-273	-459,4	- 23.3	- 10	14.0	11.7	53	127.4	46.7	116	240.8
-168	-270	-454	- 22.8	- 9	15.8	12.2	54	129.2	47.2	117	242.6
-162	-260	-436	- 22.2	- 8	17.6	12.8	55	131.0	47.8	118	244.4
-157	-250	-418	- 21.7	- 7	19.4	13.3	56	132.8	48.3	119	246.2
-151	-240	-400	- 21.1	- 6	21.2	13.9	57	134.6	48.9	120	248.0
-146	-230	-382	- 20.6	- 5	23.0	14.4	58	136.4	49.4	121	249.8
-140	-220	-364	- 20.0	- 4	24.8	15.0	59	138.2	50.0	122	251.6
-134	-210	-346	- 19.4	- 3	26.6	15.6	60	140.0	50.6	123	253.4
-129	-200	-328	- 18.9	- 2	28.4	16.1	61	141.8	51.1	124	255.2
-123	-190	-310	- 18.3	- 1	30.2	16.7	62	143.6	51.7	125	257.0
-118	-180	-292	- 17.8	0	32.0	17.2	63	145.4	52.2	126	258.8
-112	-170	-274	- 17.2	1	33.8	17.8	64	147.2	52.8	127	260.6
-107	-160	-256	- 16.7	2	35.6	18.3	65	149.0	53.3	128	262.4
-101	-150	-238	- 16.1	3	37.4	18.9	66	150.8	53.9	129	264.2
- 96	-140	-220	- 15.6	4	39.2	19.4	67	152.6	54.4	130	266.0
- 90	-130	-202	- 15.0	5	41.0	20.0	68	154.4	55.0	131	267.8
- 84	-120	-184	- 14.4	6	42.8	20.6	69	156.2	55.6	132	269.6
- 79	-110	-166	- 13.9	7	44.6	21.1	70	158.0	56.1	133	271.4
- 73	-100	-148	- 13.3	8	46.4	21.7	71	159.8	56.7	134	273.2
- 68	- 90	-130	- 12.8	9	48.2	22.2	72	161.6	57.2	135	275.0
- 62	- 80	-112	- 12.2	10	50.0	22.8	73	163.4	57.8	136	276.8
- 57	- 70	- 94	- 11.7	11	51.8	23.3	74	165.2	58.3	137	278.6
- 51	- 60	- 76	- 11.1	12	53.6	23.9	75	167.0	58.9	138	280.4
- 45.6	- 50	- 58.0	- 10.6	13	55.4	24.4	76	168.8	59.4	139	282.2
- 45.0	- 49	- 56.2	- 10.0	14	57.2	25.0	77	170.6	60.0	140	284.0
- 44.4	- 48	- 54.4	- 9.4	15	59.0	25.6	78	172.4	60.6	141	285.8
- 43.9	- 47	- 52.6	- 8.9	16	60.8	26.1	79	174.2	61.1	142	287.6
- 43.3	- 46	- 50.8	- 8.3	17	62.6	26.7	80	176.0	61.7	143	289.4
- 42.8	- 45	- 49.0	- 7.8	18	64.4	27.2	81	177.8	62.2	144	291.2
- 42.2	- 44	- 47.2	- 7.2	19	66.2	27.8	82	179.6	62.8	145	293.0
- 41.7	- 43	- 45.4	- 6.7	20	68.0	28.3	83	181.4	63.3	146	294.8
- 41.1	- 42	- 43.6	- 6.1	21	69.8	28.9	84	183.2	63.9	147	296.6
- 40.6	- 41	- 41.8	- 5.6	22	71.6	29.4	85	185.0	64.4	148	298.4
- 40.0	- 40	- 40.0	- 5.0	23	73.4	30.0	86	186.8	65.0	149	300.2
- 39.4	- 39	- 38.2	- 4.4	24	75.2	30.6	87	188.6	65.6	150	302.0
- 38.9	- 38	- 36.4	- 3.9	25	77.0	31.1	88	190.4	66.1	151	303.8
- 38.3	- 37	- 34.6	- 3.3	26	78.8	31.7	89	192.2	66.7	152	305.6
- 37.8	- 36	- 32.8	- 2.8	27	80.6	32.2	90	194.0	67.2	153	307.4
- 37.2	- 35	- 31.0	- 2.2	28	82.4	32.8	91	195.8	67.8	154	309.2
- 36.7	- 34	- 29.2	- 1.7	29	84.2	33.3	92	197.6	68.3	155	311.0
- 36.1	- 33	- 27.4	- 1.1	30	86.0	33.9	93	199.4	68.9	156	312.8
- 35.6	- 32	- 25.6	- 0.6	31	87.8	34.4	94	201.2	69.4	157	314.6
- 35.0	- 31	- 23.8	0.0	32	89.6	35.0	95	203.0	70.0	158	316.4
- 34.4	- 30	- 22.0	0.6	33	91.4	35.6	96	204.8	70.6	159	318.2

TABLE DE CONVERSION DE TEMPÉRATURE (suite)

°C		°F	°C		°F	°C		°F	°C		°F
71,1	160	320,0	101,1	214	417,2	221	430	806	521	970	1778
71,7	161	321,8	101,7	215	419,0	227	440	824	527	980	1796
72,2	162	323,6	102,2	216	420,8	232	450	842	532	990	1814
72,8	163	325,4	102,8	217	422,6	238	460	860	538	1000	1832
73,3	164	327,2	103,3	218	424,4	243	470	878	543	1010	1850
73,9	165	329,0	103,9	219	426,2	249	480	896	549	1020	1868
74,4	166	330,8	104,4	220	428,0	254	490	914	554	1030	1886
75,0	167	332,6	105,0	221	429,8	260	500	932	560	1040	1904
75,6	168	334,4	105,6	222	431,6	266	510	950	566	1050	1922
76,1	169	336,2	106,1	223	433,4	271	520	968	571	1060	1940
76,7	170	338,0	106,7	224	435,2	277	530	986	577	1070	1958
77,2	171	339,8	107,2	225	437,0	282	540	1004	582	1080	1976
77,8	172	341,6	107,8	226	438,8	288	550	1022	588	1090	1994
78,3	173	343,4	108,3	227	440,6	293	560	1040	593	1100	2012
78,9	174	345,2	108,9	228	442,4	299	570	1058	599	1110	2030
79,4	175	347,0	109,4	229	444,2	304	580	1076	604	1120	2048
80,0	176	348,8	110,0	230	446,0	310	590	1094	610	1130	2066
80,6	177	350,6	110,6	231	447,8	316	600	1112	616	1140	2084
81,1	178	352,4	111,1	232	449,6	321	610	1130	621	1150	2102
81,7	179	354,2	111,7	233	451,4	327	620	1148	627	1160	2120
82,2	180	356,0	112,2	234	453,2	332	630	1166	632	1170	2138
82,8	181	357,8	112,8	235	455,0	338	640	1184	638	1180	2156
83,3	182	359,6	113,3	236	456,8	343	650	1202	643	1190	2174
83,9	183	361,4	113,9	237	458,6	349	660	1220	649	1200	2192
84,4	184	363,2	114,4	238	460,4	354	670	1238	654	1210	2210
85,0	185	365,0	115,0	239	462,2	360	680	1256	660	1220	2228
85,6	186	366,8	115,6	240	464,0	366	690	1274	666	1230	2246
86,1	187	368,6	116,1	241	465,8	371	700	1292	671	1240	2264
86,7	188	370,4	116,7	242	467,6	377	710	1310	677	1250	2282
87,2	189	372,2	117,2	243	469,4	382	720	1328	682	1260	2300
87,8	190	374,0	117,8	244	471,2	388	730	1346	688	1270	2318
88,3	191	375,8	118,3	245	473,0	393	740	1364	693	1280	2336
88,9	192	377,6	118,9	246	474,8	399	750	1382	699	1290	2354
89,4	193	379,4	119,4	247	476,6	404	760	1400	704	1300	2372
90,0	194	381,2	120,0	248	478,4	410	770	1418	710	1310	2390
90,6	195	383,0	120,6	249	480,2	416	780	1436	716	1320	2408
91,1	196	384,8	121	250	482	421	790	1454	721	1330	2426
91,7	197	386,6	127	260	500	427	800	1472	727	1340	2444
92,2	198	388,4	132	270	518	432	810	1490	732	1350	2462
92,8	199	390,2	138	280	536	438	820	1508	738	1360	2480
93,3	200	392,0	143	290	554	443	830	1526	743	1370	2498
93,9	201	393,8	149	300	572	449	840	1544	749	1380	2516
94,4	202	395,6	154	310	590	454	850	1562	754	1390	2534
95,0	203	397,4	160	320	608	460	860	1580	760	1400	2552
95,6	204	399,2	166	330	626	466	870	1598	766	1410	2570
96,1	205	401,0	171	340	644	471	880	1616	771	1420	2588
96,7	206	402,8	177	350	662	477	890	1634	777	1430	2606
97,2	207	404,6	182	360	680	482	900	1652	782	1440	2624
97,8	208	406,4	188	370	698	488	910	1670	788	1450	2642
98,3	209	408,2	193	380	716	493	920	1688	793	1460	2660
98,9	210	410,0	199	390	734	499	930	1706	799	1470	2678
99,4	211	411,8	204	400	752	504	940	1724	804	1480	2696
100,0	212	413,6	210	410	770	510	950	1742	810	1490	2714
100,6	213	415,4	216	420	788	516	960	1760	816	1500	2732

TABLE D'INTERPOLATION

°C	0,56	1,11	1,67	2,22	2,78	3,33	3,89	4,44	5	5,56	6,11	6,67	7,22	7,78	8,33	8,89	9,44	10	10,6	11
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
°F	1,8	3,6	5,4	7,2	9	10,8	12,6	14,4	16,2	18	19,8	21,6	23,4	25,2	27	28,8	30,6	32,4	34,2	36

CORRESPONDANCE SPECIFIC GRAVITY-DEGRE API

Degrés	*Dixièmes de degré A.P.I.*									
A.P.I.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1.0760	1.0752	1.0744	1.0735	1.0727	1.0719	1.0711	1.0703	1.0695	1.0687
1	1.0679	1.0671	1.0663	1.0655	1.0647	1.0639	1.0631	1.0623	1.0615	1.0607
2	1.0599	1.0591	1.0583	1.0575	1.0567	1.0559	1.0551	1.0543	1.0536	1.0528
3	1.0520	1.0512	1.0504	1.0497	1.0489	1.0481	1.0473	1.0465	1.0458	1.0450
4	1.0443	1.0435	1.0427	1.0419	1.0412	1.0404	1.0396	1.0389	1.0381	1.0373
5	1.0366	1.0358	1.0351	1.0343	1.0336	1.0328	1.0320	1.0313	1.0305	1.0298
6	1.0291	1.0283	1.0275	1.0268	1.0261	1.0253	1.0246	1.0238	1.0231	1.0224
7	1.0217	1.0209	1.0201	1.0194	1.0187	1.0179	1.0172	1.0165	1.0157	1.0150
8	1.0143	1.0136	1.0128	1.0121	1.0114	1.0107	1.0099	1.0092	1.0085	1.0078
9	1.0071	1.0064	1.0056	1.0049	1.0042	1.0035	1.0028	1.0021	1.0014	1.0007
10	1.0000	0.9993	0.9986	0.9979	0.9972	0.9965	0.9958	0.9951	0.9944	0.9937
11	0.9930	0.9923	0.9916	0.9909	0.9902	0.9895	0.9888	0.9881	0.9874	0.9868
12	0.9861	0.9854	0.9847	0.9840	0.9833	0.9826	0.9820	0.9813	0.9806	0.9799
13	0.9792	0.9786	0.9779	0.9772	0.9765	0.9759	0.9752	0.9745	0.9738	0.9732
14	0.9725	0.9718	0.9712	0.9705	0.9698	0.9692	0.9685	0.9679	0.9672	0.9665
15	0.9659	0.9652	0.9646	0.9639	0.9632	0.9626	0.9619	0.9613	0.9606	0.9600
16	0.9593	0.9587	0.9580	0.9574	0.9567	0.9561	0.9554	0.9548	0.9542	0.9535
17	0.9529	0.9522	0.9516	0.9509	0.9503	0.9497	0.9490	0.9484	0.9478	0.9471
18	0.9465	0.9459	0.9452	0.9446	0.9440	0.9433	0.9427	0.9421	0.9415	0.9408
19	0.9402	0.9396	0.9390	0.9383	0.9377	0.9371	0.9365	0.9359	0.9352	0.9346
20	0.9340	0.9334	0.9328	0.9322	0.9315	0.9309	0.9303	0.9297	0.9291	0.9285
21	0.9279	0.9273	0.9267	0.9260	0.9254	0.9248	0.9242	0.9236	0.9230	0.9224
22	0.9218	0.9212	0.9206	0.9200	0.9194	0.9188	0.9182	0.9176	0.9170	0.9165
23	0.9159	0.9153	0.9147	0.9141	0.9135	0.9129	0.9123	0.9117	0.9111	0.9106
24	0.9100	0.9094	0.9088	0.9082	0.9076	0.9071	0.9065	0.9059	0.9053	0.9047
25	0.9042	0.9036	0.9030	0.9024	0.9018	0.9013	0.9007	0.9001	0.8996	0.8990
26	0.8984	0.8978	0.8973	0.8967	0.8961	0.8956	0.8950	0.8944	0.8939	0.8933
27	0.8927	0.8922	0.8916	0.8911	0.8905	0.8899	0.8894	0.8888	0.8883	0.8877
28	0.8871	0.8866	0.8860	0.8855	0.8849	0.8844	0.8838	0.8833	0.8827	0.8822
29	0.8816	0.8811	0.8805	0.8800	0.8794	0.8789	0.8783	0.8778	0.8772	0.8767
30	0.8762	0.8756	0.8751	0.8745	0.8740	0.8735	0.8729	0.8724	0.8718	0.8713
31	0.8708	0.8702	0.8697	0.8692	0.8686	0.8681	0.8676	0.8670	0.8665	0.8660
32	0.8654	0.8649	0.8644	0.8639	0.8633	0.8628	0.8623	0.8618	0.8612	0.8607
33	0.8602	0.8597	0.8591	0.8586	0.8581	0.8576	0.8571	0.8565	0.8560	0.8555
34	0.8550	0.8545	0.8540	0.8534	0.8529	0.8524	0.8519	0.8514	0.8509	0.8504
35	0.8498	0.8493	0.8488	0.8483	0.8478	0.8473	0.8468	0.8463	0.8458	0.8453
36	0.8448	0.8443	0.8438	0.8433	0.8428	0.8423	0.8418	0.8413	0.8408	0.8403
37	0.8398	0.8393	0.8388	0.8383	0.8378	0.8373	0.8368	0.8363	0.8358	0.8353
38	0.8348	0.8343	0.8338	0.8333	0.8328	0.8324	0.8319	0.8314	0.8309	0.8304
39	0.8299	0.8294	0.8289	0.8285	0.8280	0.8275	0.8270	0.8265	0.8260	0.8256
40	0.8251	0.8246	0.8241	0.8236	0.8232	0.8227	0.8222	0.8217	0.8212	0.8208
41	0.8203	0.8198	0.8193	0.8189	0.8184	0.8179	0.8174	0.8170	0.8165	0.8160
42	0.8156	0.8151	0.8146	0.8142	0.8137	0.8132	0.8128	0.8123	0.8118	0.8114
43	0.8109	0.8104	0.8100	0.8095	0.8090	0.8086	0.8081	0.8076	0.8072	0.8067
44	0.8063	0.8058	0.8053	0.8049	0.8044	0.8040	0.8035	0.8031	0.8026	0.8022
45	0.8017	0.8012	0.8008	0.8003	0.7999	0.7994	0.7990	0.7985	0.7981	0.7976
46	0.7972	0.7967	0.7963	0.7958	0.7954	0.7949	0.7945	0.7941	0.7936	0.7932
47	0.7927	0.7923	0.7918	0.7914	0.7909	0.7905	0.7901	0.7896	0.7892	0.7887
48	0.7883	0.7879	0.7874	0.7870	0.7865	0.7861	0.7857	0.7852	0.7848	0.7844
49	0.7839	0.7835	0.7831	0.7826	0.7822	0.7818	0.7813	0.7809	0.7805	0.7800
50	0.7796	0.7792	0.7788	0.7783	0.7779	0.7775	0.7770	0.7766	0.7762	0.7758
51	0.7753	0.7749	0.7745	0.7741	0.7736	0.7732	0.7728	0.7724	0.7720	0.7715
52	0.7711	0.7707	0.7703	0.7699	0.7694	0.7690	0.7686	0.7682	0.7678	0.7674
53	0.7669	0.7665	0.7661	0.7657	0.7653	0.7649	0.7645	0.7640	0.7636	0.7632
54	0.7628	0.7624	0.7620	0.7616	0.7612	0.7608	0.7503	0.7599	0.7595	0.7591
55	0.7587	0.7583	0.7579	0.7575	0.7571	0.7567	0.7563	0.7559	0.7555	0.7551
56	0.7547	0.7543	0.7539	0.7535	0.7531	0.7527	0.7523	0.7519	0.7515	0.7511
57	0.7507	0.7503	0.7499	0.7495	0.7491	0.7487	0.7483	0.7479	0.7475	0.7471
58	0.7467	0.7463	0.7459	0.7455	0.7451	0.7447	0.7443	0.7440	0.7436	0.7432
59	0.7428	0.7424	0.7420	0.7416	0.7412	0.7408	0.7405	0.7401	0.7397	0.7393
60	0.7389	0.7385	0.7381	0.7377	0.7374	0.7370	0.7366	0.7362	0.7358	0.7354
61	0.7351	0.7347	0.7343	0.7339	0.7335	0.7332	0.7328	0.7324	0.7320	0.7316
62	0.7313	0.7309	0.7305	0.7301	0.7298	0.7294	0.7290	0.7286	0.7283	0.7279
63	0.7275	0.7271	0.7268	0.7264	0.7260	0.7256	0.7253	0.7249	0.7245	0.7242
64	0.7238	0.7234	0.7230	0.7227	0.7223	0.7219	0.7216	0.7212	0.7208	0.7205

CORRESPONDANCE SPECIFIC GRAVITY-DEGRE API (suite)

Degrés	*Dixièmes de degré A.P.I.*									
A.P.I.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	0.7201	0.7197	0.7194	0.7190	0.7186	0.7183	0.7179	0.7175	0.7172	0.7168
66	0.7165	0.7161	0.7157	0.7154	0.7150	0.7146	0.7143	0.7139	0.7136	0.7132
67	0.7128	0.7125	0.7121	0.7118	0.7114	0.7111	0.7107	0.7103	0.7100	0.7096
68	0.7093	0.7089	0.7086	0.7082	0.7079	0.7075	0.7071	0.7068	0.7064	0.7061
69	0.7057	0.7054	0.7050	0.7047	0.7043	0.7040	0.7036	0.7033	0.7029	0.7026
70	0.7022	0.7019	0.7015	0.7012	0.7008	0.7005	0.7001	0.6998	0.6995	0.6991
71	0.6988	0.6984	0.6981	0.6977	0.6974	0.6970	0.6967	0.6964	0.6960	0.6957
72	0.6953	0.6950	0.6946	0.6943	0.6940	0.6936	0.6933	0.6929	0.6926	0.6923
73	0.6919	0.6916	0.6912	0.6909	0.6906	0.6902	0.6899	0.6896	0.6892	0.6889
74	0.6886	0.6882	0.6879	0.6876	0.6872	0.6869	0.6866	0.6862	0.6859	0.6856
75	0.6852	0.6849	0.6846	0.6842	0.6839	0.6836	0.6832	0.6829	0.6826	0.6823
76	0.6819	0.6816	0.6813	0.6809	0.6806	0.6803	0.6800	0.6796	0.6793	0.6790
77	0.6787	0.6783	0.6780	0.6777	0.6774	0.6770	0.6767	0.6764	0.6761	0.6757
78	0.6754	0.6751	0.6748	0.6745	0.6741	0.6738	0.6735	0.6732	0.6728	0.6725
79	0.6722	0.6719	0.6716	0.6713	0.6709	0.6706	0.6703	0.6700	0.6697	0.6693
80	0.6690	0.6687	0.6684	0.6681	0.6678	0.6675	0.6671	0.6668	0.6665	0.6662
81	0.6659	0.6656	0.6653	0.6649	0.6646	0.6643	0.6640	0.6637	0.6634	0.6631
82	0.6628	0.6625	0.6621	0.6618	0.6615	0.6612	0.6609	0.6606	0.6603	0.6600
83	0.6597	0.6594	0.6591	0.6588	0.6584	0.6581	0.6578	0.6575	0.6572	0.6569
84	0.6566	0.6563	0.6560	0.6557	0.6554	0.6551	0.6548	0.6545	0.6542	0.6539
85	0.6536	0.6533	0.6530	0.6527	0.6524	0.6521	0.6518	0.6515	0.6512	0.6509
86	0.6506	0.6503	0.6500	0.6497	0.6494	0.6491	0.6488	0.6485	0.6482	0.6479
87	0.6476	0.6473	0.6470	0.6467	0.6464	0.6461	0.6458	0.6455	0.6452	0.6449
88	0.6446	0.6444	0.6441	0.6438	0.6435	0.6432	0.6429	0.6426	0.6423	0.6420
89	0.6417	0.6414	0.6411	0.6409	0.6406	0.6403	0.6400	0.6397	0.6394	0.6391
90	0.6388	0.6385	0.6382	0.6380	0.6377	0.6374	0.6371	0.6368	0.6365	0.6362
91	0.6360	0.6357	0.6354	0.6351	0.6348	0.6345	0.6342	0.6340	0.6337	0.6334
92	0.6331	0.6328	0.6325	0.6323	0.6320	0.6317	0.6314	0.6311	0.6309	0.6306
93	0.6303	0.6300	0.6297	0.6294	0.6292	0.6289	0.6286	0.6283	0.6281	0.6278
94	0.6275	0.6272	0.6269	0.6267	0.6264	0.6261	0.6258	0.6256	0.6253	0.6250
95	0.6247	0.6244	0.6242	0.6239	0.6236	0.6233	0.6231	0.6228	0.6225	0.6223
96	0.6220	0.6217	0.6214	0.6212	0.6209	0.6206	0.6203	0.6201	0.6198	0.6195
97	0.6193	0.6190	0.6187	0.6184	0.6182	0.6179	0.6176	0.6174	0.6171	0.6168
98	0.6166	0.6163	0.6160	0.6158	0.6155	0.6152	0.6150	0.6147	0.6144	0.6141
99	0.6139	0.6136	0.6134	0.6131	0.6128	0.6126	0.6123	0.6120	0.6118	0.6115
100	0.6112	0.6110	0.6107	0.6105	0.6102	0.6099	0.6096	0.6094	0.6091	0.6089
101	0.6086	0.6083	0.6081	0.6078	0.6076	0.6073	0.6070	0.6068	0.6065	0.6062
102	0.6060	0.6057	0.6055	0.6052	0.6050	0.6047	0.6044	0.6042	0.6039	0.6037
103	0.6034	0.6032	0.6029	0.6026	0.6024	0.6021	0.6019	0.6016	0.6014	0.6011
104	0.6009	0.6006	0.6003	0.6001	0.5998	0.5995	0.5993	0.5991	0.5988	0.5985
105	0.5983	0.5981	0.5978	0.5976	0.5973	0.5970	0.5968	0.5966	0.5963	0.5960
106	0.5958	0.5955	0.5953	0.5950	0.5948	0.5945	0.5943	0.5940	0.5938	0.5935
107	0.5933	0.5930	0.5928	0.5926	0.5923	0.5920	0.5918	0.5916	0.5913	0.5911
108	0.5908	0.5906	0.5903	0.5901	0.5898	0.5896	0.5893	0.5891	0.5889	0.5886
109	0.5884	0.5881	0.5879	0.5876	0.5874	0.5871	0.5869	0.5867	0.5864	0.5862
110	0.5859	0.5857	0.5854	0.5852	0.5849	0.5847	0.5845	0.5842	0.5840	0.5838
111	0.5835	0.5833	0.5830	0.5828	0.5825	0.5823	0.5821	0.5818	0.5816	0.5813
112	0.5811	0.5809	0.5806	0.5804	0.5802	0.5799	0.5797	0.5794	0.5792	0.5790
113	0.5787	0.5785	0.5783	0.5780	0.5778	0.5776	0.5773	0.5771	0.5768	0.5766
114	0.5764	0.5761	0.5759	0.5756	0.5754	0.5752	0.5750	0.5747	0.5745	0.5743
115	0.5740	0.5738	0.5736	0.5733	0.5731	0.5729	0.5726	0.5724	0.5722	0.5719
116	0.5717	0.5715	0.5713	0.5710	0.5708	0.5706	0.5703	0.5701	0.5699	0.5696
117	0.5694	0.5692	0.5690	0.5687	0.5685	0.5683	0.5681	0.5678	0.5676	0.5674
118	0.5671	0.5669	0.5667	0.5665	0.5662	0.5660	0.5658	0.5656	0.5653	0.5651
119	0.5649	0.5646	0.5644	0.5642	0.5640	0.5638	0.5635	0.5633	0.5631	0.5628
120	0.5626	0.5624	0.5622	0.5620	0.5617	0.5615	0.5613	0.5611	0.5608	0.5606
121	0.5604	0.5602	0.5599	0.5597	0.5595	0.5593	0.5591	0.5589	0.5586	0.5584
122	0.5582	0.5580	0.5578	0.5575	0.5573	0.5571	0.5569	0.5566	0.5564	0.5562
123	0.5560	0.5558	0.5555	0.5553	0.5551	0.5549	0.5547	0.5545	0.5543	0.5540
124	0.5538	0.5536	0.5534	0.5532	0.5530	0.5527	0.5525	0.5523	0.5521	0.5519
125	0.5517	0.5514	0.5512	0.5510	0.5508	0.5506	0.5504	0.5502	0.5499	0.5497
126	0.5495	0.5493	0.5491	0.5489	0.5487	0.5484	0.5482	0.5480	0.5478	0.5476
127	0.5474	0.5472	0.5470	0.5467	0.5465	0.5463	0.5461	0.5459	0.5457	0.5455
128	0.5453	0.5451	0.5448	0.5446	0.5444	0.5442	0.5440	0.5438	0.5436	0.5434
129	0.5432	0.5430	0.5428	0.5426	0.5423	0.5421	0.5419	0.5417	0.5415	0.5413

TABLE
VALEURS DE *L*, *D* ET *H* EN FONCTION DE LA VISCOSITÉ CINÉMATIQUE

Viscosité cinématique à 100 °C mm²/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*	Viscosité cinématique à 100 °C mm²/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*
2.00	7.994	1.600	6.394	7.50	88.85	34.87	53.98
2.10	8.640	1.746	6.894	7.60	91.04	35.94	55.09
2.20	9.309	1.898	7.410	7.70	93.20	37.01	56.20
2.30	10.00	2.056	7.944	7.80	95.43	38.12	57.31
2.40	10.71	2.219	8.496	7.90	97.72	39.27	58.45
2.50	11.45	2.390	9.063	8.00	100.0	40.40	59.60
2.60	12.21	2.567	9.647	8.10	102.3	41.57	60.74
2.70	13.00	2.748	10.25	8.20	104.6	42.72	61.89
2.80	13.80	2.937	10.87	8.30	106.9	43.85	63.05
2.90	14.63	3.132	11.50	8.40	109.2	45.01	64.18
3.00	15.49	3.334	12.15	8.50	111.5	46.19	65.32
3.10	16.36	3.540	12.82	8.60	113.9	47.40	66.48
3.20	17.26	3.753	13.51	8.70	116.2	48.57	67.64
3.30	18.18	3.971	14.21	8.80	118.5	49.75	68.79
3.40	19.12	4.196	14.93	8.90	120.9	50.96	69.94
3.50	20.09	4.428	15.66	9.00	123.3	52.20	71.10
3.60	21.08	4.665	16.42	9.10	125.7	53.40	72.27
3.70	22.09	4.909	17.19	9.20	128.0	54.61	73.42
3.80	23.13	5.157	17.97	9.30	130.4	55.84	74.57
3.90	24.19	5.415	18.77	9.40	132.8	57.10	75.73
4.00	25.32	5.756	19.56	9.50	135.3	58.36	76.91
4.10	26.50	6.129	20.37	9.60	137.7	59.68	78.08
4.20	27.75	6.546	21.21	9.70	140.1	60.87	79.27
4.30	29.07	7.017	22.05	9.80	142.7	62.22	80.46
4.40	30.48	7.560	22.92	9.90	145.2	63.54	81.67
4.50	31.96	8.156	23.81	10.0	147.7	64.86	82.87
4.60	33.52	8.806	24.71	10.1	150.3	66.22	84.08
4.70	35.13	9.499	25.63	10.2	152.9	67.56	85.30
4.80	36.79	10.22	26.57	10.3	155.4	68.90	86.51
4.90	38.50	10.97	27.53	10.4	158.0	70.25	87.72
5.00	40.23	11.74	28.49	10.5	160.6	71.63	88.95
5.10	41.99	12.53	29.46	10.6	163.2	73.00	90.19
5.20	43.76	13.32	30.43	10.7	165.8	74.42	91.40
5.30	45.53	14.13	31.40	10.8	168.5	75.86	92.65
5.40	47.31	14.94	32.37	10.9	171.2	77.33	93.92
5.50	49.09	15.75	33.34	11.0	173.9	78.75	95.19
5.60	50.07	16.55	34.32	11.1	176.6	80.20	96.45
5.70	52.64	17.36	35.29	11.2	179.4	81.65	97.71
5.80	54.42	18.16	36.26	11.3	182.1	83.13	98.97
5.90	56.20	18.97	37.23	11.4	184.9	84.63	100.2
6.00	57.97	19.78	38.19	11.5	187.6	86.10	101.5
6.10	59.74	20.57	39.17	11.6	190.4	87.61	102.8
6.20	61.52	21.38	40.15	11.7	193.3	89.18	104.1
6.30	63.32	22.19	41.13	11.8	196.2	90.75	105.4
6.40	65.18	23.03	42.14	11.9	199.0	92.30	106.7
6.50	67.12	23.94	43.18	12.0	201.9	93.87	108.0
6.60	69.16	24.92	44.24	12.1	204.8	95.47	109.4
6.70	71.29	25.96	45.33	12.2	207.8	97.07	110.7
6.80	73.48	27.04	46.44	12.3	210.7	98.66	112.0
6.90	75.72	28.21	47.51	12.4	213.6	100.3	113.3
7.00	78.00	29.43	48.57	12.5	216.6	101.9	114.7
7.10	80.25	30.63	49.61	12.6	219.6	103.6	116.0
7.20	82.39	31.70	50.69	12.7	222.6	105.3	117.4
7.30	84.53	32.74	51.78	12.8	225.7	107.0	118.7
7.40	86.66	33.79	52.88	12.9	228.8	108.7	120.1

TABLE

VALEURS DE *L*, *D* ET *H* EN FONCTION DE LA VISCOSITÉ CINÉMATIQUE (*suite*)

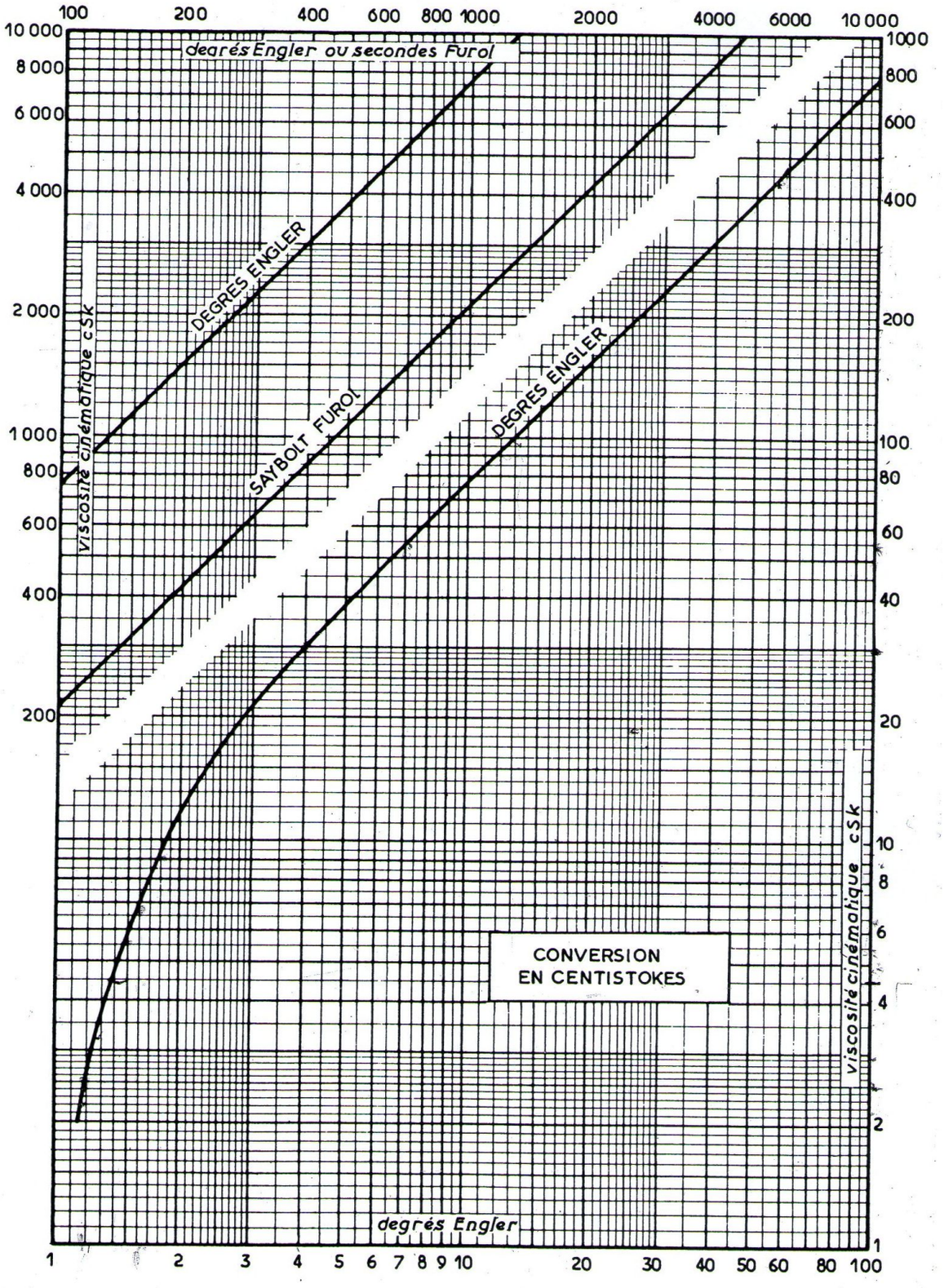
Viscosité cinématique à 100 °C mm²/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*	Viscosité cinématique à 100 °C mm²/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*
13.0	231.9	110.4	121.5	18.5	429.0	224.7	204.3
13.1	235.0	112.1	122.9	18.6	433.2	227.2	205.9
13.2	238.1	113.8	124.2	18.7	437.3	229.7	207.6
13.3	241.2	115.6	125.6	18.8	441.5	232.3	209.3
13.4	244.3	117.3	127.0	18.9	445.7	234.7	211.0
13.5	247.4	119.0	128.4	19.0	449.9	237.3	212.7
13.6	250.6	120.8	129.8	19.1	454.2	239.8	214.4
13.7	253.8	122.6	131.2	19.2	458.4	242.3	216.1
13.8	257.0	124.4	132.6	19.3	462.7	245.0	217.7
13.9	260.1	126.2	134.0	19.4	467.0	247.6	219.4
14.0	263.3	128.0	135.4	19.5	471.3	250.2	221.1
14.1	266.6	129.8	136.8	19.6	475.7	252.9	222.8
14.2	269.8	131.6	138.2	19.7	479.7	255.2	224.5
14.3	273.0	133.5	139.6	19.8	483.9	257.8	226.2
14.4	276.3	135.3	141.0	19.9	488.6	260.9	227.7
14.5	279.6	137.2	142.4	20.0	493.2	263.7	229.5
14.6	283.0	139.1	143.9	20.2	501.5	268.5	233.0
14.7	286.4	141.1	145.3	20.4	510.8	274.4	236.4
14.8	289.7	142.9	146.8	20.6	519.9	279.8	240.1
14.9	293.0	144.8	148.2	20.8	528.8	285.3	243.5
15.0	296.5	146.8	149.7	21.0	538.4	291.3	247.1
15.1	300.0	148.8	151.2	21.2	547.5	296.8	250.7
15.2	303.4	150.8	152.6	21.4	556.7	302.6	254.2
15.3	306.9	152.8	154.1	21.6	566.4	308.6	257.8
15.4	310.3	154.8	155.6	21.8	575.6	314.1	261.5
15.5	313.9	156.9	157.0	22.0	585.2	320.2	264.9
15.6	317.5	158.9	158.6	22.2	595.0	326.4	268.6
15.7	321.1	161.0	160.1	22.4	604.3	332.0	272.3
15.8	324.6	163.0	161.6	22.6	614.2	338.4	275.8
15.9	328.3	165.2	163.1	22.8	624.1	344.5	279.6
16.0	331.9	167.3	164.6	23.0	633.6	350.3	283.3
16.1	335.5	169.4	166.1	23.2	643.4	356.6	286.8
16.2	339.2	171.5	167.7	23.4	653.8	363.3	290.5
16.3	342.9	173.7	169.2	23.6	663.3	369.0	294.4
16.4	346.6	175.8	170.7	23.8	673.7	375.7	297.9
16.5	350.3	178.1	172.3	24.0	683.9	382.1	301.8
16.6	354.1	180.3	173.8	24.2	694.5	388.9	305.6
16.7	358.0	182.5	175.4	24.4	704.2	394.8	309.4
16.8	361.7	189.7	177.0	24.6	714.9	401.9	313.0
16.9	365.6	187.0	178.6	24.8	725.7	408.8	317.0
17.0	369.4	189.2	180.2	25.0	736.5	415.6	320.9
17.1	373.3	191.5	181.7	25.2	747.2	422.4	324.9
17.2	377.1	193.8	183.3	25.4	758.2	429.5	328.8
17.3	381.0	196.1	184.9	25.6	769.3	436.6	332.7
17.4	384.9	198.4	186.5	25.8	779.7	443.0	336.7
17.5	388.9	200.8	188.1	26.0	790.4	449.8	340.5
17.6	392.7	203.0	189.7	26.2	801.6	457.2	344.4
17.7	396.7	205.3	191.3	26.4	812.8	464.4	348.4
17.8	400.7	207.7	192.9	26.6	824.1	471.8	352.3
17.9	404.6	210.0	194.6	26.8	835.5	479.1	356.4
18.0	408.6	212.4	196.2	27.0	847.0	486.6	360.5
18.1	412.6	214.8	197.8	27.2	857.5	492.9	364.6
18.2	416.7	217.3	199.4	27.4	869.0	500.6	368.3
18.3	420.7	219.7	201.0	27.6	880.6	508.3	372.3
18.4	424.9	222.2	202.6	27.8	892.3	515.9	376.4

TABLE

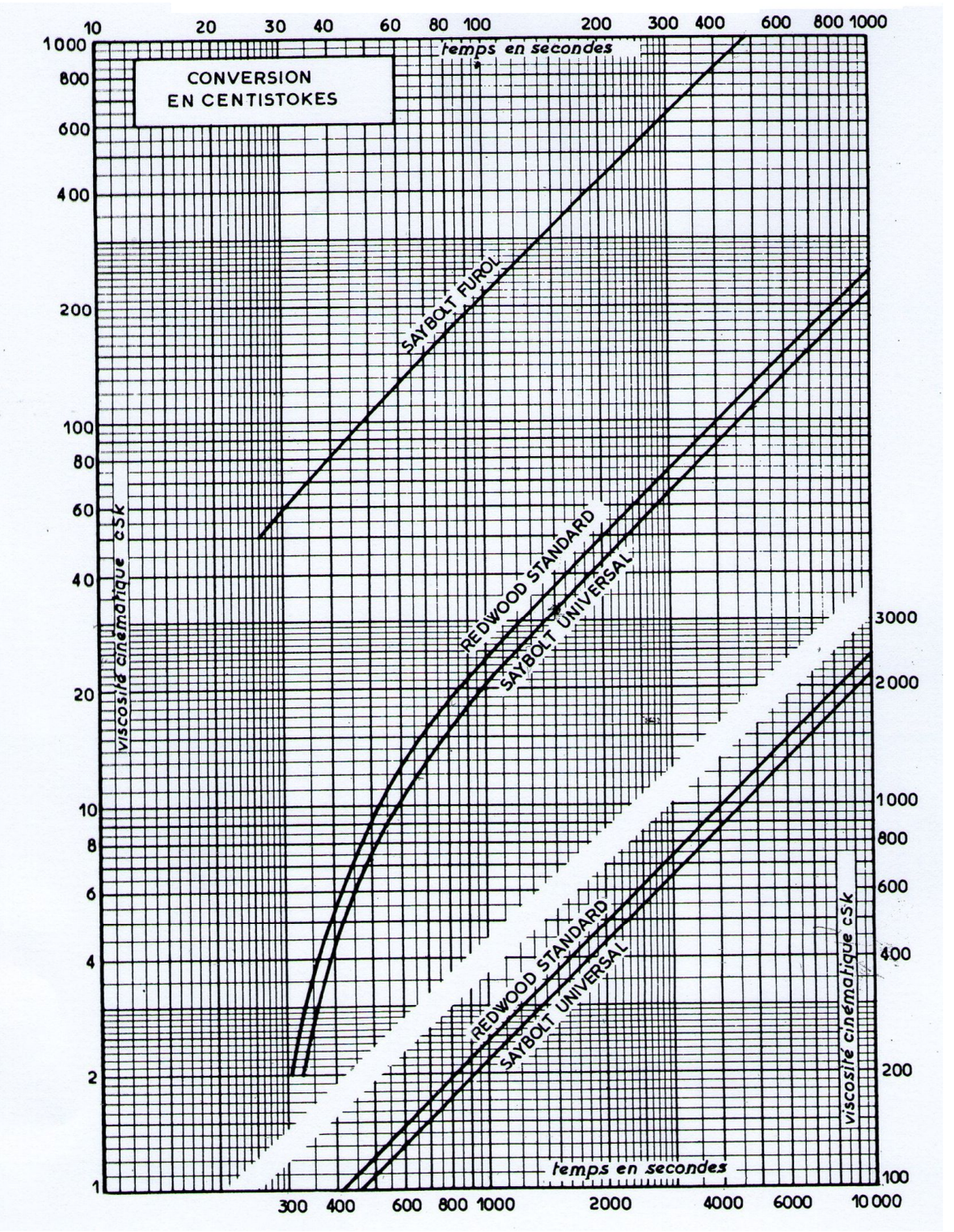
VALEURS DE *L*, *D* ET *H* EN FONCTION DE LA VISCOSITÉ CINÉMATIQUE (*in*)

Viscosité cinématique à 100 °C mm^2/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*	Viscosité cinématique à 100 °C mm^2/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*
28.0	904.1	523.5	380.6	47.5	2 380	1 530	849.2
28.2	915.8	531.2	384.6	48.0	2 426	1 563	863.0
28.4	927.6	538.8	388.8	48.5	2 473	1 596	876.9
28.6	938.6	545.7	393.0	49.0	2 521	1 630	890.9
28.8	951.2	554.5	396.6	49.5	2 570	1 665	905.3
29.0	963.4	562.3	401.1	50.0	2 618	1 699	919.6
29.2	975.4	570.1	405.3	50.5	2 667	1 733	933.6
29.4	987.1	577.6	409.5	51.0	2 717	1 769	948.2
29.6	998.9	585.3	413.5	51.5	2 767	1 804	962.9
29.8	1 011	593.4	417.6	52.0	2 817	1 839	977.5
30.0	1 023	601.6	421.7	52.5	2 867	1 875	992.1
30.5	1 055	622.3	432.4	53.0	2 918	1 911	1 007
31.0	1 086	643.2	443.2	53.5	2 969	1 947	1 021
31.5	1 119	664.5	454.0	54.0	3 020	1 984	1 036
32.0	1 151	686.0	464.9	54.5	3 073	2 022	1 051
32.5	1 184	708.0	475.9	55.0	3 126	2 060	1 066
33.0	1 217	730.2	487.0	55.5	3 180	2 098	1 082
33.5	1 251	752.8	498.1	56.0	3 233	2 136	1 097
34.0	1 286	776.8	509.6	56.5	3 286	2 174	1 112
34.5	1 321	799.9	521.1	57.0	3 340	2 213	1 127
35.0	1 356	823.4	532.5	57.5	3 396	2 253	1 143
35.5	1 391	847.2	544.0	58.0	3 452	2 293	1 159
36.0	1 427	871.2	555.6	58.5	3 507	2 332	1 175
36.5	1 464	896.5	567.1	59.0	3 563	2 372	1 190
37.0	1 501	921.8	579.3	59.5	3 619	2 413	1 206
37.5	1 533	946.8	591.3	60.0	3 676	2 454	1 222
38.0	1 575	972.3	603.1	60.5	3 734	2 496	1 238
38.5	1 613	998.3	615.0	61.0	3 792	2 538	1 254
39.0	1 651	1 024	627.1	61.5	3 850	2 579	1 270
39.5	1 691	1 052	639.2	62.0	3 908	2 621	1 286
40.0	1 730	1 079	651.8	62.5	3 966	2 664	1 303
40.5	1 770	1 106	664.2	63.0	4 026	2 707	1 319
41.0	1 810	1 133	676.6	63.5	4 087	2 751	1 336
41.5	1 851	1 162	689.1	64.0	4 147	2 795	1 392
42.0	1 892	1 191	701.9	64.5	4 207	2 858	1 369
42.5	1 935	1 220	714.9	65.0	4 268	2 882	1 386
43.0	1 978	1 250	728.2	65.5	4 329	2 927	1 402
43.5	2 021	1 280	741.3	66.0	4 392	2 973	1 419
44.0	2 064	1 310	754.4	66.5	4 455	3 018	1 436
44.5	2 108	1 340	767.6	67.0	4 517	3 064	1 454
45.0	2 152	1 371	780.9	67.5	4 580	3 110	1 471
45.5	2 197	1 403	794.5	68.0	4 645	3 157	1 488
46.0	2 243	1 434	808.2	68.5	4 709	3 204	1 506
46.5	2 288	1 466	821.9	69.0	4 773	3 250	1 523
47.0	2 333	1 498	835.5	69.5	4 839	3 298	1 541
				70.0	4 905	3 346	1 558

CONVERSION DE VISCOSITE



CONVERSION DE VISCOSITE



معجم المصطلحات عربي، فرنسي، إنجليزي

أ عربي	فرنسي	إنجليزي
أبراج (ج. برج) النـزع (التعرية)	Colonnes de stripage	Stripping Columns
أبراج إعادة التقطير	Colonnes de rectification	Rectifying column
أبراج التقطير	Colonnes de distillation	Distillation column
أبعاد (ج.بعد)	Dimensions	Dimensions
أبعاد البرج	Dimensions de colonne	Column dimensions
اتجاه الجزيئات	Tendance des molécules	Tendency of molecules
اتزان سائل- بخار	Equilibre liquide - vapeur	Liquid - vapor equilibrium
اتـزان نظري	Equilibre théorique	Theoretical equilibrium
اتساخ أو تقذر-انسداد بالأقذار المتجمعة	Encrassement	Fouling
اتقاد أو اشتعال موجه بالشرارة	Allumage commandé par étincelle	Spark ignition
أثيرات	Ethers	Ethers
إثيل بنزن	Ethylbenzol	Ethylbenzol
إثيل تيريت بوتيل إثير ETBE	Ethyl Tertio Butyl Ether	Ethyl Tertio Butyl Ether
إثيل سيكلوبنتان	Ethyl cyclopentane	Ethyl cyclopentane
إثيل مركبتان	Ethyl mercaptan	Ethyl mercaptan
إجراء أو طريقة	Procédé	Process
إجهاد القص	Contrainte de cisaillement	Shearing stress
أجهزة (ج. جهاز)	Equipement	Equipment
أجهزة (ج.جهاز) الإنذار بالخطر	Appareils d'alarme	Alarm devices
أجهزة قياس	Appareils de mesure	Measuring instrument
أجهزة متحركة	Equipements mobiles	Movable fitting-up
أجهزة مراقبة	Appareils de contrôle	Control instrument
أحادي التكافؤ	Monovalent	Monovalent
أحادي الفلز	Monométallique	Monometallic
احتراق	Combustion	Combustion
احتراق داخلي	Combustion interne	Internal combustion
احتكاك داخلي	Frottement interne	Internal friction
احتياجات (ج. احتياج)	Besoin	Need
احتياجات (ج. احتياج) السوق	Besoins du marché	Market needs
احتياطات (ج احتياطي)	Réserves	Reserves
احتياطي عالمي	Réserve mondiale	Global reserve
احتياطي مؤكد	Réserve prouvée	Proved reserve
إحداثي السيني الأفقي (الفواصل)	Abscisse	Abscissa

Ordinate	Ordonnée	إحداثي الصادي العمودي (التراتيب)
Critical coordinates	Coordonnées critiques	إحداثيات حرجة
Pseudo critical coordinates	Coordonnées pseudo critiques	إحداثيات حرجة كاذبة أو شبه الحرجة
Statistics	Statistiques	إحصائيات (ج.إحصاء)
Free acids	Acides libres	أحماض حرة
Naphthenic acides	Acides naphténiques	أحماض نافثينية
Penetration test	Test de pénétration	اختبار الإختراقية أو النفاذية
Doctor test	Doctor test (essai au plombite de soude)	اختبار الطبيب
Lamp method	Méthode de lampe	اختبار المصباح
Ductility test	Test de ductilité	اختبار المطيلية أو السحوبية
Silica tube test (Grote)	Essai de tube en quartz (Grote)	اختبار أنبوب الكوارتز (لجروت)
Strip copper test	Essai de la lame de cuivre	اختبار صفيحة النحاس
Bombe calorimeter	Bombe calorimètre	اختبار مسعر التفجير أو المسعر القنبلي
Edwin Drake	Edwin Drake	أدوين دريك
Aryl phenol	Phénol aryle	أريل فينول
Isomerisation	Isomérisation	أزمرة أو تماكب
Substitution	Substitution	استبدال
Emusification	Emulsification	استحلاب
Solvent extraction	Extraction par solvant	استخلاص بالمذيب
Exploitation	Exploitation	استغلال
Stabilization	Stabilisation	استقرار أو تثبيت
Exploration	Exploration	استكشاف
Interpolation	Interpolation	استكمال
Stranglehold	Mainmise	استيلاء
Acetylene or ethyne	Acétylène ou éthyne	أستيلين أو إيثين
Cylinder	Cylindre	أسطوانة
Cylinder flash distillation	Cylindre de distillation de flash	أسطوانة التقطير الومضي
Flash drum	Ballon de détente, de flash	أسطوانة التقطير الومضي
Perpendicular cylinder	Cylindre perpendiculaire	أسطوانة عمودية
Navy fleet for the transportation of LNG	Flotte marine pour le transport du GNL	أسطول لنقل الغاز الطبيعي المسال
Asphaltenes	Asphaltènes	أسفالتين
Bottom column	Fond de colonne	أسفل البرج أو قاع البرج
Asphalt	Asphalte	أسفلت
Fertilizers	Engrais	أسمدة (ج. سماد)

Asphalt cement	Ciment asphaltique	إسمنت أسفلتي
Domestic markets	Marchés intérieurs ou locaux	أسواق (ج.سوق) محلية
Exportation market	Marchés à l'exportation	أسواق تصدير
Carbon black	Noir de carbone	أسود الكربون
Spark ignition	Allumage par étincelle,	اشتعال بالشرر
Spontaneous combustion	Combustion spontanée	اشتعـال تلقائي أو ذاتي
Self-ignition, spontaneous ignition	Auto-allumage, allumage spontané	اشتعال ذاتي أو تلقائي
Catalytic reforming	Reforming catalytique	إصلاح بالوسيط الحفاز
Gums	Gommes	أصماغ (ج.صمغ)
Existing gums	Gommes actuelles	أصماغ حالية
Potentiel gums	Gommes potentielles	أصماغ كامنة
Lighting	Eclairage	إضاءة
Additives	Additifs	إضافات
Dispersants	Additifs dispersants	إضافات التشتيت
Extreme pressure additives	Additifs extrême pression	إضافات الضغط الأقصى
Anti wear additives	Additifs anti-usure	إضافات ضد البلى
Antistatic additives	Additifs antistatiques	إضافات مانعة تراكم الكهربائية الساكنة أو المستقرة
Antioxidant additives	Additifs anti-oxydants	إضافات مانعة التأكسد
Anti corrosive additives	Additifs anti-corrosion	إضافات مانعة التآكل
Anti-foam additives	Additifs anti-mousse	إضافات مانعة الرغوة
Rust-proof additives	Additifs anti-rouille	إضافات مانعة الصدأ
Biocide additives	Additifs Biocide	إضافات بيوسيد لمنع نمو البكتيريا
Detergency additives	Additifs détergents	إضافات منظفـة
Antidetonating additives	Additifs anti-détonation	إضافات مانعة للدق لتحسين العدد الأوكتاني
Additives improving the cetane number of diesel	Additifs améliorant l'indice de cétane du gazole	إضافات لتحسين العدد السيتاني لزيت الغاز
Additives improving combustion	Additifs améliorant la combustion	إضافات لتحسين الاحتراق
Additives reducing smoke and soot emissions	Additifs réduisant les émissions de fumées et de suies	إضافات مخفضة الدخان والسناج
Additives improving cold flow	Additifs améliorant l'écoulement à froid	إضافات لتحسين الجريان عند انخفاض الحرارة
Lube oil additives	Additifs pour huile lubrifiante	إضافـات زيوت التزييت
Additives improving the viscosity index	Additifs améliorant l'indice de viscosité	إضافات تحسين معامل اللزوجة
Antifreeze additives	Additif anti-congelant	إضافات مانعة التجمد

Overthrow	Renversement	إطاحة
Lusts	Convoitises	أطماع (ج.طمع)
Reboiling	Rebouillage	إعادة الغليان
Essential considerations	Considérations essentielles	اعتبارات (ج. اعتبار) أساسية
Preparation of crude oil to refining	Préparation du pétrole brut pour le raffinage	إعداد النفط الخام للتكرير
Oven	Four	أفران (ج. فرن) التسخين
Horizontal tube stills	Fours à tubes horizontaux	أفران أنبوبية أفقية
Economy	Economie	اقتصاد
Nitrogen oxides	Oxydes d’azote	أكاسيد الأزوت NOx
Discovery	Découverte	إكتشاف
Acridine	Acridine	أكريدين
Tool	Outil	آلات (ج.آلة)
Electrode	Electrode	إلكترودات (ج.إلكترود)، قطب
Self-ignition, spontaneous ignition	Auto-inflammation, inflammation spontanée	التهاب ذاتي أو تلقائي
Alkylation	Alkylation	ألكلة
Alkene or alkyn	Alcène ou alcyne	ألكين أو ألسين
Aluminium	Aluminium	ألومينيوم
Alumina gel	Gel d’aluminium	ألومينا جال
Adsorption	Adsorption	امتزاز أو ادمصاص
.Pressure Swing Adsorption (P.S.A)	Adsorption à pression basculée	امتزاز تحت ضغط متأرجح
Absorption	Absorption	امتصاص
latente heat absorption	Absorption de chaleur latente	امتصاص الحرارة الكامنة
Inorganic salts	Sels non organiques	أملاح لا عضوية
Amine	Amine	أمين:
Monoethanolamine	Monoethanolamine	أحادي الإيثانول
Primary amine	Amine primaire	أولية
Tertiary amine	Amine tertiaire	ثالثية
Secondary amine	Amine secondaire	ثانوية
Diethanolamine	Diéthanolamine	ثنائي الإيثانول
Triethanoloamine	Triéthanoloamine	ثالثي الإيتانول
Emissions	Emissions	انبعاثات
Test tube	Tube à essai	أنبوب اختبار
Exhaust pipe	Tuyau d’échappement	أنبوب الانفلات أو مأسورة العادم
Capillary tube	Tube capillaire	أنبوب شعري
Water line	Conduite d'eau	أنبوب مائي

Enthalpie or heat content	Enthalpie	أنتالبي أو محتوى حراري
Antracene	Anthracène	أنتراسين
Selection	Sélection	انتقائية
Pyrolysis	Pyrolyse	انحلال حراري
Coalescence	Coalescence	اندماج
benzopyrrole or Indol	Indol ou benzopyrrole	إندول أو بنزوبايرول
Obstruction of pipes and valves	Bouchage des pipes et des vannes	انسداد الأنابيب والصمامات
Melting	Fusion	انصهار
Exhaust particles	Echappement des particules	انفلات جزيئات
Type, manner	Type, manière	أنماط (ج.نمط) نوع
Sulphur trioxide	Acide sulfurique anhydre	أنهيدريد الكبريتيك أو ثالث أكسيد الكبريت SO_3
Sulphur dioxide	Anhydride sulfureux	أنهيدريد كبريتي أو ثاني أكسيد الكبريت SO_2
Ubbelhod	Ubbelhod	أوبلهود
Orthoxylene	Ortho xylène	أورثو زيلين
Ozokerite, ozocerite	Ozocérite, Ozokérite	أوزوكيريت
Octene	Octène	أوكتين
Lead monoxide, litharge	Monoxyde de plomb, litharge	أول أوكسيد الرصاص، ليترج
Olefins	Oléfines	أوليفينات
Diolefines	Dioléfines	أوليفينات ثنائية
Polyolefines	Polyoléfines	أوليفينات متعددة
Ethane	Ethane	إيثان
Ethanol	Ethanol	إيثانول
Bio-Ethanol	Bioéthanol	إيثانول حيوي
Cellulosic ethanol	Ethanol cellulosique	إيثانول سليلوزي
Ethylene or ethyne	Ethylène ou ethène	إيثيلين أو إيثين
Iso Amilene, Isopentene	Iso Amylène, Isopenténe	إيزوأميلين أو إيزوبنتين
Isooctane	Isooctane	إيزوأوكتان
Isoparaffine	Iso paraffine	إيزوبرافين
Isopropyl benzene or cumene	Isopropylbenzène ou cumène	إيزوبروبيل بنزول أو كومين
Isoprene	Isoprène	إيزوبرين
Isopentane	Iso pentane	إيزوبنتان
Isobutane	Isobutane	إيزوبوتان
Isobutene	Iso butène	إيزوبوتين

Isomers	Isomères	إيزوميرات
isohexene	isohexene	إيزوهكسين
Elastomer	Elastomère	إيلاستومر

ب

Well	Puits	بئر (ج, آبار)
Ship	Navire	باخرة
Prefix	Préfixe	بادئة الاسم (بنتـ...)
Paraxylene	Paraxylène	بارا زيلين
Car efficiency parameter (CEP)	Paramètre du rendement du véhicule	بارامتر كفاية المركبة
Parameters	Paramètres	بارامترات (معالم)
Earth's core	Noyau terrestre	باطن الأرض
Pyrrole	Pyrrole	بايرول
Petrochemistry	Pétroléochimie ou pétrochimie	بتروكيمياء
Petrolatum	Petrolatum vaseline	بترولاتوم أو هولام
Vapour	Vapeur	بخار
Water vapour	Vapeur d’eau	بخار الماء
Dry steam	Vapeur sèche	بخار جاف
Superheated steam	Vapeur surchauffée	بخار محمص أو مفرط الإحماء
Saturated vapour	vapeur saturée	بخار مشبع
Cold starting	Démarrage à froid	بدء تشغيل المحرك على البارد
Alternatives	Alternatifs	بدائل
Paraflow	Paraflow	برافلو
Wax, paraffin	Paraffine	برافين
Equivalent normal paraffine	Paraffine normale équivalente	برافين عادي مكافئ
Bright stock	Bright stock	برايستوك
Deisopentanization column, déisopentanizer	Colonne de déisopentanisation, déisopentaniseur	برج إزالة الإيزوبنتان
Stabilization tower or column	Tour ou colonne de stabilisation	برج أو عمود تثبيت
Packed tower or column	Tour ou colonne à garnissage	برج أو عمود محشو
Babylone tower	Tour de Babylone	برج بابل
Lateral stripper column	Colonne de rectification ou de stripage latérale	برج تعرية جانبي
Distillation column	Colonne de distillation	برج تقطير
Atmospheric distillation column	Colonne de distillation atmosphérique	برج تقطير جوي

Vacuum distillation column	Colonne de distillation sous vide	برج تقطير فراغي
Predistillation column	Colonne de prédistillation	برج تقطير مبدئي أو تقطير أول
De-ethanization column; de-ethanizer	Colonne d'éthanisation, dééthaniser	برج فصل الإيثان
Depropanization column, depropanizer	Colonne de dépropanisation, dépropaniseur	برج فصل البروبان
Debutanisation column, debutanizer	Colonne de débutanisation, débutaniseur	برج فصل البيوتان
Barrel	Baril	برميل
Proalcool	Proalcool	برنامج الكحول
Propane	Propane	بروبان
Commercial propane	Propane commercial	بروبان تجاري
Cyclopropane	Cyclopropane	بروبان حلقي أو سيكلوبروبان
Propylene or propene	propylène ou propène	بروبيلين أو بروبين
British Petroleum	British Petroleum	بريتيش بتروليوم
Slowdown in discovery	Ralentissement dans les découvertes	بطء في الاكتشافات
Platinum	Platine	بلاتين
Reaching its highest degree	Atteindre son plus haut degré	بلغ منتهاه
Polymerization	Polymérisation	بلمرة
Cationic polymerization	Polymérisation cationique	بلمرة كاتيونية
Radical polymerization	Polymérisation radicale	بلمرة جذرية
Crystal	Cristal	بلور أو بلورة
Sodium leaded	Plombite de Sodium	بلومبيت الصودا
Wear	Usure	بلي
Normal pentane	Normal pentane	بنتان العادي
Cyclopentane	Cyclopentane	بنتان حلقي أو سيكلوبنتان
Pentene	Pentène	بنتين
Benzene or benzol	Benzène	بنزن أو سائل البنـزول
Benzothiophene	Benzothiophène	بنـزوتيوفين
Isomerisation gasoline	Essence d'isomerisation	بنزين الأزمرة
Catalytic reforming gasoline	Essence de reforming catalytique	بنزين الإصلاح الوساطي
Alkylation gasoline	Essence d'alkylation	بنزين الألكلة
Polymerisation gasoline	Essence de polymérisation	بنزين البلمرة
Coking gasoline	Essence de cokéfaction	بنزين التفحم
Catalytic cracking gasoline	Essence de craquage catalytique	بنزين التكسير الوساطي
Aviation gasoline	Essence d'aviation	بنـزين الطائرات

Straight run gasoline	Essence de distillation directe	بنزين المستقطر المباشر
Gasoline without lead	Essence sans plomb	بنزين بدون رصاص
Unleaded gasoline	Essence sans plomb	بنزين خالي من الرصاص
Viscosity breaking or visbreaking gasoline	Essence de réducteur de viscosité	بنزين خفض اللزوجة
Regular grade gasoline	Essence ordinaire	بنزين عادي
Oxygenous gazoline	Essence oxygénée	بنزين مؤكسج
Super gasoline	Supercarburant	بنزين ممتاز
Crystalline structure	Structure cristalline	بنية بلورية
Special infrastructure	Infrastructure spéciale	بنية تحتية متخصصة
Molecular structure	Structure moléculaire	بنية جزيئية
Chemical structure	Structure chimique	بنية كيماوية
Giant tankers	Navires géants	بواخر عملاقة
Poise	Poise : unité de mesure viscosité dynamique	بواز: وحدة قياس الزوجة الديناميكية
Bupro	Bupro	بوبرو
Butadiene- 3,1	Butadiène-3,1	بوتاديين- 1،3
Cyclobutane	Cyclobutane	بوتان حلقي أو سيكلوبوتان
Porcelaine crucible	Creuset en porcelaine	بوتقة خزفية (من الصيني)
Butylene or butene	Butylène ou butène	بوتيلين أو بوتين
Butene-1	Butène-1	بوتين-1
Butene-2 cis	butène-2cis	بوتين- 2- زيس
Butene-2	Butène-2	بوتين-2
Butene-2 trans	butène-2 trans	بوتين-2- ترانس
Polyisobutylene	Polyisobutylène	بوليمر ازوبوتين
Glycol polyethylene	Polyéthylène glycol	بولي الإيتيلين غليكول
Polyalkylmethacrylate	Polyalkylméthacrylate	بولي ألكيل ميتاكربلات
Polyalkylnaphtalène	Polyalkylnaphtalène	بولي ألكيل نفتالين
Polypropylphenol	Polypropylphénol	بولي بروبيل فينو
Hydrocarbon polymer	Polymère hydrocarboné	بوليمير هيدروكربوني
Co-polymer	Copolymère	بوليمير اسهامي
Polymer ester functions	Polymère à fonctions esters	بوليمير ذات الوظيفة الأستيرية
Environment	Environnement	بيئة
Straight run asphalt	Bitume de distillation directe	بيتومين التقطير المباشر
Blown bitumen, blown asphalt	Bitume soufflé	بيتومين منفوخ أو مؤكسد
Bitumen	bitumine	بيتومين، قار، حمر

Bitumen of regeneration	Bitumes de régénération	بيتومينات الاسترجاع
Special asphalt	Bitumes spéciaux	بيتومينات خاصة
Slow curing	Séchage long	بيتومينات ذات التجفيف البطئ
Rapid curing (RC)	Séchage rapid	بيتومينات ذات التجفيف السريع
Medium curing (MC)	Séchage moyen	بيتومينات ذات التجفيف المتوسط
Industrial asphalt	Bitumes industriels	بيتومينات صناعية
Normal asphalt	Bitumes courants, normaux	بيتومينات عادية أو الصافية
Clear bitumens	Bitumes clairs	بيتومينات فاتحة
Road asphalt	Bitumes routiers	بيتومينات لتعبيد الطرق
Emulsifiable Bitumen	Bitume émulsionnable	بيتومينات مستحلبة
Pigment Bitumen	Bitumes pigmentables	بيتومينات مصبوغة
Fluxed bitumen	Bitumes fluxés	بيتومينات مصهورة أو مسيلة
Modified asphalt	Bitumes modifiés	بيتومينات معدلة
Cut back bitumen	Bitumes fluidifiés	بيتومينات مميعة
Peroxides	Peroxydes	بيروكسيدات هيدروكربونية
Butane	Butane	بيوتان
Commercial butane	Butane commercial	بيوتان تجاري
Cyclobutane	Cyclobutane	بيوتان حلقي أو سيكلوبوتان

ت

Perturbation	Perturbation	اضطراب
Corrosion	Corrosion	تآكل
Equipments corrosion	Corrosion des équipements	تآكل الأجهزة
Nationalization	Nationalisation	تأميم
Static evaporation	Evaporation statique	تبخر إستاتي
Gas evaporation	Evaporation du gaz	تبخر الغاز
Vaporization, evaporation	Vaporisation, évaporation	**تبخر أو تبخير**
Partial vaporization	Vaporisation partielle	تبخر جزئي
Flash vaporization	Vaporisation par détente isenthalpique	تبخير فجائي أو ومضي
Crystallization	Cristallisation	تبلور
Extraction crystallization	Cristallisation par extraction	تبلور استخلاصي
Wetting	Mouillage	تبليل أو ترطيب
Tetralene or tetrahydronaphtalene	Tetralène ou tétrahydronaphtalène	تترالين- تتراهيدرونفتالين
Gazoline stabilization	Stabilisation de l'essence	تثبيت البنزين
Stabilization	Stabilisation	تثبيت أو استقرار

Crude oil stabilization	Stabilisation de pétrole brut	تثبيت أو تركيز النفط الخام
Fractionation	Fractionnement	تجزئة
Drying of natural gas	Séchage du gaz naturel	تجفيف الغاز الطبيعي
Freezing	Congélation	تجمد
Gasoline pool	Pool d'essence	تجميع (حوض) البنزين
Stirring	Agitation	تحريك أو تقليب
Up Grading (improvement of grade)	Amélioration de la qualité, grade	تحسين النوع أو الدرجة
Hydrolysis	Hydrolyse	تحلل بالماء أو تحليل
Sweetening	Adoucissement	تحلية
Salt hydrolysis	Hydrolyse des sels par l'eau	تحليل الأملاح بالماء
Chemical analysis	Analyse chimique	تحليل كيماوي
Hydroconversion	Hydroconversion	تحولات هيدروجينية
Conversion	Conversion	تحويل
Storage	Stockage	تخزين
Overlap	Chevauchement (overlap)	تداخل تقطيري
Temprature gradient	Gradient de température	تدرج (أو الممال) الحراري
Velocity gradient	Gradient de vitesse	تدرج السرعة
Heating	Chauffage	تدفئة
Sediments	Sédiments	ترسبات ، رواسب
Asphalt deposits	Dépôts d’asphalte	ترسبات إسفلتية
Coke lay	Dépôts de coke	ترسبات الكوك
Sédimentation	Sédimentation	ترسيب
Splashing	Barbotage	ترشـاش أو بقبقة البخار
Filtering	Filtration	ترشيح
Synthesis ethers	Synthèse d'éthers	تركيب الأثيرات
Chemical composition	Composition chimique	تركيب كيميائي
Concentration of heavy elements	Concentration des éléments lourds	تركيز العناصر الثقيلة
Molecular concentration	Concentration moléculaire	تركيز جزيئي
Decantation or settling	Décantation	ترويق أو تصفيق
Supply of remote area	Fournir les régions éloignées	تزويد المناطق البعيدة
Total lubrication	Lubrification totale	تزييت أو تزليق
Acceleration of gravity	Accélération de la pesanteur	تسارع الجاذبية
Sublimation	Sublimation	تسامي أو تصعيد
Heating	Chauffage	تسخين

Preheating	Préchauffage	تسخين مسبق
Hydraulic leak	Fuite hydraulique	تسرب هيدرولي
Poisoning of catalysts	Empoisonnement des catalyseurs	تسمم الوسائط المحفزة
Variety of products	Variété de produits	تشكيلة منتجات
Collision of droplet	Collision des gouttelettes	تصادم القطرات الصغيرة أو القطيرات
Correction	Correction	تصحيح
Exportation	Exportation	تصدير
Engine design	Conception du moteur	تصميم المحرك
Classification of crude oil	Classification du pétrole brut	تصنيف النفط الخام
Volatility	Volatilité	تطاير
Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT)	Test de durcissement du bitume	تعتيق البيتومين أي التصلب بمرور الزمن
Erosion of the internal surfaces of pipelines	Erosion des surfaces internes des canalisations	تعرية السطوح الداخلية لخطوط الأنابيب
Engine fuel feed	Alimentation du moteur en carburant	تغذية المحرك بالوقود
Gasification	Gazéification	تغويز أي تحويل إلى غاز
Change of state	Changement d'état	تغير الحالة
Reaction	Réaction	تفاعل
Slow reaction	Réaction lente	تفاعل بطيء
Exothermic reaction	Réaction exothermique	تفاعل طارد للحرارة
Claus process	Procédé de Claus	تفاعل كلوس، إجراء كلوس
Coking	Cokéfaction	تفحيم
Intersection	Intersection	تقاطع
Distillation	Distillation	تقطير
Gasoline distillation & gas separation	Distillation des essences et séparation des gaz	تقطير البنزينات وفصل الغازات
Fractional distillation	Distillation fractionnée	تقطير إنتقائي أو تقطير تجزيئي أو تفاصلي
Topping	Distillation primaire	تقطير أولي
Simple progressive vaporization	Vaporisation progressive simple	تقطير بواسطة التبخير التدريجي
Flash distillation	Distillation flash	تقطير بواسطة التبخير الفجائي
Distillation by repeated vaporization	Distillation par vaporisations répétées	تقطير بواسطة التبخير المتكرر
Simple progressive distillation	Distillation progressive simple	تقطير تدريجي بسيط
Fractional distillation	Distillation fractionnée	تقطير تفاصلي
Destructive distillation	Distillation destructive	تقطير تفككي
Secondary distillation or vacuum distillation	Distillation secondaire ou distillation sous vide	تقطير ثانوي أو فراغي أو خوائي
Atmospheric distillation, Topping	Distillation atmosphérique	تقطير جوي

"Dry" vacuum distillation	Distillation sous vide "sèche"	تقطير فراغي "جاف"
"Semi wet" vacuum distillation	Distillation sous vide "semi humide"	تقطير فراغي "نصف رطب"
"Wet" vacuum distillation	Distillation sous vide "humide"	تقطير فراغي "رطب"
Batch distillation	Distillation discontinue	تقطير قطاعي أو غير المستمر
ASTM distillation	Distillation ASTM	تقطير قياسي أو تقطير ASTM
Straight run distillation	Distillation directe	تقطير مباشر
Continuous distillation, direct run distillation	Distillation continue	تقطير مستمر
Deflection	Courbage	تقوس
Rectification	Rectification	تكرير التقطير
Hydrorefining	Hydroraffinage	تكرير هيدروجيني
Catalytic cracking	Craquage catalytique	تكسير (محفز) بالوسيط المساعد
Catalytic cracking	Craquage catalytique	تكسير بالوسيط
Steam cracking, pyrolysis	Vapocraquage, pyrolyse	تكسير بخاري
Fluid catalytic cracking (FCC)	Craquage catalytique fluide (à lit fluidisé)	تكسير بطريقة السرير الانسيابي أو السائلي
Thermofor catalytic cracking	Craquage catalytique termofor	تكسير ترموفور وساطي
Thermal cracking	Craquage thermique	تكسير حراري
Hydrocracking	Hydrocraquage	تكسير هيدروجيني
Fixed-bed catalytic cracking	Craquage catalytique à lit fixe	تكسير وساطي بطريقة السرير الثابت
Moving bed catalytic cracking	Craquage catalytique à lit mobile	تكسير وساطي بطريقة السرير المتحرك
Houdry process catalytic cracking	Procédé Houdry de craquage catalytique	تكسير وساطي بطريقة هودري
Fluid coking	Cokéfaction fluide	تكويك انسيابي أو سائلي
Delayed coking	Cokéfaction retardée	تكويك مؤجل
Formation of petroleum	Formation du pétrole	تكوين النفط
Intimate contact	Contact intime	تلامس وثيق
Environmental pollution	Pollution de l'environnement	تلوث البيئة
Expansion of volume gas	Détente du volume gazeux	تمدد الحجم الغازي
Free expansion	Détente libre	تمدد حر
Incompatibility	Incompatibilité	تنافر
Epuration	Epuration	تنقية
Detergency	Détergence	تنظيف (القدرة على التنظيف)
Threat	Menace	تهديدات (ج. تهديد)
Catalytic reforming	Reforming catalytique	تهذيب بالوسيط المساعد
Steam reforming	Vaporéformage	تهذيب بخاري بالوسيط المساعد

Equilibrium	Equilibre	توازن
Thermodynamic equilibrium	Equilibre Thermodynamique	توازن ثرموديناميكي
Interfacial tension	Tension interfaciale ou superficielle	توتر سطحي
Standardization	Normalisation	توحيد قياسي أو تقييس
Toluol or toluene	Toluène	تولوول
Counter flow, counter current	Contre courant	تيار معاكس
Cross current	Courant croisé	تيار معترض
Methyl Ether Tertio Amyl	Methyl Ether Tertio Amyl	تيريت أميل ميثيل إيثير (TAME)
Thiophene	Thiophène	تيوفين
Thiols or Mercaptans	Thiols ou Mercaptans	تييول أو المركبتان، كحول كبريتي

ث

Equilibrium constant	Constante d’équilibre	ثابت الاتزان
Integral constant	Constante d’intégrale	ثابت التكامل
Universal ideal gas constant	Constante universelle des gaz parfaits	ثابت عام للغازات المثالية
Perfect gas constant	Constante des gaz parfait	ثابتة الغازات المثالية
Nitrogen dioxide	Bioxyde d'azote	ثاني أكسيد الأزوت (NO_2)
Sulphur dioxide	Acide sulfureux, anhydride sulfureux	ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)
Carbon dioxide	Dioxyde de carbone	ثاني أكسيد الكربون (CO_2)
Disulphide	Disulfure	ثاني كبريتيد
Viscosity-Gravity Constant	Viscosité-Gravité Constante	ثبات اللزوجة والكثافة
Thermal stability	Stabilité thermique	ثبات حراري
Oxidation stability	Stabilité à l’oxydation	ثبات ضد التأكسد
Thermodynamic	Thermodynamique	ثرموديناميكي أو دينامي حراري
Three alternate double bonds	Trois double-liaisons alternées	ثلاث روابط ثنائية متناوبة
Divalent	Bivalent	ثنائي التكافؤ
Bimetallic	Bimétallique	ثنائي الفلز
Dipole	Dipôle	ثنائي القطب
Redwood Second (RS)	Secondes Redwood (SR)	ثواني ريدوود (SR)
Saybolt Second Furol (SSF)	Secondes Saybolt Furol (SSF)	ثواني سايبولت فورول (SSF)
Saybolt Second Universal (SSU)	Secondes Saybolt Universel (SSU)	ثواني سايبولت يونفرسال (SSU)

ج

Gravity	Gravité	جاذبية

Economical side	Coté économique	جانب اقتصادي
Flame front	Front de flamme	جبهة الشعلة أو الإلتبهاب
Alkyl radical	Radical alkyl	جذر ألكيلي
Solid particle	Particules solides	جسيمات صلبة
Flow	Dédit	جريان
Lower part	Partie inférieure	جزء سفلي
Micelle	Micelle	جزيء أو أيون غروي
Jatte	Jatte	جفنه
Gel	Gel	جل
Ice	Glace	جليد (ماء)
Society of Automotive Engineers (SAE)	Société des Ingénieurs d'Automobile	جمعية مهندسي السيارات
High -tension or high voltage	Haute tension ou haut voltage	جهد أو (توتر) عال فوق 650 فلطا
Electric potential	Potentiel électrique	جهد كهربائي
Quality	Qualité	جودة أو نوعية
Fractionating quality	Qualité de fractionnement	جودة التجزئة
Quality of product	Qualité du produit	جودة المنتج

ح

Equilibrium liquid-vapor state	Etat d'équilibre liquide-vapeur	حالة اتزان سائل- بخار
Acid	Acide	حامض
Acetic acid	Acide acétique	حامض الخليك أو الخل
Fatty acids	Acides gras	حامض دهني
Sulphuric acid	Acide sulfurique	حامض الكبريتيك
Sulphuric acid	Acide sulfurique	حامض الكبريتيك H_2SO_4
chlorhydric acid , hydrogen chloride	Acide chlorhydrique	حامض الكلوريدريك HCl
Hydrofluoric acid	Acide fluorhydrique	حامض الهيدروفلوريك HF
Chlorhydric acid , hydrogen chloride	Acide chlorhydrique	حامض الهيدروكلوريك
Carboxyl acid cyclopentane	Acide carboxylique cyclopentane	حامض سيكلوبنتان الكربوكسيل
Carboxyl acid cyclohexane	Acide carboxylique cyclohexane	حامض سيكلوهكسان الكربوكسيل
Erode	Eroder	حت
Volume of investments	Volume des investissements	حجم الاستثمارات
Stroke capacité of cylinder	Volume du cylindre, cylindrée	حجم الاسطوانة الشوطي، الحجم الشوطي
Constant volume	Volume constant	حجم ثابت

Molecular volume	Volume moléculaire	حجم جزيئي
Volume gram-molecule	Volume molécule-gramme	حجم غرام مول
Reduced volume	Volume réduit	حجم مختزل
Molal volume	Volume molaire	حجم مولي
Lower limit of explosivity	Limite inférieure d'explosivité	حد أدنى للانفجارية
Upper limit of explosivity	Limite supérieure d'explosivité	حد أقصى للانفجارية
Limits of explosivity	Limites d'explosivité	حدا الانفجارية
Iron	Fer	حديد (Fe)
Latent heat of fusion	Chaleur latente de fusion	حرارة الانصهار الكامنة
Latente heat of vaporization	Chaleur latente de vaporisation	حرارة التبخر الكامنة
Latent heat of crystallization	Chaleur latente de cristallisation	حرارة التبلور الكامنة
Latent heat of sublimation	Chaleur latente de sublimation	حرارة التصعيد أو التسامي الكامنة
Latent heat of solidification	Chaleur latente de solidification	حرارة التصلب الكامنة
Latent heat of condensation	Chaleur latente de condensation	حرارة التكاثف الكامنة
Condensation heat	Chaleur de condensation	حرارة التكثيف أو التكاثف
Molecular latent heat	Chaleur latente moléculaire	حرارة كامنة جزيئية
Sensible heat	Chaleur sensible	حرارة محسوسة
Specific heat	Chaleur spécifique	حرارة نوعية
Molecular specific heat	Chaleur spécifique moléculaire	حرارة نوعية جزيئية
True specific heat	Chaleur spécifique vraie	حرارة نوعية حقيقية
Medium specific heat	Chaleur spécifique moyenne	حرارة نوعية متوسطة
Thermic	Thermique	حراري
Mobility of lubricating oil	Mobilité de l'huile lubrifiante	حركية الزيت
Packing	Garnissage	حشو
Drilling	Forage	حفر
Field	Champ	حقل (ج .حقول)
Offshore field	Au large des côtes	حقل بحري، حقل مغمور
Oil field	Champ de pétrole	حقل نفطي
Closed fields	Champs fermés	حقول مغلقة
Aromatic cycle	Cycle aromatique	حلقة أرومانية
Naphthenic cycle	Cycle naphténique	حلقة نافثينية

Oil Bath	Bain à huile	حمام أو مغطس زيتي
Wather bath or laboratory	Bath Bain- marie	حمام أو مغطس مائي
Constant temperature water bath	Bain thermostatique	حمام أو مغطس مائي ثابت درجة الحرارة
Overload	Surcharge	حمل زائد
Baffle	Chicanes	حواجز اعتراضية
Incidents,	Incidents	حوادث (ج.حادثة)
Fuel vat	Cuve d’essence	حوض البنزين
Expansion chamber	Chambre d’expansion ou à air	حيز التمدد أو غرفة الهواء

خ

Critical property	Propriété critique	خاصية حرجة
Surfactant	Agent tensio-actif	خافض للتوتر السطحي
Water free	Exempt d’eau	خاليا من الماء
Condensats balloon	Ballon des condensats	خـزان المكثفات
desalting reservoir	Dessaleur	خزان مزيل الأملاح
Reservoir	Réservoir	خزانات (ج. خزان)
Depositing out tank, gun barrel	Réservoir de décantation	خزانات الترقيد، التصفيق، الترسيب
Water tank	Réservoirs d'eau	خزانات المياه
Great loss	Grande perte	خسارة كبيرة
Wood	Bois	خشب
Heat transfer line	Ligne de transfert de chaleur	خط التبادل الحراري
Transméditéranien	Transméditerranéen	خط أنبوب عابر للمتوسط
Gaz Maghreb Europe	Gaz Maghreb Europe	خط أنبوب غاز مغرب أوروبا
Perpendicular line	Ligne perpendiculaire	خط عمودي
Straight line	Ligne droite	خط مستقيم
Parallel line	Ligne parallèle	خط مواز
Throttle	Etranglement	خنق
Thermal properties	Propriétés thermiques	خواص حرارية
Specific properties	Propriétés spécifiques	خواص نوعية
Synthetic fibers	Fibres synthétiques	خيوط (ج.خيط) اصطناعية

د

Increased funtion	Fonction croissante	دالة تصاعدية
Dyne	Dyne	داين
Smoke	Fumée	دخان
Volumetric boiling point	Températures d'ébullition volumétrique	درجات الغليان الحجمية

Degree Engler	Degrés Engler	درجات إنغلر
Temperature	Température	درجة الحرارة
Baumé degree	Degré Baumé	درجة بومي
Self ignition temperature	Température d'auto-allumage	درجة حرارة الاشتعال الذاتي (العفوي)
Bubble temperature	Température de bulle	درجة حرارة التفقع
Pseudo-critical temperature	Température pseudo-critique	درجة حرارة حرجة كاذبة
Absolute Kelvin temperature	Température absolue de Kelvin	درجة حرارة كلفن المطلقة
Reduced temperature	Température réduite	درجة حرارة مختزلة
Centrifugal	Centrifuge	دفع مركزي
Knock	Cliquetis	دق أو خبط
Neutralization number	Indice de neutralité	دليل الحموضة الكلية (أو رقم التعادل)
Diesel index	Indice diesel	دليل (قرينة) الديزل
Viscosité index	Indice de Viscosité	دليل (قرينة) اللزوجة
Blending index	Indice du mélange	دليل المزج
Handbook of Natural Gas Engineering	Guide d'études du gaz naturel	دليل هندسة الغاز الطبيعي
Strategic roll	Rôle stratégique	دور استراتيجي
Thermodynamic refrigeration cycle	Cycle de réfrigération thermodynamique	دورة التبريد الثرمودناميكي
Engine cycle	Cycle du moteur	دورة المحرك
Four - stroke cycle	Cycle à quatre temps	دورة رباعية الأشواط
Standard balloon (flask)	Ballon standard	دورق قياسي
Distillation flask	Ballon à distiller	دورق للتقطير
Western consumers	Pays occidentaux consommateurs	دول غربية مستهلكة
Imported countries	Pays importateurs	دول مستوردة
Producing countries	Pays producteurs	دول منتجة
Dibenzofurane	Dibenzofurane	ديبنزفيوران
Decyl cyclohexane	Decyl cyclohexane	ديسيل سيكلوهكسان
Diphenylmethane	Diphènylmethane	ديفنيل ميتان
Diphenyl	Diphényle	ديفينيل
Decalin	Decaline	ديكالين

ذ

Carbon's atom	Atomes de carbone	ذرات الكربون
Hydrogen's atom	Atomes d'hydrogène	ذرات الهيدروجين

ر

Well head	Tête de puits	رأس البئر

Bond	Liaison	رابطة:
Single bond	Liaison simple	أحادية
Double bond	Liaison double	ثنائية
Triple bond	Liaison triple	ثلاثية
Carbon bond	Liaison carbonée	كربون-كربون أو ترابط كربوني
Column head	Tête de colonne	رأس البرج
Filtrate	Filtrat	راشح
Resin	Résine	راتنجات
Tetra butyl Alcool (TBA)	Tetra butyl Alcool (TBA)	رباعي بوتيل الكحول
Firemans	Pompiers	رجال الإطفاء
Reflux	Reflux	رجع (سائل معاد)
Internal reflux	Reflux interne	رجع داخلي
Cold refluix	Reflux froid	رجع بارد
Hot reflux	Reflux chaud	رجع حار أي ساخن
Intermediate circulating reflux	Reflux circulanr intermédiaire	رجع دوار وسطي
Internal circulating reflux	Reflux circulant interne	رجع دوار داخلي
Internal circulating reflux	Reflux circulant interne	رجع دوار داخلي
Diagram, chart	Diagramme, abaque	رسم بياني
Oil sands	Sable pétrolière	رمال زيتية
Technological rent	Rente technologique	ريع تكنولوجي
Tetravalent, quadrivalent	Tétravalent	رباعي التكافؤ
Effluents	Effluents	روافد (ج.رافد)
Wight spirit	Wight spirit	روح أبيض(ال)
Nuclear magnetic resonance	Résonance magnétique nucléaire	رنـين مغناطيسي نووي

ز

Slope	Pente	زاوية الميل أو الإنحدار
Efflux time	Temps d’écoulement	زمن التدفـق
Oil	Huile	زيت
Bright stock	Bright stock	زيت البريستوك
Solar or gas oil	Huile solaire ou gasoil	زيت السولار (زيت الغـاز)
Oil shale	Schiste bitumineux	زيت الطَّفـل أو زيت الحجري (القـيريّ)
Gas oil	Gasoil	زيت الـغاز

Vacuum Gas-oil	Gasoil sous vide	زيت الغاز الفراغي
Clarified Oil (CLO)	Huile clarifiée	زيت المصفى أو المروق
Fuel oil	Fuel oil	زيت الوقـود
Domestic fuel oil	Fuel oil domestique	زيت الوقـود المنـزلي
Light oil	Huile légère	زيت خفـيـف
Light cycle oil	Huile légère reraffinée	زيت خفيف معاد تكريره
Slurry	Huile épaisse	زيت رخو
Oil in water emulsion	Huile dans eau	زيت في الماء
DeAsphalted Oil (DAO)	Huile désasphaltée	زيت متـروع الإسفـلت
Heavy Neutral Oil, Neutral Viscous Oil	Huile neutre lourde, huile neutre visqueuse	زيت متعادل ثقيل
Light Neutral oil, spindle oil	Huile neutre légère, huile à broches, huile spindle	زيت متعادل خفيف أو زيت متعادل للمغازل
Medium Neutral Oil	Huile neutre moyenne ou semi fluide	زيت متعادل متوسط
Medium oil	Huile moyenne	زيت متوسط
Slop cut	Slop cut	زيت مقتطع
Bright stock	Bright stock, huile lubrifiante à haute viscosité	زيت ناصع (عالي اللزوجة) أو البرايت ستوك
Oiliness, lubricity	Onctuosité, pouvoir lubrifiant	زيتية أو دبقية
Xylene or xylol	Xylène	زيلين أو زيلول
Base stock, stock oil	Huiles de base	زيوت الأساس
Cylinder oil	Huiles à cylindre	زيوت الأسطوانات
Lubricating oils	Huiles lubrifiantes	زيوت التزييت أو التزليق
Motor oils, crankcase oils	Huiles moteur	زيوت المحركات
Diester oils	Diester oils (lubrifiant synthétique)	زيوت ثنائيات الأستر
Heavy lubricatings oils	Huiles lubrifiantes épaisses	زيوت اتزليف كثيفة
Particular oihs	Huiles particulières	زيوت خاصة
Industrial oils	Huiles industrielles	زيوت صناعية
Insulating oils, electrical insulating oils	Huiles isolantes	زيوت عازلة
Metal cuting oils	Huiles de coupe des métaux	زيوت قطع المعادن
Heavy oils	Huiles lourdes	الزيوت الثقيلة
Paraffino-paraffinic oils	Huiles paraffino-paraffiniques	زيوت برافينية/ برافينية
Paraffino-naphthenic oils	Huiles paraffino-naphténiques	زيوت برافينية/ نافثينية
Naphteno-parafinic oils	Huiles naphténo-paraffiniques	زيوت نافثينية/ برافينية
Naphteno-naphtenic oils	Huiles naphténo-naphténiques	زيوت نافثينية/ نافثينية

Zeolite	Zéolite	زيوليت

س

Liquid	Liquide	سائل
Liquid -vapor	Liquide - vapeur	سائل – بخار
Ethyl fluid	Fluide d’éthyle	سائل الإيثـيل
overflow	Trop plein	سائل فائض
Saturated liquid	Liquide saturé	سائل مشبع
Spectrometer	Spectromètre	سبكترومتر أو مقياس الطيف
Mass spectrometer	Spectromètre de masse	سبكترومتر كتلي أو مقياس طيف الكتلة
Stoke: measurement unit	Stoke: unité de mesure	ستوك: وحدة قياس اللزوجة الكينيماتية
Speed or Velocity	Vitesse	سرعة
Settling velocity	Vitesse de décantation	سرعة الترويق
Linear speed or velocity	Vitesse linéaire	سرعة خطية
Rotating speed	Vitesse de rotation	سرعة الدوران
Interface	Interface	سطح التماس أو سطح بيني
Plane	Plan	سطح مستو
Heat capacity	Capacité calorifique	سعة حرارية
Specific heat capacity	Capacité calorifique spécifique	سعة حرارية نوعية
closed capacity	Capacité fermée	سعة مغلقة
Cyclopentadiene	Cyclopentadiene	سكلوبنتديين
Ction	Chaîne de liquéfaction du gaz naturel	سلسلة إسالة الغاز الطبيعي
Chain :	Chaîne :	سلسلة:
Branched chain	Chaîne ramifiée	متشعبة أو متفرعة
Linear chain	Chaîne linéaire	مستقيمة
Logarithmic scale	Echelle logarithmique	سلم اللوغاريتمات
Scale Reference	Echelle de référence	سلم مرجعي
Silica (silicon dioxide)	Silice (bioxyde de silicium)	سليكا (ثاني أكسيد السليكون)
Silica gel	Gel de silice	سليكاجال
Headspace	Ciel gazeux	سماء غازي
Centipoise	Centipoise	سنتي بواز
Centistoke	Centistoke	سنتي ستوك
Centimètre-gramme-seconde (C.G.S)	Centimètre-gramme-seconde (C.G.S)	سنتيمتر–غرام–ثانية (س.غ.ث)

Cyanide	Cyanure	سيانير
Domination	Domination	سيطرة
Cycloparaffin	Alcanes cycliques ou Cycloalcanes	سيكلانات أو ألكانات حلقية
Aluminium silicate	Silicate d'aluminium	سيليكات الألمنيوم

ش

Sulphide ion	ion de sulfure	شاردة (أيون) كبريتية ذرة ذات شحنة كهربائية
Network of pipe-line	Réseau de pipeline	شبكة الخطوط الأنابيب
Foam products network	Réseau de produits à mousse	شبكة المواد الرغوية
Semi solid	Semi-solide	شبه صلب
Well head, Christmas tree	Tête de puits, Arbre de Noël	شجرة رأس البئر
Negative charges	Charges négatives	شحنات (ج.شحنة) سالبة
Satatic electric charge	Charge électrique statique	شحنات كهربائية استاتية
Positive charges	Charges positives	شحنات موجبة
Lubricating grease	Graisse lubrifiantes	شحوم التزليق
Electric spark	Etincelle électrique	شرارة كهربائية
American Society of Testing Materials (ASTM)	Société Américaine pour l'Essai des Matériaux	شركة أمريكية لاختبارات المواد (ال)
Operative conditions	Conditions opératoires	شروط تشغيلية
Ray	Rayon	شعاع
Circle ray	Rayon du cercle	شعاع الدائرة
Paralyze the economy	Paralyser l’économie	شل الاقتصاد
Paraffin wax	Paraffine solide, paraffine	شمع أبيض
Wax	Cire	شمع أصفر
Ignition plug	Bougie d’allumage	شمعة الاشتعال
Impurities	Impuretés	شوائب (ج. شائبة)
Organic impurities	Impuretés organiques	شوائب عضوية
Non organic impurities	Impuretés non organiques	شوائب غير عضوية
Mechanicals impurities	Impuretés mécaniques	شوائب ميكانيكية
Combustion- expansion stroke	Temps de combustion-expansion	شوط الاحتراق-التمدد
Compression-ignition stroke	Temps d'allumage par compression	شوط الاشتعال بالانضغاط
Exhaust stroke	Temps d’échappement	شوط الانفلات أو التنفيس
Intake stroke	Temps d’admission	شوط السحب

ص

Sheet metal	Toles metalliques	صفائح (ج. صفيحة) معدنية
Absolute zero	Zéro absolu	صفر مطلـق
Sol	Sol	صل
Valve	Soupape	صمام
Exhaust valve	Soupape d’échappement	صمام الانفلات أو صمام العادم
Mixing tap or mixing valve	Vanne de mélange ou vanne mélangeuse	صمام الخلط أو المزج
Intake valve	Soupape d’admission	صمام السحب
Diffuser valve	Clapet diffuseur	صمام النشر
Relief valve	Vanne de détente	صمام تصريف
Level control valve	Vanne de contrôle du niveau	صمام مراقبة المستوى
Petrochemical industry	Industrie pétrochimique	صناعة بتروكيمياوية
Storage tank	Réservoir de stockage	صهاريج التخزين
Tank	Réservoir	صهريج
Theoritical trays	Plateaux théoriques	صواني (ج. صينية) نظرية
Bubble-cap trays	Plateaux à calottes ou à cloches	صواني ذات طواقي فقاعية
Valve trays	Plateaux à clapets	صواني صمامية أي ذات الصمامات
Uniflux trays	Plateaux Uniflux	صواني صمامية أي ذات الصمامات
Down comerless trays	Plateaux sans déversoir	صواني غير مزودة بمواسير التصريف
Sieve trays	Plateaux à tamis	صواني مثقبة أو منخلية
Down comer trays	plateaux à déversoir	صواني مزودة بمواسير التصريف
Ray	Rayon	شعاع
Circle ray	Rayon du cercle	شعاع الدائرة
Paralyze the economy	Paralyser l’économie	شل الاقتصاد
Paraffin wax	Paraffine solide, paraffine	شمع أبيض
Wax	Cire	شمع أصفر
Ignition plug	Bougie d’allumage	شمعة الاشتعال
Impurities	Impuretés	شوائب (ج. شائبة)
Organic impurities	Impuretés organiques	شوائب عضوية
Non organic impurities	Impuretés non organiques	شوائب غير عضوية
Mechanicals impurities	Impuretés mécaniques	شوائب ميكانيكية
Combustion- expansion stroke	Temps de combustion-expansion	شوط الاحتراق-التمدد

Compression-ignition stroke	Temps d'allumage par compression	شوط الاشتعال بالانضغاط
Exhaust stroke	Temps d’échappement	شوط الانفلات أو التنفيس
Intake stroke	Temps d’admission	شوط السحب

ص

Sheet metal	Toles metalliques	صفائح (ج. صفيحة) معدنية
Absolute zero	Zéro absolu	صفر مطلـق
Sol	Sol	صل
Valve	Soupape	صمام
Exhaust valve	Soupape d’échappement	صمام الانفلات أو صمام العادم
Mixing tap or mixing valve	Vanne de mélange ou vanne mélangeuse	صمام الخلط أو المزج
Intake valve	Soupape d’admission	صمام السحب
Diffuser valve	Clapet diffuseur	صمام النشر
Relief valve	Vanne de détente	صمام تصريف
Level control valve	Vanne de contrôle du niveau	صمام مراقبة المستوى
Petrochemical industry	Industrie pétrochimique	صناعة بتروكيمياوية
Storage tank	Réservoir de stockage	صهاريج التخزين
Tank	Réservoir	صهريج
Theoritical trays	Plateaux théoriques	صواني (ج. صينية) نظرية
Bubble-cap trays	Plateaux à calottes ou à cloches	صواني ذات طواقي فقاعية
Valve trays	Plateaux à clapets	صواني صمامية أي ذات الصمامات
Uniflux trays	Plateaux Uniflux	صواني صمامية أي ذات الصمامات
Down comerless trays	Plateaux sans déversoir	صواني غير مزودة بمواسير التصريف
Sieve trays	Plateaux à tamis	صواني مثقبة أو منخلية
Down comer trays	plateaux à déversoir	صواني مزودة بمواسير التصريف
Jet trays	Plateaux à jet	صواني نافورية
Soda	Soude	صودا
Caustic soda, sodium hydroxide	Soude caustique, hydroxyde de sodium	صودا كاوية، هيدروكسيد الصوديوم
Sodium	Sodium	صوديوم (Na)
Formula	Formule	صيغة:
General formula	Générale	عامة
Developed formula	Développée	منشورة
Real ou fonctional plate	Plateau fonctionnel ou reel	صينية عملية أوحقيقية
Theoretical plate	Plateau théorique	صينية نظرية

ض

Ajustement carburetion	Réglage de la carburation	ضبط الكربنة
Noise	Bruit	ضجيج
Damage	Dégât, détérioration	ضرر
Pressure	Pression	ضغط
Partial vapor pressure	Tension de vapeur partielle	ضغط البخار الجزئي
True vapor pressure	Tension de vapeur vraie	ضغط البخار الحقيقي
Total vapor pressure	Tension de vapeur totale	ضغط البخار الكلي
Saturated vapor pressure	Tension de vapeur saturante	ضغط البخار المشبع
Vapor pressure "Reid"	Tension de vapeur "Reid"	ضغط البخار بطريقة "ريد"
Differential pressure	Pression différentielle	ضغط تفاضلي أو ضغط فرقي
Constante pressure	Pression constante	ضغط ثابت
Partial pressure	Pression partielle	ضغط جزئي
Atmospheric pressure	Pression atmosphérique	ضغط جوي
Critical pressure	Pression critique	ضغط حرج
True critical pressure	Pression critique vraie	ضغط حرج حقيقي
Pseudo-critical pressure	Pression-pseudo critique	ضغط حرج كاذب
Reduced pressure	Pression réduite	ضغط مختزل
Absolute pressure	Pression absolue	ضغط مطلق

ط

Aircraft	Avion	طائرة
Renewable energies	Energies renouvelables	طاقات متجددة
Energy	Energie	طاقة
Nuclear energy	Energie nucléaire	طاقة نووية
Wind Energy	Energie éolienne	طاقة الرياح
Reffinery capacity	Capacité de raffinage	طاقة تكريرية
Refinery capacity	Capacité de raffinage	طاقة تكريرية
Global refinery capacity	Capacité globale de raffinage	طاقة تكريرية إجمالية
Thermal energy	Energie thermique	طاقة حرارية
Geothermal energy	Energie géothermique	طاقة حرارية جوفية
Solar energy	Energie solaire	طاقة شمسية
Latent or potential energy	Energie latente ou potentielle	طاقة كامنة
Hydropower	Energie hydraulique	طاقة مائية

Preferred energy	Energie préférée	طاقة مفضلة
Clean energy	Energie propre	طاقة نظيفة
Layer, stratum	Couche	طبقة
Chemical nature	Nature chimique	طبيعة كيميائية
Naturally	Naturellement	طبيعيا
Ejection	Expulsion	طرد
Centrifugal separation	Séparation par centrifugation	طرد مركزي
Graphical -analytical methods	Methodes grapho-analytiques	طرق تخطيطية تحليلية
Electrical methods	Méthodes électriques	طرق كهربائية
Chemical methods	Méthodes chimiques	طرق كيماوية
Mechanical methods	Méthodes mécaniques	طرق ميكانيكية
Methods of evaluation and testing	Méthodes d'évaluation et d'essai	طرق(ج. طريقة) تقويم واختبار
Capillary tube	Tube capillaire	طريقة الأنبوب الشعري
Trial and error method	Methode d'approximations successives	طريقة التجربة والخطأ
Ring and Ball method	Méthode bille et anneau	طريقة الحلقة والكرة
Electronique density	Densité electronique	طريقة الكثافة الإلكترونية
Hydrometer	Hydromètre	طريقة المكثاف
.Obryadtchikov, Smidovicht method	Méthode de.Obryadtchikov, Smidovicht	طريقة أوبرياتشكوف – سميدوفيتش
Bender Method	Methode Bender	طريقة بندر
Piroomov & Beiswenger method	Methode de Piroomov & Beiswenger	طريقة بيروموف و بيسونغر
Dean-Stark method	Méthode de Dean-Stark	طريقة دين ستارك
Specific gravity bottel or Picnometer	Picnomètre	طريقة قنينة الكثافة
Merox Method (Mercaptan Oxidation)	Méthode Merox	طريقة ميروكس
W.L. Nelson, R.J. Harvey method	Méthode de W.L. Nelson, R.J. Harvey	طريقة نلسون وهارفي
Road test	Esai sur route	طريق الطريق
Motor octane number (MON)	Indice d'octane moteur	طريقة المحرك أو الرقم الأكتاني الحركي
Research Octane Number (RON)	Indice d'octane recherche	طريقة البحث أو الرقم الأكتاني المخبري
Tonne, ton	Tonne	طن
Caps	Calottes, cloches	طواقي (ج طاقية)
Vapor phase	Phase vapeur	طور بخاري
Liquid phase	Phase liquide	طور سائل
Gas phase	Phase gazeuse	طور غازي
Dispersed phase	Phase dispersée	طور مبعثر (بفتح الثـاء)

Continuous phase	Phase continue	طور مبعثر (بكسر الثـاء)
Length	Longueur	طول
Activated clay	Terre activée	طين منشطة

ظ

Joule-Thomson effect	Effet de Joule- Thomson	ظاهرة جول – تومسون
Operative conditions	Conditions opératoires	ظروف التشغيل
Atmospheric conditions	Conditions atmosphériques	ظروف جوية
Geological and chemical conditions	Conditions géologiques et chimiques	ظروف جيولوجية وكيميائية
Dynamic conditions	Conditions dynamiques	ظروف ديناميكية أي حراكية
Normal conditions	Conditions normales	ظروف عادية
Standard conditions	Conditions normalisées	ظروف قياسية أو معيارية
Tangent	Tangent	ظل الزاوية، مماس
Natural phenomenon	Phénomène naturel	ظواهر (ج. ظاهرة) فيزيائية

ع

Intercontinental	Intercontinental	عابر للقارات
Heat insulator	Calorifuge, Isolement thermique	عازل حراري
Gas separators	Séparateurs de gaz	عازلات أو فواصل الغـاز
Suspended in gas	en suspension dans le gaz	عالقة في الغاز
Gelling agent	Agent gélifiant	عامل إجماد أو مساعد تجلتن
Emulsifying agent	Agent émulsionnant, émulsifiant	عامل استحلاب أو مستحلب (بكسر اللام)
Characterization factor	Facteur de caractérisation	عامل التخصيص أو التمييز
Fluxing agent	Fondant	عامل الصهر، الصَهور
Protection agent	Agent de protection	عامل الوقاية
Molecule number	Nombre de molécules	عدد الجزيئات
Cetane number	Nombre de cétane	عدد السيتان
Plate number	Nombre de plateaux	عدد الصواني
Effective plates number	Nombre de plateaux réels	عدد الصواني الحقيقية
Theoretical plates number	nombre de plateaux théoriques	عدد الصواني النظرية
Mole number	Nombre de moles	عدد المولات
Octane number	Nombre ou indice d’octane	عدد أو رقم أوكتاني
Aromatics-aromatic products	Aromatiques-produits aromatiques	عطريات أو مواد أروماتية
Mechanical damage	Détérioration mécanique	عطل أوضرر ميكانيكي
Needle of manometer	Aiguille de manomètre	عقرب المانوميتر

Reversible	Réversible	عكسي
Correlation	Corrélation	علاقات متبادلة أو ترابط
Correlation	Corrélation	علاقة ترابطية
Reciprocal relation	Relation réciproque	علاقة عكسية
Molecular rearrangement processes	Procédés de réarrangement moléculaire	عمليات إعادة تشكيل الجزيئات الهيدروكربونية
Production operations	Opérations de production	عمليات الإنتاج
Sweetening processes	Procédés d'adoucissement	عمليات التحلية
Conversion processes	Procédés de conversion	عمليات التحويل
Secondary conversion processes	Procédés de conversion secondaire	عمليات التحويل الثانوية
Chemical conversion processes	Procédés de conversion chimique	عمليات التحويل الكيميائي
Chemical treatment processes	Procédés de traitement chimique	عمليات التحويل الكيميائي
Tankage	Opérations de stockage	عمليات التخزين
Drilling operations	Opérations de forage	عمليات التنقيب
Epuration processes	Procédés d'épuration	عمليات التنقية
Physical separation processes	Procédés de séparation physique	عمليات الفصل الفيزيائي
Finishing treatment processes	Procédés de traitement de finition	عمليات المعالجة النهائية (التكميلية)
Improvement properties processes	Procédés d'amélioration de propriétés	عمليات تحسين الخصائص
Environment protection processes	Procédés pour la protection de l'environnement	عمليات خاصة بحماية البيئة
Operations:	Opérations	عمليات: (ج.عملية)
Desalting process	Procédé de dessalage	عملية إزالة الأملاح
Dehydratation process	Opération de déshydratation	عملية إزالة الماء
Contrôle operation	Opération de contrôle	عملية التحكم
Atomisation operating	Opération d’atomisation	عملية التذرية
Lubrication operating	Opération de lubrification	عملية التزييت
Degassing operation	Opération de dégazage	عملية عزل الغازات
Opération, method, process	Opération, méthode, procédé	عملية، طريقة، إجراء
Packed column or tower	Colonne ou tour à garnissage	عمود أو برج محشو
Element sulphur	Element de soufre	عنصر الكبريت
Free element	Elément libre	عنصر حر
Baffles	Chicanes	عوارض (ج.عارضة) أو حواجز
Float	Flotteur	عوامة

غ

Combustion gas; blue gas	Gaz de combustion	غازات الاحتراق أو غاز المداخن
Fuel gas	Gaz combustible	غاز الوقود
Light vacuum gas-oil	Gas-oil sous vide léger	غاز أويل فراغي الخفيف
Vacuum gas-oil	Gas-oil sous vide	غاز أويل فراغي أو زيت الغاز الفراغي
Real gas	gaz réel	غاز حقيقي/ غازات حقيقية
Liquefied natural gas (LNG)	Gaz naturel liquéfié	غاز طبيعي مسال
Gas	Gaz	غاز:
Exhaust gas	Gaz d'échappement	العادم
Perfect gas (ideal)	Gaz parfait (idéal)	مثالي
Synthesis gas	Gaz de synthèse	اصطناعي
Naturel gas	gaz naturel	طبيعي
Free gas	Gaz libre	طليق
Non ideal gas	Gaz non idéal	غير مثالي
Dissolved gas	Gaz dissous	مذاب
Liquefied petroleum gases (LPG)	Gaz de pétrole liquéfiés	غازات البترول المسيلة
Cracked gases	Gaz de craquage	غازات التكسير
Refinery gases	Gaz de raffineries	غازات المصافي
liquefied refinery gases (LRG)	Gaz de raffinerie liquéfiés (GRL)	غازات المصافي المسيلة
Industrial gases	Gaz industriels	غازات صناعية
Natural gases	Gaz naturels	غازات طبيعية
Unsaturatedes gases	Gaz non saturés	غازات غير مشبعة
Noncondensable gases	Gas incondensables	غازات غير مكثفة
Condensable gases	Gaz condensables	غازات قابلة للتكاثفِ
Saturated gases	Gaz saturés	غازات مشبعة
Associated gases; Casinghead gases (USA)	Gaz associés au pétrole	غازات مصاحبة للبترول
Heavy vacuum gas-oil	Gas-oil sous vide lourd, distillat sous vide lourd	غازأويل الفراغي الثقيل أو قطارة فراغية ثقيلة
Medium vacuum gas-oil	Gas-oil sous vide moyen, distillat sous vide moyen	غازأويل الفراغي الوسطي أو قطارة فراغية وسطية
Motor Spirit or motor gazoline	Essence pour moteurs	غازولين أو (بنزين) محركات السيارات
Molecular sieves	Tamis moléculaires	غرابيل (ج.غربال) جزيئية
Water wash	Lavage avec de l'eau	غسل بالماء
Membrane of manometer	Membrane du manomètre	غشاء المانوميتر

Boiler	Chaudière	غلايات (ج.غلاية)
Boiling	Ebullition	غليان
Heteregeneous	Hétérogène	غير متجانس التركيب
Gas chromatography	Chromatographie en phase gazeuse	كروماتوغرافيا غازية

ف

Gap	Gap	فجوة تقطيرية
Induction period	Période d'induction	فترة التخلق الصمغي
Coal	Coke coal	فحم حجري
Mattress metal	Matelas métallique	فرش معدني
Hypothesis (pl. hypotheses)	Hypothèse	فرضية
Avogadro hypothesis	Hypothèse d'Avogadro	فرضية أفوقادرو
Overheating	Surchauffe	فرط الإحماء
Overflash	Overflash	**فرط التبخير**
Detonation,	Détonation	فرقعة
Transient knock	Détonation transitoire	فرقعة عابرة أو مؤقتة
Pipe still furnace, tube still furnace	Four tubulaire	فرن أنبوبي
Topping furnace	Four de distillation atmosphérique	فرن تقطير جوي
Vaccum furnace distillation	Four de distillation sous vide	فرن تقطير فراغي
Depropanation, depropanization	Séparation du propane	فصل البروبان
Gas space	Espace gazeux	فضاء غازي
Bubble	Bulle	فقاعة
Steam bubbles	Bulles de vapeur	فقاقيع (ج. فقاعة) البخار
Loss of pressure	Perte de charge	فقد الضغط
Heat loss	Perte de chaleur	فقد حراري
Vanadium	Vanadium	فناديوم Va
Phenantrene	Phenantrène	فيننترين
Phénol	Phénol	فينول
Phenyl	Phènyl	فينيل
Furane	Furane	فيوران
Phenyl mercaptan	Phenyl mercaptan	مركبتان

ق

Booster ejector	Ejecteur booster	قاذف الضغط المعزز
Steam ejector	Ejecteur à vapeur	قاذف بخاري
Additivity rule	Règle d'additivité	قاعدة الجمع

Low of corresponding states	Loi des états correspondants	قاعدة الحالات المتناظرة
Law	Loi	قانون
Dalton's law	loi de Dalton	قانون دالتون
Raoult's law	Loi de Raoult	قانون راؤولت
Stokes' Law	Loi de Stokes	قانون ستكوس
Cocote-minute	Cocote-minute	قدر مضغوط
Brick	Brique	قرميده
Light distillats	Distillat légers	قطارات (ج.قطارة) خفيفة أو مستقطرات
Heavy distillats	Distillat lourds	قطارات ثقيلة
Medium distillats	Distillat moyens	قطارات متوسطة
Distillat	Distillat	قطارة
Petroleum fractions	Fractions pétrolières	قطفات نفطية
Scarcity of investment	Rareté des investissements	قلة الاستثمارات
Head	Culasse	قلنسوة المحرك
Picnometer	Picnomètre	قنينة
Single physical laws	Lois physiques simples	قوانين فيزيائية بسيطة
Force	Force	قوة
Force of attraction	Force d'attraction	قوة التجاذب
Brake horse power (BHP)	Puissance au frein (en chevaux)	قوة حصانية مكبحية
Centrifugal force	Force centrifuge	قوة طاردة مركزية
Forces of attraction	Forces d’attraction	قوى الجذب
Standards	Normes	قياسات (ج. قياس)
Market value	Valeur marchande	قيمة تجارية
Calorific value	Pouvoir calorifique	قيمة حرارية
Net calorific value, net heating value	Pouvoir calorifique inférieur	قيمة حرارية دنيا أو صافية
High calorific value	Grande valeur calorifique	قيمة حرارية عالية
Gross Calorific Value	Pouvoir calorifique supérieur	قيمة حرارية عليا أو إجمالية

ك

Demulsifier	Désémulsifiant	كاسر أو مفكك المستحلب
Calcium	Calcium	كالسيوم Ca
Aluminum sulphate	Sulfate d'alumunium	كبريتات (سلفات) الألومنيوم
Iron sulphate	Sulfate de fer	كبريتات (سلفات) الحديد
Lead sulphate	Sulfate de plomb	كبريتات (سلفات) الرصاص
Zinc sulphate	Sulfate de zinc	كبريتات (سلفات) الزنك

Barium sulfate or sulphate	Sulfate de baryum	كبريتات أو سلفات الباريوم
Hydrogen sulphide H2S	Hydrogène sulfuré	كبريتيد (كبريتور) الهيدروجين H_2S
Iron sulphide	Sulfure de fer	كبريتيد الحديد FeS
Sulphide	Sulfure	كبريتيد أو كبريتور
Cyclic-sulphides	Sulfures cycliques	كبريتيدات حلقية
Masse	Masse	كتلة
Density	Masse volumique	كتلة حجمية
Real gas density	Densité des gaz reels	كثافة الغازات الحقيقية
API degree	Degré API	كثافة قياسية للمعهد الأمريكي للبترول
Standard density	Densité standard	كثافة معيارية
Relative density	Densité relative	كثافة نسبية
Specific gravity	Densité	كثافة نوعية أو الوزن النوعي
Density or specific gravity	Densité	كثافة:
Intermediate gravity crude	Huile de densité intermédiaire	زيت متوسط الكثافة
High gravity crude	Huile de densité supérieure	زيت مرتفع الكثافة
Low gravity crude	Huile de densité faible	زيت منخفض الكثافة
Alcohol	Alcool	كحول
Carbazole	Carbazole	كربازول
Carbazol or dibenzopyrrole	Carbazol ou dibenzopyrrole	كربازول أو بنزوبايرول الثنائي
Carbenes	Carbènes	كربينات
Carboxyl	Carboxyle	كربوكسيلي
Carbon residue	Carbone résiduel	كربون متبقي أو متخلف
Ramsbottom carbon Residue	Résidu de carbone Ramsbottom	كربون متبقي بطريقة رامسبوتم
Conradson carbon résidu	Résidu de Carbone Conradson	كربون متبقي بطريقة كونرادسون
Activated carbon	Charbon activé	كربون منشط
Molal fraction	Fraction molaire	كسر مولي أوكسر جزيئي
Efficiency	Efficacité ou rendement	كفاية
Plate efficiency	Efficacité ou rendement du plateau	كفاية الصينية
Ammonium chloride	Chlorure d'ammonium	كلوريد الأمونيوم
Iron chloride	Chlorure de fer	كلوريد الحديد $FeCl_2$
Sodium chloride	Chlorure de sodium	كلوريد الصوديوم NaCl
Calcium chloride	Chlorure de calcium	كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$
Magnesium chloride	Chlorure de magnésium	كلوريد المغنسيوم $MgCl_2$
Cupric Chloride	Chlorure de cuivre, (cuivrique)	كلوريد النحاس (نحاس ثنائي التكافؤ)
Coppery Chloride	Chlorure Cuivreux	كلوريد النحاسي (نحاس أحادي التكافؤ)

Quantity	Quantité	كمية
Static electricity	Electricité statique	كهربائية ساكنة أو الإستاتئية
Cobalt	Cobalt	كوبلت (Co)
Copolymer ethylene oxide	Copolymère oxyde d'éthylène	كوبوليمير أوكسيد الإيتيلين
Copolymer porpylene oxide	Copolymère oxyde de propylène	كوبوليمير أوكسيد البروبيلين
Metallurgical coke	Coke métallurgique	كوك التعدين
Electrode coke	Coke électrode	كوك إلكترود
Combustible coke	Coke combustible	كوك وقود
Kerosene	Kérosène	كيروسين
Lamp oil	Pétrole lampant	كيروسين الإنارة
Kg-mole (kilogram-molecule)	Kg-mole (kilogramme molécule)	كيلوغرام مول
Quinoline	Quinoleine	كينونيل

ل

Irreversible	Irréversible	لا عكوس
Suffix	Suffixe	لاحقة الاسم (آن)
Viscosity	Viscosité	لزوجة:
Absolute viscosity	Viscosité absolue	مطلقة
Relative viscosity	Viscosité relative	نسبية
Dynamic viscosity	Viscosité dynamique	دينامكية
Kinematic viscosity	Viscosité cinématique	كينماتية
Feed, feeding	Alimentation	لقيم أو تغذية
List	Liste	لوائح (ج.لائحة)
Colour; color	Couleur	لون

م

Cooling water	Eau de refroidissement	ماء التبريد
Wash water	Eau de lavage	ماء الغسيل
Free water	Eau libre	ماء حر
Water in oil emulsion	Eau sous forme d'émulsion,	ماء على شكل مستحلب
Liquid distillated water	Eau distillée liquide	ماء مقطر سائل
Real fluid	Fluide réel	مائع حقيقي غاز أوسائل
Product	Produit	مادة
Toxic substance	Substance toxique	مادة سامة
Transparent substance	Substance transparente	مادة شفافة
Odorless substance	Substance inodore	مادة عديم الرائحة

Uncolored substance	Substance incolore	مادة عديمة اللون
Down spot	Goulotte de déversement	مأسورة التصريف
Downcomer	Déversoir	مأسورة نازلة
Maxwell	Maxwell	ماكسويل
Corrosion inhibitor	inhibiteur de corrosion	مانع التآكل
Heat exchangeur	Echangeur de chaleur	مبادلات (ج. مبادل) حرارية
Rheology	Rhéologie	مبحث الانسياب : المرونة واللزوجة واللدانة
Evaporator	Evaporateur	مبخرات (ج.مبخر)
Principle of heat	Principe de chaleur	مبدأ الحرارة
Refrigerant, cooler	Réfrigérant	مبردات (ج.مبرد)
Insecticides	Insecticides	مبيدات الحشرات
overflash	Excès de vapeur	متبخر زائد أو فرط التبخير
Vacuum residue	Résidu sous vide	متبقي أو متخلف فراغي
Homogeneous	Homogène	متجانس التركيب
Meter-kilogram-hour (M.K.H)	Mètre-kilogramme-heure (M.K.H)	متر-كيلوغرام- ساعة (م.ك.س)
Polysulphide	Polysulfure	متعدد الكبريتيد
Medium density	Densité moyenne	متوسط الكثافة
Temperature Mean Average	Température moyenne pondérée	متوسط معدل نقطة الغليان
Mean average	Moyenne pondérale	متوسط معدلات
Emulsion stabilizer	Stabilisateur d'émulsion	مثبت المستحلب (بفتح اللام)
2- methyl pyridine	2- méthyle pyridine	مثيل بيريدين-2
Alternating electric current field	Champ du courant électrique alternatif	مجال التيار الكهربائي المتردد
Alternating current field	Champ électrique alternatif	مجال كهربائي متردد
Splitter	Colonne de séparation	مجزئ أو برج للتجزئة
Integrated industrial assemblies	Ensembles industriels intégrés	مجمعات صناعية متكاملة
Salt content	Teneur en sels	محتوى الأملاح
Paraffin content	Teneur en paraffines	محتوى البرافين
Medium paraffin content	Teneur moyenne en paraffines	محتوى البرافين متوسط
High paraffin content	Teneur haute en paraffines	محتوى البرافين مرتفع
Low paraffin content	Teneur basse en paraffines	محتوى البرافين منخفض
Sediments content	Teneur en sédiments	محتوى الترسبات
Ash content	Teneur en cendres	محتوى الرماد
Gums content	Teneur en gommes	محتوى الصمغ
Sulphur content	Teneur en soufre	محتوى الكبريت
Total content of sulphur	Teneur totale en soufre	محتوى الكبريت الكلي

High sulphur content	Teneur haute en soufre	محتوى الكبريت عال
Medium sulphur content	Teneur moyenne en soufre	محتوى الكبريت متوسط
Low sulphur content	Teneur basse en soufre	محتوى الكبريت منخفض
Water content	Teneur en eau	محتوى الماء
Water and sediments content	Teneur en eau et sédiments	محتوى الماء والترسبات
	Teneur en produits distillés	محتوى من المنتجات المقطرة
	Teneur en huiles de base	محتوى من زيوت التزييت الأساس
Thermometer	Thermomètre	محرار
Diesel engine	Moteur Diesel	محرك الديزل
Explosion engine	Moteur à explosion	محرك انفجاري
Petrol engine, gasoline engine	Moteur à essence	محرك بنـزين
Turbo-jet engine	Turboréacteur	محرك توربيني نفاث (للطائرات)
Thermal engine or heat engine	Moteur thermique	محرك حراري
Internal combustion engine	Moteur à combustion interne	محرك ذات احتراق داخلي
Piston engine	Moteur à piston	محرك ذو مكبس
C.F.R.engine (Coordinating fuel research)	Moteur C.F.R (Comité de recherche sur les carburants)	محرك (لجنة الأبحاث للوقود) محرك معياري
Standard engine	Moteur standard	محرك قياسي
Turbo-prop engine	Turbo propulseur	محرك مروحي توربيني
Degassing stations	Stations de dégazage	محطات (ج.محطة) عزل الغاز
Discharge water stations	Stations d'évacuation des eaux	محطات لتفريغ المياه
Caustic soda solution	Solution de soude caustique	محلول الصودا الكاوية
Sodium hydroxide solution NaOH	Solution hydroxyde de sodium NaOH	محلول القلوي الكاو أي هيدروكسيد الصوديوم
Ideal solution	Solution idéale	محلول مثالي
Axis of abscissas	Axe des abscisses	محور أفقي أو محور السنيات
Axis of ordinates	Axe des ordonnées	محور عمودي أو محور الصادات
Catalytic Oxidation Converters		محولات الأكسدة المحفزة
Abel closed tester	Appaeil Abel	مخبار آبل
Pensky- Martens closed teste	Appareil de Pensky Martens à creuset fermé	مخبار بنسكي- مارتنز
Cleveland open cup tester	Appareil Cleveland à creuset ouvert	مخبار كليفلاند
Control Laboratory	Laboratoire de contrôle	مختبرات (ج. مختبر) المراقبة
Diagram, chart	Diagramme, abaque	مخطط بياني
Equilibrium diagram	Diagramme d'équilibre	مخطط بياني إتزاني
Scheibel & Jenny diagram	Diagramme de Scheibel & Jenny	مخطط شيبل و جاني

Cox chart	Diagramme de Cox	مخطط كوكس
Moline Gourvish diagrame	Diagramme de Moline et Gourvitch	مخطط مولين قورفيتش
Diluent	Diluant	مخفف الدهان
Two component mixture	Mélange binaire	مخلوط (خليط، مزيج) ثنائي التركيب
Complex mixture	Mélange complexe	مخلوط معقد التركيب
Fugacity	Fugacité	مدلول التطاير
Solvent	Solvant	مذيبات (ج.مذيب)
Utility	Utilité	مرافق (ج. مرفق)
Transport facilities	Moyens de transport	مرافق نقل
Yield	Rendement	مردود
Overall efficiency	Rendement global	مردود أو كفاية إجمالية
Real cycle efficiency	Rendement du cycle réel	مردود أو كفاية الدورة الحقيقية للمحرك
Theoretical thermodynamic yield	Rendement théorique thermodynamique	مردود أو كفاية ثرموديناميكية نظرية
Mechanical efficiency	Rendement mécanique	مردود أو كفاية ميكانيكية
oxygen compounds	Composés oxygénés	مركبات أوكسجينية
Organic compounds	Composés organiques	مركبات عضوية
Organic heterogenious compounds	composes organiques hétérogène	مركبات عضوية غير متجانسة
Organo metallic Compounds	Composés organométalliques	مركبات عضوية فلزية
Colloidal components	Composés colloïdaux	مركبات غروية
sulphur compounds	Composés sulfurés	مركبات كبريتية
Nitrogenous compounds	Composés azotés	مركبات نيتروجينية
Mercaptan	Mercaptan, sulphur alcool, thio alcool	مركبتان أو كحول كبريتي
Rich mixture	Mélange riche	مزج الوقود بالهواء
Mixture	Mélange	مزج أو مخلوط
Thermocouple	Thermocouple	مزدوجة حرارية
Tray down-spout	Déversoir	مزراب عمودي
De-ethanizer	Dééthaniseur	مزيل الإيتان
Deisopentanizer	déisopentaniseur	مزيل الإيزوبنتان
Depropanizer	Dépropaniseur	مزيل البروبان
Debutanizer	Débutaniseur	مزيل البيوتان
Area	Surface	مساحة
Emulsion	Emulsion	مستحلب
Water in oil emulsion	Emulsion eau dans huile	مستحلب الماء في البترول
Stable emulsion	Emulsion stable	مستحلب ثابت

Petroleum or oil emulsions	Emulsions de pétrole ou d'huile	مستحلبات بترولية أو زيتية
Hydrophobic emulsion	Emulsion hydrophobe	مستحلبات هيدروفوبية
Hydrophilic emulsion	Emulsion hydrophile	مستحلبات هيدروفيلية
Regenerator	Régénérateur	مسترجع
Distillate	Distillat	مستقطر، قطارة
Level control	Contrôle de niveau	مسيطر مستوى السوئل
Fossil resources	Ressources fossiles	مصادر أحفرية
Alternating power supplys	Sources d'énergie alternative	مصادر الطاقة البديلة
Simple Refineries	Raffineries simples	مصافي التكرير البسيطة
White Product Refineries	Raffineries des produits blancs	مصافي المنتجات البيضاء
Petrochemicals refineries	Raffineries pétrochimiques	مصافي بتروكيميائية
Lubricant Oil Refineries	Raffineries des huiles lubrifiantes	مصافي زيوت التزييت
Fuel Oil Refineries	Raffineries des fuels	مصافي زيوت الوقود
Refinery	Raffinerie	مصفاة أو معمل التكرير
Proportioning pump	Pompe doseuse	مضخة تنسيب
On test	Conforme aux spécifications	مطابقة للمواصفات
Ductile or malleable	Ductile ou malléable	مطيل (التطريق) أي قابل للسحب
Ideal gas equation	Equation des gaz idéals	معادلة الغازات المثالية
Linear Equation	Equation linéaire	معادلة خطية
Van der Wals equation	Equation de Van der Wals	معادلة فان درفالز
Kay equation	Equation de Kay	معادلة كاي
Kaigue equation	Equation de Kraigue	معادلة كريك
Clapyeron equation	Equation de Clapeyron	معادلة كلابيرون
Mendeleiv equation	Equation de Mendeleïev	معادلة مندلييف
Acid gas treating	Traitement des gas acides	معالجة الغازات الحامضية
Hydrotreating	Hydrotraitement	معالجة بالهدرجة الوساطية
Chemical treating	Traitement chimique	معالجة بوسائل كيميائية
Thermal coefficient	Coefficient thermique	معامل حراري
Coefficient of friction	Coefficient de frottement	معامل الاحتكاك
Coefficient of heat transfer, heat transfer coefficient	coefficient du transfert de chaleur	معامل الانتقال الحراري
Compressibility factor	Facteur de compressibilité	معامل الانضغاطية
Index of refraction	Indice de réfraction	معامل الانكسار
Constante d'étalonnage tube	Calibration constante tube	معامل المعايرة للأنبوب
Proportional coefficient	Coefficient de proportionnalité	معامل نسبي

Criteria (criterion)	Critères	معايير (معيار)
Vaporization ratio	Taux de vaporisation	معدل التبخر
Molal average boiling point	Température moléculaire moyenne	معدل جزيئي نقطة الغليان
Volume average boiling point	Température volumétrique moyenne	معدل حجمي نقطة الغليان
Average boiling point	Température moyenne d'ébullition	معدل درجة الغليان
Weight average boiling point	Température pondérale moyenne	معدل وزني نقطة الغليان
Data (pl.of datum)	Données (pl.de donnée)	معطيات
Experimental data	Données expérimentales	معطيات تجريبية
Reboiler	Rebouilleur	معيد الغليان أو مرجل إعادة الغليان أوالتبخير
Aircraft engine	Réacteur d'avion	مفاعل الطائرة
Co-reagents	Co réactifs	مفاعلات كيميائية إسهاميه
Demulsifier	Désémulsifiant	مفكك المستحلب
Resistance	Résistance	مقاومة
Corrosion resistance	Résistance à la corrosion	مقاومة التآكل
Scale	mesure	مقاييس (ج.مقياس)
Distillate rich in early elements (light)	Distillat riche en premiers éléments (légers)	مقطر أكثر إغناءا بالعناصر الأولى (الخفيفة)
Piston	Piston	مكبس
National Bureau of Standards	Bureau National de Standardisation	مكتب الوطني الأمريكي للمقاييس (ال)
Barometric condenseur	Condenseur barométrique	مكثف بارومتري
Water cooler	Réfrigérant à eau	مكثف مائ
Condenser	Condenseur	مكثفات (ج. مكثف)
Carburator	Carburateur	مكربن أومفحم
Mechanization	Mécanisation	مكننة
physical and chemical componets	Composants physiques et chimiques	مكونات طبيعية وكيميائية
Maltenes	Maltènes	ملثين
Viscosimeter	Viscosimètre :	ملزاج:
Ostwald viscosimeter	Viscosimètre d'Ostwald	أستوالد
Engler viscosimeter	Viscosimètre Engler	إنغلر
Ubbelohde viscosimeter	Viscosimètre de Ubbelohde	أوبلوهد
Redwoo viscosimeter	Viscosimètre Redw	ريدوود
Canon-Fenske viscosimeter	Viscosimètre de Canon-Fenske	كانون– فانسك
Saybolt universal viscosimter	Viscosimètre Saybolt universel	سايبولت يونفرسال

Gradient	Gradient	ممال أو تدرج التوتر الكهربائي
Products	Produits	منتجات (ج. منتوج)
Final refineries	Produits finis	منتجات (ج. منتوج) نهائية
Petoleum products	Produits pétroliers	منتجات بترولية
White products	Produits blancs	منتجات بيضاء
Finished products	Produits finis	منتجات تامة الصنع
Trade products	Produits commerciaux	منتجات تجارية
By-products	Sous-produits	منتجات ثانوية
Heavy end tail	Produits lourds	منتجات ثقيلة
Products of gas	Produits gazeux	منتجات غازية
Clear products	Produits clairs	منتجات فاتحة
Products for energy	Produits à des fins énergétiques	منتجات لأغراض طاقوية
Products for non-energy	Produits à des fins non énergétiques	منتجات لأغراض غير طاقوية
Condensates	Produits de condensation	منتجات متكثفة
Intermediate products	Produits intermédiaires	منتجات وسطية
Isobar curve	Courbe d'isobare	منحنى الإيزوبار
Simple progressive distillation curve	Courbe de vaporisation progressive simple	منحنى التبخر التدريجي
Various pressions flash curve	Courbe de flash à différentes pressions	منحنى التبخير الفجائي عند ضغوط مختلفة
Correction curve	Courbe de correction	منحنى التصحيح
Distillation curve	Courbe de distillation	منحنى التقطير
Flash curve	Courbe de flash	منحنى التقطير الفجائي أو الومضي
Residue flash curve	Courbe de flash du résidu	منحنى التقطير الفجائي أو الومضي للمتبقي
ASTM curve	Courbe de distillation ASTM	منحنى التقطير القياسي
Ebullition curve	Courbe d’ébullition	منحنى الغليان
Bubble point curve	Courbe de bulle	منحنى الفقاقيع
Dew point curve	Courbe de rosée	منحنى الندى
Distillation curve	Courbe de distillation	منحنى تقطير
Vapour pressure curve	Courbe de tension de vapeur	منحنى ضغط البخار
True boiling point curve "TBPC"	Courbe des points d'ébullition vrais	منحنى نقاط الغليان الحقيقية
Storage installations	Installations de stockage	منشاءات تخزين
Giant (gigantic) plants	Installations géantes	منشآت عملاقة
Fixed plants	Installations fixes	منشآت مثبتـة
Exhausting section	Zone d'épuisement	منطقة الإنضاب أوالنزع أو التعرية
Flash vaporisation zone	Zone de vaporisation instantanée	منطقة التبخر الفجائي

Feed zone	Zone d'alimentation	منطقة التغذية أو اللقيم
Expansion zone	Zone d'expansion	منطقة التمدد
Flash zone	Zone de flash,	منطقة الوميض
Rectification zone	Zone de rectification, concentration	منطقة تكرير المقطر أو التركيز
International Organisation for Standardisation ISO	Organisation Internationale de Normalisation OIN	منظمة العالمية لتوحيد المقاييس (ال)
Cooling system	Système de refroidissement	منظومة التبريد
Vacuum system	Système de vide	منظومة الفراغ
Temprrature system	Système de température	منظومة درجة الحرارة
Nozzle	Gicleur	منفث أو فواهة
Raw material	Matière première	مواد أولية
Protein products	Produits protéiques	مواد بروتينية
Plastic products	Produits plastiques	مواد بلاستيكية أو لدائن
Cleaning products (detergents)	Détergents	مواد تنظيفية
Resinous substances	Matières résineuses	مواد راتينجية
Non condensable products, non condensables	Produits non condensables, incondensables	مواد غير قابلة للتكثيف
Rubber Products	Produits caoutchouc	مواد مطاطية
Specifications	Spécifications	مواصفات
Administrative specifications	Spécifications administratives	مواصفات إدارية
Trade specifications	Spécifications commerciales	مواصفات تجارية
Custom specifications	Spécifications douanières	مواصفات جمركية
Internal specifications for an oil company	Spécifications internes à un groupe pétrolier	مواصفات داخلية لمجموعة نفطيين
Internationational specifications	Spécifications internationales	مواصفات دولية
Intersyndicat specifications	Spécifications intersyndicales	مواصفات ما بين النقابات
Local specifications	Spécifications locales	مواصفات محلية
export and reception harbour	Port pour exportation et réception	موانى للتصدير والإستقبال
Base ressource	Ressource de base	مورد أساسي
Natural ressource	Ressource naturelle	مورد طبيعي
Distributer	Distributeur	موزع
Mole gram-molecule	Mole, molécule-gramme	مول- جزيء غرامي أي الوزن الجزيئي المعبر بالغرام
Molybdenum	Molybdène	موليبدان (Mo)
Metaxylene	Meta xylène	ميتا زيلين
Charte	Charte	ميثاق

Methane	Méthane	ميثان
Methanol	Méthanol	ميثانول
Methyl cyclopropane	Méthyle cyclopropane	ميثيل بروبان حلقي أو ميثيل سيكلوبروبان
Methyl Tertio Butyl Ether	Méthyle Tertio Butyle Ether	ميثيل تيريت بوثيل إيثير MTBE
Methyl mercaptan	Méthyle mercaptan	ميثيل مركبتان
Thermometer	Thermomètre	ميزان (مقياس) حرارة، محرار
Energy balance	Bilan énergétique	ميزان الطاقة

ن

Naphtalene	Naphtalène	نافتالين
Naphthene tetracyclique	Naphtène tétracyclique	نافثين رباعي الحلقات
Naphthenes	Naphtènes	نافثينات
Sulpho naphtenats		نافثينات كبريتية
Copper	Cuivre	نحاس (Cu)
Hydrodenitrification	Hydrodénitrification	نزع الأزوت (النيتروجين) بالهيدروجين
Hydrodeoxygenation	Hydrodéoxygenation	نزع الأكسجين بالهيدروجين
Hydrodesulfuration	Hydrodésulfuration	نزع الكبريت بالهيدروجين
Hydrodemetallization	Hydrodémétallisation	نزع المعادن بالهيدروجين
Salt ratio	Taux de salinité	نسبة الأملاح
Compression ratio	Taux de compression	نسبة الانضغاط
Volumetric compression ratio	Taux de compression volumétrique	نسبة الانضغاط الحجمي
Reflux ration	Taux de reflux	نسبة الرجع
Volumetric ratio	Rapport volumétrique	نسبة حجميه
Shear Rate	taux de cisaillement	نسبة القص
Percent (Percentage)	Pourcentage	نسبة مئوية
Partial percent	Pourcentage partiel	نسبة مؤوية جزيئية
Weight percent	Pourcentage pondéral	نسبة مؤوية وزنية
Boiling range	Intervalle de température	نطاق الغليان
System	Système	نظام أو منظومة
Naphtha	Naphta	نفتا
Heavy naphtha	Naphta lourd	نفثا ثقيلة
Crude oil, crude petroleum	Pétrole brut	نفط خام
Asphaltic-base crude	Pétrole à base asphaltique	نفط خام أسفلتي الأساس
Parafinic-base oil	Pétrole à base paraffinique	نفط خام برافيني الأساس
Reduced crude	Brut réduit	نفط خام مختزل
Topped crude	Brut étêté	نفط خام مقطوف

Naphtenic-base crude	Pétrole à base naphténique	نفط خام نافثيني الأساس
Imported petroleum	Pétrole importé	نفط مستورد
Cut points	Points de coupe	نقاط القطع
Inflammation Point	Point d'inflammation	نقطة الاشتعال أوالالتهاب
Pour point, flow point	Point d'écoulement	نقطة الانصباب أو نقطـة الانسكاب
Melting point	Point de fusion	نقطة الانصهار
Aniline Point	Point d'aniline	نقطة الأنيلين
Freezing point	Point de congélation	نقطة التجمد
Cloud point	Point de trouble	نقطة التغيم أو الضباب
Bubble point	Point de bulle	نقطة التـفقع
Cross point, point of intersection	Point d'intersection	نقطة التقاطع
Brittle point	Point de fragilité	نقطة التقصف
Softening Point	Point de ramollissement	نقطة التلين
Initial point	Point initial	نقطة الحرارة الإبتدائية
End Boiling Point (EBP)	Point d'ébullition final	نقطة الحرارة النهائية
Boiling point or boiling temperature	Point ou température d'ébullition	نقطة أو درجة الغليان
Drop point	Point de goutte	نقطة القطرة
Bottom - Dead – Centre (BDC)	Point Mort Bas (PMB)	نقطة الميتة السفلي (ال)
Top -Dead – Centre (TDC)	Point Mort Haut (PMH)	نقطة الميتة العليا (ال)
Dew point	Point de rosée	نقطة الندى أو نقطة التكاثف
Flash Point	Point d'éclair	نقطة الوميض
Initial Boiling Point (IBP)	Point d'ébullition initial	نقطة بداية أو بدء الغليان
Critical point	Point critique	نقطة حرجة
True boiling point "TBP"	Point réel ou vrai d'ébullition	نقطة غليان حقيقية
End point	Point final	نقطة نهاية أو انتهاء الغليان
Quality	Qualité	نوعية، جودة
Nikel	Nikel	نيكل (Ni)
Neopentane	Neopentane	نيوبنتان

هـ

Lower production	Baisse de production	هبوط في الإنتاج
Engine power decline	Baisse de la puissance du moteur	هبوط قدرة المحر
Heptene	Heptène	هبتين
Hydrogenation	Hydrogénation	هدرجة
Hydrogenation of Aromatics	Hydrogénation des aromatiques	هدرجة الهيدروكربونات الأروماتية

Chemical hydrogenation	Hydrogénation chimique	هدرجة كيميائية
Petrolatum	Petrolatum (paraffine amorphe)	هلام البترول (لا شكلي) الفازلين
Cyclohexane	Cyclohexane	هكسان حلقي أو سيكلوهكس
Normal hexane	Hexane normal	هكسان العادي
Hougen, Watson, Smith	Hougen, Watson, Smith	هوقن واتسن سميث
Sodium hypochlorite	Hypochlorite de sodium	هيبوكلوريت الصوديوم (NaClO)
Hydrogen	Hydrogène	هيدروجين
Hydroxyl	Hydroxyle	هيدروكسيل (OH)
Reference hydrocarbon	Hydrocarbure de référence	هيدروكربون مرجعي
Cyclic hydrocarbons	Hydrocarbures cycliques	هيدروكربونات حلقية
Saturated hydrocarbons	Hydrocarbures saturés	هيدروكربونات مشبعة
Polynucler Aromatiques Hydrocrbons (PAH)	Hydrocarbures Polyaromatiques Nucléaires	هيدروكربونات أروماتية متعددة النووي
Clean hydrocarbons	Hydrocarbures propres	هيدروكربونات نقية
Hydrocarbons fictitious	Hydrocarbures fictifs	هيدروكربونات صورية
Hexene	Hexène	هكسين

و

Reliability	Fiabilité	وثوقية
Stabilisation units	Unités de stabilisation du pétrole	وحدات تثبيت الخام
Units to battle with the fire	Unités de lutte contre l'incendie	وحدات مكافحة الحريق
Unit	Unité	وحدة
Desalting unit	Unité de dessalage	وحدة إزالة الأملاح
Regasification unit	Unité de regazéification	وحدة إعادة تحويل الغاز
Unit of liquefied natural gas	Unité de gaz naturel liquéfié	وحدة لتسبيل الغاز الطبيعي
Weight unit	Unité de poids	وحدة وزن
Logarithmical paper	Papier logarithmique	ورق بياني لوغاريتمي
Molecular weight	Poids moléculaire	وزن جزيئي
Average weigt	Poids moyen	وزن متوسط
Specific weight or gravity	Poids spécifique	وزن نوعي
Transport facilities	Opérations de transport	وسائل (ج.وسيلة) النقل
Dispersion medium	Milieu dispersant	وسط التشتيت
Catalyst	Catalyseur	وسيط مساعد أو حافز
Reflux drum	Ballon de reflux	وعاء الرجع
fossil fuel	Combustible fossile	وقود أحفوري
Aviation fuel	Carburant aviation	وقود الطائرات

Aviation turbine fuel	Carburant pour turbomachine d’aviation	وقود الطيران التوربيني
Jet fuel	Carburéacteur	وقود النفاثات
Combustible	Combustible	وقود أو مادة قابلة للاحتراق
Gaseous fuel	Gaz combustible	وقود غازي
Motor fuel	Carburant pour moteur	وقود محركات
Reference fuel	Carburant de référence	وقود معياري

ي

Manual	Manuel	يدوي

أساسيات

تكنولوجيا النفط

أ.د. غازي عثمانين

- **كتاب**: أساسيات تكنولوجيا النفط
- **إعـداد**: أ.د. غازي عثمانين
- **قياس الصفحة**:21/ 29.7
- **عدد الصفحات**: 512

منشورات المجلس

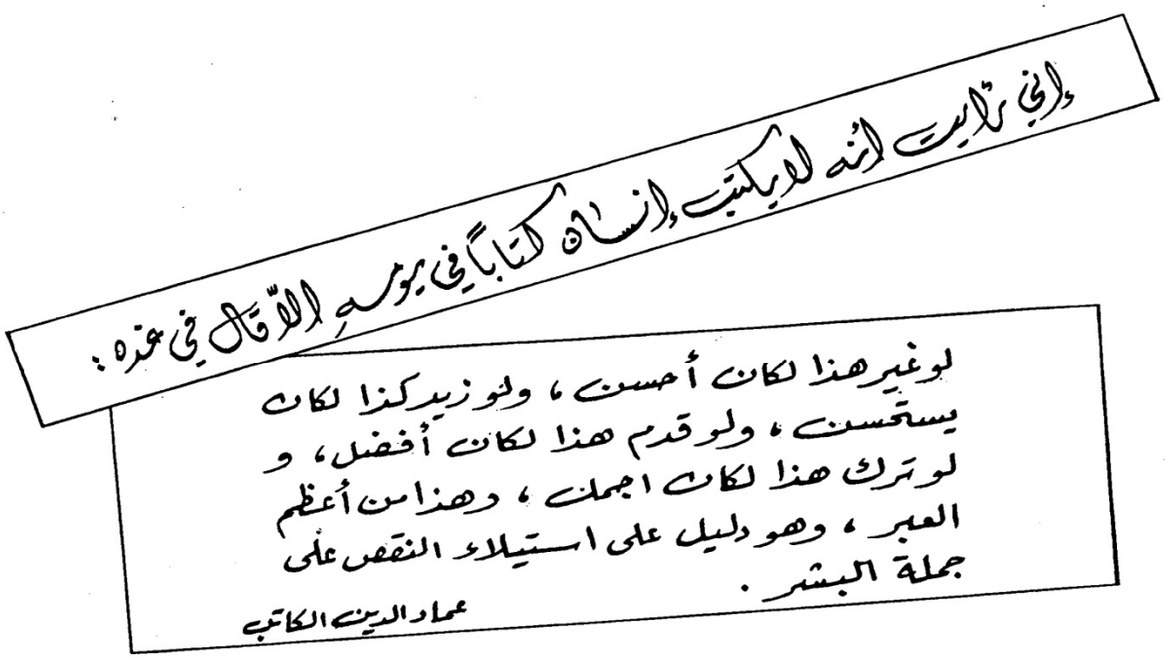
- **ردمك**: 978.9947.821.85.5
- **الإيداع القانوني**: السداسي الثاني 2016

المجلس الأعلى للغة العربية

شارع فرانكلين روزفلت - الجزائر

ص.ب 575 الجزائر _ ديدوش موراد

الهاتف: 021.23.07.24/25 الفاكس:021.23.07.07



<u>شكر خاص وتنويه</u>: أود أن أسجل جزيل تشكراتي و امتناني الكبير إلى الأخ والزميل الأستاذ **عمیار بلقاسم** على مساعدته الكاملة والجهود الكبيرة والوقت الثمين الذي بذله في تهيئة المسودة وترتيبها ومراجعتها لمرات عديدة لإخراج الكتاب في شكله الحالي.

الإهداء

إلى روحي أمي وأبي

إلى روح ولدي بلال

إلى زوجتي الكريمة

إلى بناتي وأبنائي

إلى حفدتي بنات وبنين

إلى كل من ساهم في إعداد هذا الكتاب من قريب أومن بعيد

إلى كل من تعلم حرفا في اللغة العربية وعلمه

تمهيد

النفط هذا السائل المعقد المخزون في باطن الأرض على عمق مئات بل آلاف الأمتار الذي منَ به الله على عباده، كان ولازال دعامة من دعائم الاقتصاد والصناعة والتنمية لقسم كبير من الدول من جهة، ومن جهة أخرى كان ولا زال أيضا من أهم أسباب النزاعات والحروب وخاصة في مناطق ذات الآبار الكثيرة والثمينة. هذا السائل الهائل الذي يمثل طاقة كبيرة، يحمل في طياته آلاف بل مئات الآلاف من المشتقات التي سخرها الله للإنسان لاستخدامها في حياته اليومية في مجالات مختلفة مثل النقل، الملبس، المطبخ، التدفئة وجل المحركات التي تسمح بتشغيل كل أنواع المركبات ومختلف الماكينات في الصناعة و الزراعة وغيرها. أما الغاز بكل أنواعه الذي ينتمي إلى نفس عائلة البترول المسماة بعائلة الهيدروكربونات يرافق النفط تقريبا في جميع محطات الصناعة البترولية يعتبر أيضا طاقة حيوية يستخدم كوقود وبعض مركباته كمواد أولية لصنع منتجات أضحت شائعة حاليا.

غير أن هذه المواد والمنتجات الهائلة والمتنوعة لم تكف لتلبية رغبات السوق بحيث نرى اليوم تطورا كبيرا وتكنولوجيا عالية في جميع المجالات وخاصة في مجالي النقل البري والجوي مما جعل الطلب يتزايد على بعض المنتجات كما ونوعا جعلت رجال المصافي يضعون نصب أعينهم هدفا واحدا هو كيفية الاستجابة السريعة لهذه الرغبات. علاوة على ذلك أصبحت كل المواد الثقيلة و أطنان الغاز التي كان الإنسان يتخلص منها بإحراقها في السابق صارت تستغل بالكامل لإنتاج مواد ذات منفعة كبيرة للإنسان. لذا تم وضع طرق وإجراءات متعددة وتقنية أكثر فأكثر تعقيدا تسمح بتلبية هذا الطلب المتزايد معمراعاة المواصفات العالمية والحفاظ على سلامة الإنسان والبيئة.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة الطاقة و المناجم

الـوزيـر

الرقم 394 /الديوان/2012

الجزائر، في 03 MAI 2012

MINISTERE DE L'ENERGIE
ET DES MINES

Le Ministre

السيد محمد العربي ولد خليفة

رئيس المجلس الأعلى للغة العربية

الموضوع: ف/ي كتاب تحت عنوان "أساسيات في تكنولوجيا النفط "

المرجع: رسالتكم رقم 17 بتاريخ 2012/3/18.

تلقيت بامتنان نسخة من كتاب تحت عنوان "أساسيات في تكنولوجيا النفط " الذي تقدم به الأستاذ غازي عثمانين بهدف الحصول على جائزة اللغة العربية التي ينظمها مجلسكم الموقر كل سنتين.

وبهذا الخصوص، يطيب لي أن أفيدكم بأن هذا الكتاب، المليء بالمعلومات التوضيحية حول صناعة البترول، يمثل مرجعا جيدا للباحثين للتعرّف على أساسيات صناعة النفط. كما أنه سيساهم بدون شك في إثراء المكتبة الوطنية، .

فهذا الكتاب ليس مجرد مادةٍ ثقيفيةٍ عن صناعةٍ تلعبُ دورًا محوريًا ورائدا في حياتنا اليوم، بل هو كتاب يقدم معلومات علمية للجامعات وللصناعة، سواءً في الدول المستهلكة للبترول او المنتجة له، يعرفهم بواقع أهم مصدر من مصادر الطاقة في العالم، ألاّ وهو البترول.

كما يساعد القراء على فهم آليات العمل التي تحكم صناعة البترول، والأنشطة اللاحقة بها إضافةً إلى العديد من الجوانب الأخرى التي تخص صناعةً عالميةً مثل هذه الصناعة.

أتمنى، من أعماق قلبي، أن يستمتع القراء بهذا الكتاب. فهو يهدف، في نهاية المطاف، إلى أن يقدم لهم معلومات عن صناعة البترول بصورة أكثر إمتاعًا وتشويقًا. ونأمل أن يسهم في فهم صناعة البترول وأن يحظى باهتمامات القراء.

وعليه، أثني الجهود التي بذلها المؤلف لأنها تستحق كل التقدير، راجيا له المزيد من العطاء الموصول بالتوفيق والسداد.

وتفضلوا بقبول فائق التقدير والاحترام.

بسم الله الرحمن الرحيم

توطئة

أخي القارئ لا شك أنت وأنا وكل المدرسين العرب سواء في المغرب أوالمشرق العربيين ندرك تماما أن مكتباتنا الجامعية فقيرة بالكتب والمراجع العلمية والتكنولوجية قياسا لما تعج بها المكتبات الأجنبية. أما الكتب والمراجع العلمية والتكنولوجية بالحرف العربي فحدث ولا حرج، فهي نادرة جدا إلا بعض ما قامت به بعض الجامعات العربية في بعض الدول العربية مشكورة في إعداد وترجمة أمهات المراجع في الطب والرياضيات والتكنولوجيا إلى اللغة العربية. ومن ناحية أخرى فإن المجلات والدوريات وعلى حسب معلوماتي لا توجد لحد كتابة هذه الأسطر مجلة علمية واحدة تطبع بلغة الضاد.

وقد نشأت فكرة إعداد هذا الكتاب منذ فترة طويلة عندما أحسست أن لغتنا العربية ليس لها أي اعتبار ومهانة في عقر دارها وأنه بالإمكان إذا كانت النية صافية والإرادة قوية وبعض من الجهد والصبر أن نعد كتبا بهذه اللغة العريقة والغنية والذي كرمها الله تعالى إذ جعلها وعاء لكتابه الكريم "إنا أنزلناه بلسان عربي مبين ..." الآية.

يمثل هذا العمل الذي بين يدي القارئ الكريم محاولة ومساهمة متواضعة بعد جهد مكثف وصبر كبير استغرقا لسنوات عديدة في إعداد الكتاب وانتقاء وصياغة المصطلحات التكنولوجية والتي بهذه المناسبة لا يسعني إلا أن أثمن العمل الجبار الذي قام به الأستاذ أحمد شفيق الخطيب رئيس قسم المعاجم، مكتبة لبنان في إعداد معجم المصطلحات البترول والصناعة النفطية، إنكليزي-عربي والذي كان لي تقريبا المرجع الوحيد في إخراج المصطلحات التقنية إلى اللغة العربية عند إعداد الكتاب.

لقد تم وضع هذا الكتاب على أساس مقررات مادة تكرير النفط والغاز في كلية المحروقات والكيمياء التابعة لجامعة أمحمد بوقرة – بومرداس والتي تتشكل من ثلاثة أجزاء والتي تطرقنا فقط إلى الجزء الأول منها. وقد اعتمدت في إعداد هذا الكتاب أساسا على خبرتي المتواضعة في تدريس هذه المادة خلال مدة طويلة وعلى كتب تعتبر من المصادر الأساسية في مجال تكنولوجيا تكرير النفط والغاز بالفرنسية والإنكليزية والروسية وبعض المصادر العربية وأخص بالذكر السورية والعراقية.

يتكون الكتاب من خمسة عشر فصلا ضم نظرة شاملة عن المكونات الأساسية للنفط، خصائصه الفيزيائية والكيميائية والحرارية وطرق تقييمه واختباره، ثم المنتجات الطاقوية وغير الطاقوية مع الإضافات. وبعد ذلك تناولنا دراسة إعداد النفط للتكرير وتقنيات عمليات التقطير فخصصنا فصلين لعمليات التقطير مخبريا وصناعيا، وأخيرا تطرقنا إلى مصافي التكرير حاضرا ومستقبلا مع معجم للمصطلحات التقنية عربي، فرنسي، إنكليزي.

ولا يفوتنا هنا في هذه التوطئة إلا أن أسجل جزيل الشكر والامتنان إلى كل الأشخاص أساتذة وموظفين في كلية المحروقات والكيمياء الذين دعموا الفكرة منذ بدايتها ووضعوا لي كل إمكانات الكلية لتسهيل إخراج الكتاب ورؤيته للنور يتقدمهم عميدها السيد نور الدين عبد الباقي وأمينها العام السيد بلقاسم عمير. كما يطيب لي في هذه التوطئة أن أتقدم

بالشكر الجزيل إلى الصديقين العزيزين الأستاذ رفوفي العربي والسيد بالحسن عبد القادر على الدعم والتشجيع في إعداد الكتاب. كما لا يفوتني في هذا المقام أن أتذكر الأشخاص الذين اشتغلت معهم لسنوات عديدة في المعهد الجزائري للبترول يتقدمهم مديره العام أخي وصديقي السيد جلول باغلي المحترم والصديق العزيز الأستاذ مصطفى ديبون والمدراء والأساتذة وكل العاملين في المعهد الوطني للوقود والكيمياء قبل أن يصبح كلية المحروقات والكيمياء وأخص بالذكر السادة المحترمين محمد أمقران شريفي ، محمد الطاهر بن سالم، أحمد زقادي، محي الدين هيشور، وكذلك كل المدراء والعاملين في معهد النفط العربي للتدريب في بغداد التابع لمنظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك) الذين كانوا يكنون لي كل التقدير والاحترام والمحبةعندما كنت منتدبا فيه من طرف وزارة الطاقة والمناجم ولسنوات يتقدمهم الدكتور يوسف إكرام السيد والأخ والصديق الدكتور براق سعيد يحيى والزميل الصديق نضال محمد سعيد الذي شاركني في إعداد معجم عربي- إنكليزي- فرنسي، فإليهم جميعا كل الشكر والتقدير والعرفان بالجميل. وأخيرا وليس آخرا أود بهذه المناسبة أن أقدم كل تشكراتي إلى رئيسة جامعة أمحمد بوقرة بومرداس السابقة الأستاذة رفيقة كسري ومدير الجامعة الحالي الأستاذ الدكتور عبد الحكيم بن تليس على دعمهما الكامل وتشجيعهما للغة العربية. أيضا كل تشكراتي الكاملة أقدمها إلى المهندس ياسين خيار الذي ساعدني في رسم المخططات والأخ والزميل زبيري جعفر على تلبية طلبي في مراجعة المخطوط لغة.كذلك تشكراتي الخالصة إلى الأستاذة الدكتورة بوعمران التي قبلت استلام المخطوط مني وتقديمه للمجلس الأعلى للغة العربية لمراجعته وأيضا الزميل والأخ نورالدين نصرالله.

هذا وإنه ليطيب لي في هذه المقدمة أن أقدم نشكراتي الخالصة وتقديري الكبير إلى كل العاملين بالمجلس الأعلى للغة العربية و بشكل خاص الرئيس السابق الدكتور محمد العربي ولد خليفة والرئيس الحالي الأستاذ الدكتور بلعيد صالح على جهودهم الخالصة والدائمة في إحياء لغتنا العربية وإعطائها المكانة اللازمة للإستمرار في تأدية رسالتها النبيلة العلمية والتقنية والحضارية.

وأخيرا وليس آخرا أود بهذه المناسبة أن أسجل جزيل الشكر والامتنان إلى معالي وزير الطاقة والمناجم السيد يوسف يوسفي المحترم الذي قبل استلام المخطوط وتكليف خبراء مختصين في مجال تكنولوجيا النقط لمراجعته ومعاينته والتعليق عليه.كل الشكر والتقدير لهم.

وأود أن أذكر القارئ الكريم أنه، مما لا شك فيه، قد تظهر هفوات أو نواقص في الكتاب، فكل الملاحظات والمقترحات تكون مقبولة بصدر رحب.

وأرجو أن أكون قد وفقت بهذا الجهد البسيط فيما قصدت إليه، والله المستعان.

أ.د. غازي عثمانين

بومرداس في أكتوبر 2016

فهرس الكتاب

الموضوع **صفحة**

الإهداء v

تمهيد vi

توطئة ..... **ix**

مقـدمـة **1**

الفصل 1 المكونات الطبيعية والكيميائية للنفط الخام ومنتجاته **29**

1.1. التركيب الكيميائي للنفط الخام والقطفات النفطية 29

2.1. المجموعات الهيدروكربونية المشكلة للنفط الخام أو العائلات الهيدروكربونية 30

3.1. مركبات كيميائية أخرى غيرالهيدروكربونية 44

4.1 مركبات أخرى ذات الوزن الجزيئي العالي 48

الفصل 2 تصنيف النفوط الخام **53**

1.2. الطريقة الصناعية 53

2.2 . الطريقة الكيماوية 54

3.2. الطريقة التكنولوحية 54

4.2 . عامل التمييز أو التخصيص 56

الفصل 3 الخواص الفيزيائية للنفط الخام والقطفات النفطية **59**

1.3. درجة الغليان 59

2.3. الضغط البخاري 61

3.3. الخواص الحرجة للهيدروكربونات 72

4.3. مدلولات التطاير 79

5.3. معامل الانضغاطية 83

6.3. الكثافة والوزن النوعي 86

7.3. الوزن الجزيئي 96

8.3. اللزوجة 100

الفصل 4 الخواص الحرارية للنفط ومشتقاته **111**

1.4. الظواهر الفيزيائية 111

2.4. وحدات كمية الحرارة 112

3.4. السعة الحرارية النوعية 113

4.4 . الحرارة الكامنة 120

5.4. المحتوى الحراري (أنتالبي) 126

6.4. القيمة الحرارية 138

الفصل 5 الخواص النوعية للمنتجات النفطية **147**

1.5. خصائص متعلقة باحتراق وقود البنزين 147

2.5. خصائص احتراق الغاز أويل في محركات الديزل 161

3.5. دليل اللزوجة أو قرينة اللزوجة 170

الفصل 6 طرق تقويم واختبار النفط ومنتجاته **173**

1.6. الاختبارات القياسية للبترول والمنتجات الفاتحة 175

2.6. الطرق الرئيسية لاختبارات البيتومين 183
الفصل 7 منتجات مصافي التكرير 185
1.7. الغازات 186
2.7. الوقود بكل أنواعه 189
الفصل 8 منتجات بترولية غير طاقوية وخصائصها 249
1.8. المذيبات البترولية 249
2.8. النفتا 250
3.8. زيوت التزييت أو (المزلقات) 251
4.8. شحوم التزليق. 267
5.8. البيتومين أو الحمر 268
6.8. الشموع البرافينية المختلفة 285
7.8. المنتجات البترولية الخاصة 286
الفصل 9 الإضافات للوقود وزيوت التزييت 289
1.9. الإضافات لوقود البنـزين 289
2.9. الإضافات لوقود زيت الغاز (الغاز أويل) 292
3.9. إضافـات زيوت التزييت 294
الفصل 10 تقويم النفوط الخام 303
1.10. الفحوصات المخبرية الأساسية لعملية تقويم النفوط الخام ومنتجاته 303
2.10. التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية 314
3.10. المخططات البيانية ونتائج التحاليل 317
الفصل 11 إعداد النفط الخام للتكرير 319
1.11. عملية التحكم والسيطرة على النفط الخام عند رأس البئر 319
2.11. عملية عزل الغاز عن النفط الخام 320
3.11. إزالة الماء والأملاح والشوائب العالقة 321
4.11. عملية تثبيت أو تركيز النفط الخام 337
الفصل 12 تقنيات عمليات تكرير النفط 341
1.12. عمليات الفصل الفيزيائي 341
2.12. عمليات التحويل الكيميائي 343
3.12. عمليات المعالجة النهائية (التكميلية) 356
4.12. العمليات الخاصة بحماية البيئة 362
الفصل 13 التـقطـير 365
1.13. المفاهيم الأساسية لعمليات التقطير 366
2.13. التجزئة أو التقطير التجزيئي 377
3.13. عملية التقطير في الصناعة النفطية 387
الفصل 14 عمليات تقطير النفط الخام في المصافي 399
1.14. التقطير تحت ضغط جوي اعتيادي 400
2.14. التقطير الفراغي أوالخوائي 411

3.14. تقطير البنزينات وفصل الغازات 418
الفصل 15 مصافي التكرير **425**
1.15. الاعتبارات الأساسية لتحديد مخططات مصافي التكرير 425
2.15. أنواع المصافي 426
3.15. المرافـق والتجهيزات الملحقة بمصافي التكرير 433
المراجع العامة العربية **435**
المراجع **437**
قائمة الوحدات المتداولة ونظائرها في النظام العالمي والنظام الإنكليزي **441**
الملحقات **445**
معجم المصطلحات **455**

المقـدمـة

النفط طاقة أحفورية عرفه الإنسان منذ زمن بعيد، استعمله البابليون والبيزنطيون كوقود للحرق، واستخدمه الهنود الحمر لدهن أجسامهم في المعارك القتالية كما أنه كان معروفا قديما عند سكان مصر وسوريا وبلاد الرافدين العراق. كان يعرف آنذاك بالبيتومين Bitume حيث كانت الكتب المقدسة تتكلم عنه بهذا الاسم. وقد جاء في النصوص القديمة أن سفينة النبي نوح عليه السلام قد كسيت من الداخل والخارج بغطاء من البيتومين. وكان يستعمل في الأزمنة القديمة كمادة رابطة وعازلة في بناء المنازل وفي إكساء الطرق والشوارع وفي الأغراض البحرية. كما أن النفط أي البيتومين استخدم لإضاءة المنازل والشوارع. من ذلك أنه في سنة 1854، استطاع صيدليان أن يعزلا من مادة البيتومين سائلا خفيفا وهو (الكيروسين) أعطى له اسم "زيت المصابيح"، والمعروف بالكاز، ولا تزال تستعمل هذه المادة للإضاءة إلى يومنا هذا. وكان الكيروسين في تلك الأيام بوصفه زيت الإضاءة أهم صنف من منتجات البترول، أما البنزين الذي كان يستخرج من النفط فكان يحرق باعتباره منتجا غير مطلوب.

وكان الناس في تلك الحقبة من الزمان وحتى منتصف القرن التاسع عشر يحصلون على البترول من الكميات البسيطة التي يعثرون عليها على شكل راشح على سطح الأرض أو على سطح مياه البحيرت أو الأنهار إلا أن جاء يوم 27 أوت سنة 1859 إذ استطاع الأمريكي الكولونيل "أدوين دريك" Drake، حفر أول بئر للبترول عمقه لا يتجاوز 30 متر في مدينة تيتوتسفيل، بولاية بنسلفانيا في الولايات المتحدة الأمريكية. غير أن بعض الروايات تدعي أن هناك بعض البلدان كألمانيا وكندا و في منطقة القوقاز قامت بمحاولات سبقت عملية دريك بسنة أو سنتين.

غير أن نجاح دريك كان إيذانا بميلاد الصناعة البترولية حيث امتد الحفر إلى آبار أخرى في جميع أنحاء العالم، ففي أوروبا وفي أواخر القرن التاسع عشر تم حفر أول بئر في رومانيا. ثم امتد البحث عن هذه المادة الهامة وتطورت عمليات التنقيب والاستخراج للنفط، بحيث أصبحت تعتمد على تطبيق أحدث الوسائل العلمية والتقنية والتي أدت إلى اكتشاف حقول كثيرة وحفر آلاف الآبار في كل أنحاء العالم يصل إنتاجها سنويا إلى ملايين الأطنان.

وإذا كانت الإضاءة تبقى الاستغلال الوحيد المهم للنفط في أواخر القرن التاسع عشر، فقد ظهرت فيما بعد مع اتساع نطاق استخراجه، استخدامات عديدة ومختلفة. فظهور المحركات ذات الاحتراق الداخلي جعل من الضروري إنتاج الوقود ومواد التزييت أو التزليق بكميات كثيرة. كذلك الباخرة تركت بدورها الفحم الحجري كوقود على حساب زيت الوقود في أوائل القرن العشرين وخاصة أثناء الحرب العالمية الأولى، مما جعل وسيلة النقل هذه توسع نطاق سيرها وتقلص من عدد الوقفات التي كانت آنذاك ملزمة. إلا أن هذا المادة لم تبق حكرا على البواخر فقط، إذ مع اتساع نطاق استخراجها ظهر إلى الوجود محرك الديزل Diesel. ثم جاء دور الطائرة الذي زاد في استعمالات البترول إذ تطور النقل الجوي بطريقة مكثفة وخاصة خلال الحرب العالمية الثانية، حيث استبدل المحرك ذو المكبس Moteur à Piston بالمحرك المروحي التوربيني Turbopropulseur ، ثم بالمحرك التوربين النفاث Turboréacteur، والذي أصبح الكيروسين الوقود الأساسي للطائرات.

بالإضافة إلى هذه الاستعمالات، فإن للبترول، ومن خلال مشتقاته، وجد استعمالا آخر مهما، وهو عملية التزييت التي انتشرت بشكل مثير كلما ازدادت المكننة. ونتيجة لتطور الصناعة بصفة عامة في النصف الثاني من القرن العشرين لم يبق النفط المصدر الأساسي لإنتاج الوقود والزيوت فقط، بل وقاعدة لصناعة متعددة الأشكال وهي الصناعة البتروكيمياوية

والتي تنتج كمية هائلة من المواد البلاستيكية والمطاطية، أنواع الكحول، الخيوط الاصطناعية، المواد التنظيفية، الأسمدة، مبيدات الحشرات وكذلك المواد البروتينية وغيرها.

وباختصار وبعد مرور أكثر من قرن على اكتشافه أصبح للنفط أهمية كبرى بحيث طغى على كل مظهر من مظاهر حياة المجتمعات اليومية وازدهارها وراحتها إذ أصبح الإنسان يمتلك كل الإمكانات والوسائل للاستمتاع بمنتجاته والخدمات التي أتاحها ووفرها له هذا النفط.

1 أهمية النفط في تطور الدول

لقد كان للبترول ومن بعده الغاز في الخمسينات من القرن العشرين مكانا بارزا وحافزا على نمو الدول الكبرى وعلى تطور اقتصادها وصناعاتها وتجارتها ولا يزال وجودهما يلعب دورا استراتجيا هاما في العلاقات الدولية السياسية والاقتصادية إلى يومنا هذا. لقد كان البترول محل أطماع للدول الكبرى اقتصاديا وسياسيا وتهافتا على استحواذ منابعه أينما كانت حتى وإن وصل الأمر إلى إثارة حروب ونزاعات بين الدول، وما مناطق الشرق الأوسط وشمال إفريقيا إلا دليلا صارخا وسببا لعدة حروب جرت ولازالت تجري إلى وقتنا الحاضر حيث تكثر آبارها وحقولها المغرية الثمينة.

كما أن اكتشافه شكل نزاعات وتوترات نتجت عنها علاقات سيئة بين الدول المنتجة والدول الغربية المستهلكة لسنوات عديدة، نسرد البعض منها التي وقعت آنذاك (1).

1- الإطاحة بحكومة مصدق الإيرانية ذات التوجه الوطني في الخمسينات التي حاولت آنذاك بسط رقابتها على الشركات البترولية الغربية في الخمسينات.

2- محاولة الحكومة الفرنسية فصل الجزء الشمالي من الجزائر عن طريق منحه الإستقلال أواخر سنة **1959** وإبقاء الصحراء الجزائرية تحت السيطرة الفرنسية وذلك لاستغلال النفط المكتشف آنذاك.

3- عندما تقوم إحدى الدول المنتجة ببسط نفوذها على مصادر نفطها بتأميم الشركات المستغلة له توجه إليها جميع أنواع التهديدات والاتهامات كالجزائر مثلاعندما قررت تأميم النفط والغاز سنة 1971، اعتبرت فرنسا النفط الجزائري نفطاً أحمر من الوجهة السياسية، ونفطا فرنسيا من وجهة النظر القضائية. ولم يكف هذا، فقد أتبعت ذلك بحملة دعائية لمقاطعتهفيالأسواقالعالمية.

4- كذلك عندما حاولت ليبيا السيطرة على بترولها بدأت المشاكل بين الحكومة الليبية وشركة أوكسيدونتال Occidental الأمريكية.

5- نفس التهديدات الغربية وجهت إلى الحكومة الكويتية عندما قررت وضع الجزء المتبقي من حصة المشاركة الأجنبية في شركة نفط الكويت KOC تحت مراقبتها.

6- في العراق قامت شركة نفط العراق البريطانية IPC بشلل الاقتصاد العراقي لسنتين بسبب الخلافات الناجمة آنذاك بين الحكومة العراقية والشركة بسبب حقل الرميلة.

لقد تميزت فترة ما بعد الحرب العالمية الثانية باكتشاف حقول كثيرة للنفط في العالم وخاصة في العالم العربي، جعلت منه صناعة استخراجه ومعالجته قطاعا صناعيا ضخما قائما بذاته مما زاد في التأثير المباشر على الأسواق العالمية وتوجيه السياسات الاقتصادية للدول المستهلكة والمنتجة، إذ أصبح يحتل الدور القيادي في الميزان الطاقوي في غالبية الدول.

ومهما يكن من أمر فإن الدول الغربية المستهلكة ومن خلال شركاتها الكبرى، تحاول جلب أكبر كمية من النفط من البلدان المنتجة وخاصة العربية منها، للحفاظ على احتياطها من النفط لضمان الاستمرارية الدائمة لاقتصادها وخاصة أيام الأزمات.

ولا غرابة إذا قلنا أن الولايات المتحدة الأمريكية ونظرا إلى الاستنزاف الكبير لبتروها الذي بدأ يهدد حقولها بالنفاد، تقوم بتخزين كميات هائلة من النفط المستورد بالإضافة إلى وجود حقول مغلقة تماما لا يسمح لنفطها بالتدفق إلا في زمن الأزمات.

يوجد حاليا في العالم أكثر من 30 000 حقل نفطي يعمل بشكل دائم ومثمر يتربع على مساحات شاسعة بدءا من عشرات إلى مئات الكيلومترات المربعة. من هذه الحقول حوالي 450 إلى 500 حقل تسمى بالحقول العملاقة حيث كل حقل يملك لوحده احتياطي أكثر من 70 مليون طن وحقول أخرى حوالي 60 يفوق احيتاطيها 700 مليون طن، % 60 منها تقع في منطقة الشرق الأوسط وتمثل حوالي % 40 من حجم الاحتياطي العالمي.

2 إحصائيات النفط

يلاحظ القارئ الكريم من خلال الجداول الآتية وحسب المراجعة الإحصائية لشركة "بريتيش بتروليوم" (BP) (2) لسنة 2013 أن النفط يزداد احتياطيا وإنتاجا واستهلاكا من سنة لأخرى وبالرغم من أنه لوحظ في السنوات الأخيرة هناك بطء في الاكتشافات وهبوط في الإنتاج نظرا لقلة الاستثمارات فيه ومحاولة بعض الدول الكبرى المستهلكة في إيجاد بدائل أخرى للطاقة كالطاقات المتجددة الشمسية والمائية والهوائية والطاقة الحرارية الجوفية وأيضا النووية وغيرها و الرجوع بقوة إلى استخدام الفحم الحجري كطاقة وذلك بالابتعاد أكثر فأكثر عن تبعية الدول المصدرة لهذه المادة خوفا من عدم تزويدها بالكمية الضرورية مستقبلا. وبالرغم من كل هذه المحاولات فإن الطلب على النفط لا زال يزداد بكثرة ويبقى المورد الأساسي للطاقة لسنوات وسنوات أخرى.

حجم الاحتياطيات المؤكدة من النفط في مناطق الإنتاج في العالم

قبل التطرق إلى احتياطيات العالم من النفط أود أن أشير هنا وباختصار أن الاحتياطي ينقسم إلى عدة احتياطيات منها:

- **الاحتياطي المؤكد** هو عبارة عن كميات النفط التي تأكد وجوده واستخراجه وإنتاجه بالكميات التجارية.
- **الاحتياطي المرجح وجوده** وهو عبارة عن الاحتياطي المتوقع وجوده استنادا إلى المعلومات المكمنية والتحاليل المخبرية.
- **الاحتياطي المحتمل وجوده** هو الاحتياطي الممكن توقع وجوده في مكامن أخرى غير الحقول المعروفة وشبه المعروفة والتي تبدو ملائمة لعمليات الاستغلال ولكن المعلومات المكمنية والمخبرية غير كافية لتأكيد ذلك.

وما بهمنا هنا في هذا الصدد هو الاحتياطي المؤكد فقط. الجدول م1 يبين تطور حجم الاحتياطي المؤكد من النفط في مناطق الإنتاج في العالم لبعض السنوات.

الجدول م1 تطور حجم الاحتياطي المؤكد من النفط في مناطق الإنتاج في العالم لبعض سنوات بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

مناطق حجم الاحتياطي في العالم	نهاية 1992 10^9 barrels*	نهاية 2002 10^9 barrels	نهاية 2011 10^9 barrels	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^9 tonnes	10^9 barrels	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
أميركا الشمالية[1]	122.1	228.3	221.0	33.8	220.2	13.2	38.7
أميركا الوسطى والجنوبية[2]	78.8	100.3	326.9	50.9	328.4	19.7	-
أوروبا وأوراسيا[3]	78.3	109.3	140.3	19.0	140.8	8.4	22.4
الشرق الأوسط[4]	661.6	741.3	797.9	109.3	807.7	48.4	78.1
إفريقيا[5]	61.1	101.6	126.6	17.3	130.3	7.8	37.7
آسيا والهادي[6]	37.5	40.6	41.4	5.5	41.5	2.5	13.6
إجماليالعالم	1039.4	1321.5	1654.1	235.8	1668.9	100.0	52.9
دول أوبك[7]	772.7	903.3	1199.0	169.9	1211.9	72.8	88.5
دول غير أوبك	207.1	327.9	329.4	48.8	331.0	19.8	25.8
الإتحاد الأوروبي	8.3	8.0	6.9	0.9	6.8	0.4	12.1

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013 .

R/P[1] : أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاج وهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلاحسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب.

*أي barrel وهو برميل.

1. **أميركا الشمالية**: الولايات المتحدة، كندا والمكسيك.
2. **أميركا الوسطى والجنوبية**: الأرجنتين، البرازيل، كولومبيا، الإكوادور، البيرو، ترينيباد وتوباغو، فنزويلا.
3. **أوروبا وأوراسيا**: أذربيجان، الدانمرك، إيطاليا، كازاخستان، النرويج، رومانيا، روسيا الفدرالية، توركمانستان، المملكة المتحدة، وأوزباكستان ودول أخرى لم يشملها هذا التعريف لضعف إنتاجها من النفط.
4. **الشرق الأوسط**: إيران، العراق، الكويت، عمان، قطر، العربية السعودية، سوريا، الإمارات العربية المتحدة، اليمن ودول أخرى لم يشملها هذا التعريف لضعف إنتاجها من النفط.
5. **إفريقيا**: الجزائر، أنغولا، تشاد، الكنغو (برازافيل)، مصر، غينيا الاستوائية، الغابون، ليبيا، نيجيريا، السودان، تونس، ودول أخرى لم يشملها هذا التعريف.
6. **آسيا والهادي**: أستراليا، بروناي، الصين، الهند، إندونيسيا، ماليزيا، تايلاند، فيتنام، ودول أخرى لم يشملها هذا التعريف
7. **دول الأوبك**: الدول الأعضاء في منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC) : هي الإمارات العربية المتحدة، الجزائر، أنغولا، الإكوادور، العربية السعودية، العراق، قطر، الكويت، ليبيا، إيران، فنزويلا، نيجيريا.

حسب الجدول م1 فإننا نرى أن دول منطقة الشرق الأوسط تحتل المرتبة الأولى عالميا من الاحتياطي المؤكد للنفط حيث يعادل احتياطه حوالي % 48.4 من الاحتياطي العالمي البالغ في أواخر 2012 حوالي 1668.9 مليار برميل. دول منطقة

أميركا الوسطى والجنوبية تأتي في المرتبة الثانية عالميا بـ % 19.7 حيث تحتل فنزويلا لوحدها في هذه المنطقة بـ % 17.8 ثم تليها دول أمريكا الشمالية في المرتبة الثالثة عالميا بـ % 13.2 ثم منطقة أوروبا وأوراسيا في المرتبة الرابعة عالميا بـ % 8.4 حيث تحتل روسيا الفدرالية المرتبة الأولى بـ % 5.2 ، ثم منطقة إفريقيا في المرتبة الخامسة بـ % 7.8 وأخيرا منطقة آسيا والهادي في المرتبة الأخيرة بـ % 2.5 .

3 منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC)

تعتبر منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC) منظمة حكومية دولية تجمع حاليا 12 بلدا من مختلف القارات حيث آخر بلد التحق بالمنظمة أوائل سنة 2007 هو أنغولا. وقد أنشئت في 14 سبتمبر سنة 1960 بمبادرة من فنزويلا وإيران للوقوف في تدهور أسعار البترول الذي كان يساوي أقل من 5 دولارات وتعتبر كل من العربية السعودية والعراق والكويت مع إيران وفنزويلا من الدول المؤسسة للمنظمة. ثم التحقت بهم كل من قطر سنة 1961، إندونيسيا في 1962 التي انسحبت سنة 2008، وليبيا سنة 1962 أبو ظبي في 1967 والتي أصبحت تسمى مع جيرانها الإمارات الأخرى بدولة الإمارات العربية المتحدة سنة1971 ثم الجزائر في 1969 فنيجيريا في 1971، والغابون سنة 1975 وأخيرا أنغولا سنة 2007. ومن أهدافها الأساسية التحكم والسيطرة على عمليات استغلال النفط واستخراجه فضلا عن تنظيم و مراقبة سعر النفط.

للإشارة يوجد بلدان اثنان كانا عضوين بالمنظمة ثم خرجا منها وهما: الإكوادور الذي انضم للمنظمة سنة 1973 ثم خرج منها سنة 1992 والغابون الذي دخل المنظمة في 1975 ثم خرج منها في 1994.

بالمقابل هناك بلدان اثنان أخريان أبديا رغبتهما بالالتحاق بمنظمة (OPEC) وهما السودان الذي أصبح إنتاجه من النفط يزداد بشكل سريع و الإكوادور الذي عبر عن رغبته في الرجوع إلى المنظمة وبهذين العضوين يصبح عدد أعضاء المنظمة 12.

ووفق الجدول م2 نرى أن منظمة (OPEC) تسيطر على أكثر % 85 من الاحتياطي العالمي حيث تتصدر فنزويلا ليس فقط على الدول العربية ودول الـ (OPEC) بل وعلى مستوى العالم بـ % 17.8 تتبعها المملكة العربية السعودية بـ% 15.9 فإيران بـ % 9.4 ، ثم العراق بـ % 9.0 ، فالكويت بـ % 6.1 ، وهدا ما يؤكده الجدول م1 من أن دول منطقة الشرق الأوسط بحجم احتياطها المتميز تحتل المركز الأول عالميا.

4 منظمة الدول العربية المصدرة للبترول (أوابك) (OAPEC)

أنشئت منظمة الدول العربية المصدرة للبترول "أوابك"، باتفاقية أُبرمت في 9 جانفي/ يناير 1968 ببيروت بين كل من: الكويت، والمملكة العربية السعودية، والمملكة الليبية آنذاك. وهي منظمة تشمل حاليا فقط الدول العربية التي تنتج النفط على أساس أن هذا الأخير هو المصدر الوحيد للعملة الصعبة وتعمل على تنسيق السياسات العربية وتهدف إلى تعميق التعاون الاقتصادي والصناعي بين أعضائها في مجال النفط.. وقد بلغ حاليا عدد أعضاء المنظمة إحدى عشر دول وهي: الإماراتالعربية المتحدة، البحرين، الجزائر، العربية السعودية، سوريا، العراق، قطر، الكويت، ليبيا، مصر، تونس. تساهم منظمة الأوابك بدور مهم في تنمية وتطوير الصناعات البترولية العربية في جميع مجالاتها من خلال إنشاء فروع لها في أقطار تابعة للمنظمة، كما تقوم المنظمة بتعريف الصناعة البترولية من خلال المؤتمرات والندوات واللقاءات التي تعقدها، إضافة لإصداراتها المختلفة وفي تبادل المعلومات والخبرات.

الجدول م2 تطور حجم الاحتياطي المؤكد من النفط للدول الأعضاء في منظمة الأقطار المصدرة للبترول لبعض السنوات بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول الأعضاء في الأوبك	نهاية 1992 10^9 * barrels	نهاية 2002 10^9 barrels	نهاية 2011 10^9 barrels	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^9 tonnes	10^9 barrels	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
الجزائر	9.2	11.3	12.2	1.5	12.2	0.7	20.0
أنغولا	1.3	8.9	10.5	1.7	12.7	0.8	19.4
إكوادور	3.2	5.1	7.2	1.2	8.2	0.5	44.6
إيران	92.9	130.7	154.6	21.6	157.0	9.4	*
العراق	100.0	115.0	143.1	20.2	150.0	9.0	*
الكويت	96.5	96.5	101.5	14.0	101.5	6.1	88.7
ليبيا	22.8	36.0	48.0	6.3	48.0	2.9	86.9
نيجيريا	21.0	34.3	37.2	5.0	37.2	2.2	*
قطر	3.1	27.6	23.9	2.5	23.9	1.4	33.2
العربية السعودية	261.2	262.8	265.4	36.5	265.9	15.9	63.0
الإمارات العربية	98.1	97.8	97.8	13.0	97.8	5.9	79.1
فنزويلا	63.3	77.3	297.6	46.5	297.6	17.8	*
إجمالي دول الأوبك	778.2	908	1202.7	170.5	1215.7	72.8	85.3

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

[1] R/P: أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاجوهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلا حسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب.

* أكثر من 100 سنة.

* أي barrel وهو برميل.

الجدول م3 يبين تطور حجم الاحتياطي العربي في الدول العربية الأعضاء في منظمة الدول العربية المصدرة للبترول (OAPEC). وحسب هذا الجدول نرى أن الحجم الاحتياطي يتركز أساسا في المملكة العربية السعودية لاحتوائها على أكبر احتياطي ليس بين الدول العربية فقط وإنما بين دول العالم بحوالي 15.9 % أي ما يساوي حوالي 265.9 مليار برميل كما سبق ذكره. يأتي العراق كثاني أكبر بلد عربيا وعالميا لاحتوائه على 9.0 % أي ما يعادل 150.0 مليار برميل، ثم الكويت بـ 6.1 % ، فالإمارات العربية المتحدة بـ 5.9 % ، ليبيا بـ 2.9 % ثم قطر في المرتبة السادسة بـ 1.4 % . أما بقية الدول الأربعة الأعضاء في المنظمة أي الجزائر، تونس، سوريا، مصر والبحرين فقد بلغ احتياطها مجتمعة حوالي 20 مليار برميل أي

ما يعادل 2.6 مليار طـن أو % 1.1 عالميا.

الجدول م3 تطور حجم الاحتياطي المؤكد من النفط للدول العربية الأعضاء في منظمة الدول العربية المصدرة للبترول (OAPEC) لبعض السنوات بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول العربية الأعضاء في الأوابك	نهاية 1992 10^9 barrels*	نهاية 2002 10^9 barrels	نهاية 2011 10^9 barrels	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^9 tonnes	10^9 barrels	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
الإمارات العربية	98.1	97.8.	97.8	13.0	97.8	5.9	79.1
البحرين	0.1	0.1	0.7	0.1	0.6	▪	8.4
الجزائر	9.2	11.3	12.2	1.5	12.2	0.7	20.0
تونس	0.5	0.5	0.4	0.1	0.4	▪	17.9
السعودية	261.2	262.8	265.4	36.5	265.9	15.9	63.0
سوريا	3.0	2.3	2.5	0.3	2.5	0.1	41.7
العراق	100.0	115.0	143.1	20.2	150.0	9.0	*
قطر	3.1	27.6	23.9	2.5	23.9	1.4	45.2
الكويت	96.5	96.5	101.5	14.0	101.5	6.1	88.7
ليبيا	22.8	36.0	48.0	6.3	48.0	2.9	86.9
مصر	3.4	3.5	4.3	0.6	4.3	0.3	16.1
إجمالي دول الأوابك	597.9	653.4	699.8	95.1	707.1	42.3	-
السودان	0.3	0.6	5.0	0.2	1.5	0.1	50.0
عمان	4.7	5.7	5.5	0.7	5.5	0.3	16.3
اليمن	2.0	2.9	3.0	0.4	3.0	0.2	45.4
إجمالي الدول العربية	604.9	662.6	713.3	96.4	717.1	42.9	*

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

[1]R/P: أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاجوهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلا حسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب.

* أكثر من 100 سنة.

*أي barrel وهو برميل.

*أقل من % 0.05 .

*أكثر من 100 سنة.

أما حجم الاحتياطي العربي كله إذا أضفنا إليه بقية الدول غير الأعضاء أي السودان عمان، اليمن، فإنه يبلغ حوالي 717.1 مليار برميل وهو ما يعادل $96.4.10^9$ طن أي حوالي % 42.9 من الاحتياطي العالمي.

5 تطور إنتاج النفط الخام في العالم

الجدول م4* يبين تطورإنتاج النفط الخام في مناطق الإنتاج في العالم لبعض السنوات. من خلاله نرى أن الشرق الأوسط يحتل سنة 2012 المرتبة الأولى بـ % 32.5 أي تقريبا ثلث الإنتاج العالمي وهو ما يعادل 1336.8 مليون طن أو 28270.10^3 برميل يوميا، تليه أوروبا وأوراسيا بـ % 20.3 أي ما يعادل 836.4 مليون طن أو 17211.10^3 برميل يوميا ثم منطقة أمريكا الشمالية بـ % 17.5 فإفريقيا بـ % 10.9 ثم منطقة آسيا والهادي بـ % 9.6 وأخيرا أميركا اللاتينية بـ % 9.2 .

الجدول *م4 تطورإنتاج النفط الخام في مناطق الإنتاج في العالم لبعض السنوات بدءا من 1992 إلى نهاية 2012

مناطق الإنتاج في العالم	1992 * 10^3barls daily	2002 10^3barls daily	2008 10^3 barls daily	2010 10^3barls daily	2012 10^3 barls daily	2012 10^6tonnes	2012 % كل حصة من الإجمالي
أميركا الشمالية	14032	14077	13156	13843	15557	721.4	17.5
أميركا الوسطى والجنوبية	4845	6747	7395	7367	7359	378.0	9.2
أوروبا وأوراسيا	14210	16346	17630	17755	17211	836.4	20.3
الشرق الأوسط	18735	21960	26415	25763	28270	1336.8	32.5
إفريقيا	7003	7937	10226	10123	9442	449.0	10.9
آسيا والهادي	6892	7882	8111	8420	8313	397.3	9.6
إجمالي العالم	65717	74949	82932	84210	84210	4118.9	100
دول أوبك	25428	29266	36279	35097	37405	1778.4	43.2
دول غير أوبك	31178	36118	33830	34617	35088	1669.6	40.5
الإتحاد الأوروبي	2718	3365	2258	1966	1538	73.0	1.8

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

يدخل ضمن الإنتاج النفط الخام، زيت الطفل Oil shale، أي الزيت الحج ري، رمال زيتية Oil Sands أي حاوية للنفط والغاز الطبيعي المسال.

* أي barrel وهو برميل.

وإذا كانت الاحتياجات من البترول على المستوى العالمي بلغت 84210.10^3 برميل يوميا أي مايعادل 4118.9 مليون طن سنة 2012 حسب الجدول م4 أي حوالي 84.21 مليون برميل يوميا ونظرا للطلب المتزايد على النفط فإنه من المتوقع حسب الخبير العربي د. نكولا سركيس (3) أن يصل الإنتاج إلى 125 مليون برميل يوميا سنة 2030. وهذه الزيادة ستكون على حساب الدول العربية نظرا لاحتياطيها الكبير وخاصة دول منطقة الخليج العربي.

وحسب الجدول م5 فإن المملكة العربية السعودية تبقى دائما من حيث الإنتاج تحتل الصدارة عربيا وعالميا بـ % 13.3 أي 11530.10^3 برميل يوميا أو ما يعادل 547.0 مليون طن سنة 2012. تليها إيران بـ % 4.2 أي 3680.10^3 برميل يوميا أو

ما يعادل 174.9 مليون طن في نفس السنة.

الجدول م5 تطور إنتاج النفط الخام بالدول الأعضاء في منظمة الدول المصدرة للبترول (OPEC) بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول الأعضاء في الأوبك	1992* 10^3 barls daily	2002 10^3barls daily	2008 10^3barls daily	2010 10^3 barls daily	2011 10^3barls daily	2012 10^3barls daily	2012 10^6 tons	2012 % كل حصة من الإجمالي
الجزائر	1323	1653	1969	1698	1684	1667	73.0	1.8
أنغولا	550	905	1901	1863	1726	1784	86.9	2.1
إكوادور	328	394	507	488	501	505	27.1	0.7
إيران	3523	3580	4396	4356	4358	3680	174.9	4.2
العراق	531	2116	2428	2490	2801	3115	152.4	3.7
الكويت	1077	2032	2786	2536	2880	3127	152.5	3.7
ليبيا	1473	1375	1820	1659	479	1509	71.1	1.7
نيجيريا	2020	2087	2113	2523	2460	2417	116.2	2.8
قطر	495	803	1449	1676	1836	1966	83.3	2.0
العربية السعودية	9098	8907	10663	10075	11144	11530	547.0	13.3
الإمارات العربية	2510	2439	3026	2895	3319	3380	154.1	3.7
فنزويلا	2499	2974	3222	2838	2766	2725	139.7	3.4
إجمالي دول الأوبك	25427	29265	36280	35097	35954	37405	1778.2	43.1

المصدر: BP Statistical Review of World Energy June 2013(2) .

*أي barrel وهو برميل.

6 تطور حجم استهلاك النفط في العالم

أما تطور حجم استهلاك النفط في العالم فإننا نرى وفق الشكل م1 والجدول م7 أن استهلاك النفط في العالم بلغ أكثر من 38456.0 مليون طن خلال الفترة الممتدة بين 1965- 2012 وأن منطقة آسيا والهادي في تصاعد مستمر وخاصة بدءا من سنة 2000 حيث بلغت % 33.6 سنة 2012 أي 1389.4 مليون طن، تليها منطقة أمريكا الشمالية التي تضم الولايات المتحدة الأمريكية وكندا والمكسيك بـ % 24.6 تتبعها منطقة أوروبا وأوراسيا أي روسيا الفدرالية وبعض الدول الأسيوية بـ % 21.3 حيث تعتبر من المناطق الرئيسية في استهلاك النفط بأكثر من 3286 مليون طن مجتمعة خلال نفس السنة، تليها منطقة الشرق الأوسط بحوالي 375.8 مليون طن أي % 9.1 .

الجدول م6 تطور إنتاج الدول العربية أعضاء في المنظمة العربية المصدرة للبترول (OAPEC) من النفط بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول العربية الأعضاء في الأوابك	1992 10^3barls daily	2002 10^3barls daily	2008 10^3barls daily	2010 10^3barls daily	2011 10^3barls daily	2012 10^3barls daily	2012 10^6tons	2012 % كل حصة من الإجمالي
الإمارات العربية	2510	2439	3026	2895	3319	3380	154.1	3.7
البحرين	54	48	188	192	203	206	10.1	0.2
تونس	110	74	89	80	68	65	3.1	0.1
الجزائر	1323	1653	1969	1698	1684	1667	73.0	1.8
السعودية	9098	8907	10663	10075	11144	11530	547.0	13.3
سوريا	514	677	406	385	327	164	8.2	0.2
العراق	531	2116	2428	2490	2801	3115	152.4	3.7
قطر	495	803	1449	1676	1836	1966	83.3	2.0
الكويت	1077	2032	2786	2536	2880	3127	152.5	3.7
ليبيا	1473	1375	1820	1659	479	1509	71.1	1.7
مصر	906	751	715	725	727	728	35.4	0.9
إجمالي دول الأوابك	18091	20875	25539	24411	25468	27457	1290.2	31.2

المصدر: (2) BP Statistical Review of World Energy June 2013.

الجدول م7 حجم الاستهلاك من النفط في العالم بين 1965- 2012 في مليون طن (2)

مناطق استهلاك النفط في العالم	1970 10^6tons	1975 10^6tons	1980 10^6tons	1985 10^6 tons	1990 10^6tons	1995 10^6 tons	2000 10^6 tons
أميركا الشمالية	797.9	897.6	928.6	842.7	923.3	952.6	1062.0
أميركا الوسطى والجنوبية	103.3	134.0	164.4	151.1	172.0	203.1	229.5
أوروبا وأوراسيا	927.7	1092.6	1198.3	1085.2	1128.4	948.4	929.4
الشرق الأوسط	58.5	73.0	103.2	147.8	174.3	210.1	242.9
إفريقيا	36.5	49.9	69.9	83.6	96.1	106.0	118.8
آسيا والهادي	338.6	454.0	516.9	505.7	665.2	867.3	998.9
إجماليالعالم	2262.5	2701.1	2981.3	2816.1	3159.3	3287.5	3581.5

الجدول م7 حجم الاستهلاك من النفط في العالم بين 1965- 2012 في مليون طن (تابع)

مناطق استهلاك النفط في العالم	2005 10^6 tons	2010 10^6tons	2011 10^6tons	2012 10^6tons	2012 % كل حصة من الإجمالي
أميركا الشمالية	1130.5	1037.3	1032.3	1016.8	24.6
أميركا الوسطى والجنوبية	241.0	286.1	295.4	302.2	7.3
أوروبا وأوراسيا	962.0	904.7	900.3	879.8	21.3
الشرق الأوسط	292.7	356.1	358.7	375.8	9.1
إفريقيا	138.5	163.6	158.0	166.5	4.1
آسيا والهادي	1146.9	1290.5	1336.6	1389.4	33.6
إجمالي العالم	3911.6	4038.3	4081.3	4130.5	100.0

7 تطور صناعة تكرير النفط في العالم

كانت صناعة تكرير النقط في بداية القرن العشرين مقتصرة أساسا على وحدة التقطير الجوي فقط (4) التي كانت من أهم منتجاتها في ذلك الوقت البنزين. غير أن التطور السريع للصناعة بصفة عامة وصناعة السيارات بشكل خاص ومع وضع آليات لطرائق جديدة ومتطورة، إضافة إلى اكتشاف حقول متعددة كما ونوعا، هذه وغيرها جعلت صناعة تكرير النفط تنمو وتكبر بشكل سريع في إنشاء مصافي تكرير جديدة ومعقدة و بطاقات كبيرة حيث بلغت نهاية عام 2010 عالميا حوالي 91.8 مليون برميل يوميا مقابل 91.1 مليون ب/ ي نهاية عام 2009 أي بزيادة قدرها 0.7 مليون ب/ ي (2).الجدول م8 يبين طاقات التكرير القائمة في مناطق مختلفة من العالم.

الجدول م8 تطور حجم طاقات التكرير القائمة في مناطق مختلفة من العالم للفترة بين 1995 - 2012

مناطق مصافي التكرير في العالم	1995 10^3barls daily	2000 10^3barls daily	2005 10^3barls daily	2010 10^3barls daily	2011 10^3barls daily	2012 10^3barls daily	2012 % كل حصة من الإجمالي
أميركا الشمالية	18569	19937	20698	21151	20974	21057	22.8
أميركا الوسطى و الجنوبية	5883	6271	6405	6651	6483	5912	6.4
أوروبا وأوراسيا	25597	25206	24794	24372	24259	23865	25.8
الشرق الأوسط	5836	6508	7306	8051	8167	8255	8.8
إفريقيا	2885	2863	3138	3175	3123	3323	3.6
آسيا والهادي	17251	21478	23551	28383	29170	30119	32.6
إجماليالعالم	76021	82263	85892	91783	92176	92531	100
الإتحاد الأوروبي	15057	15456	15821	15253	15171	14797	16.0

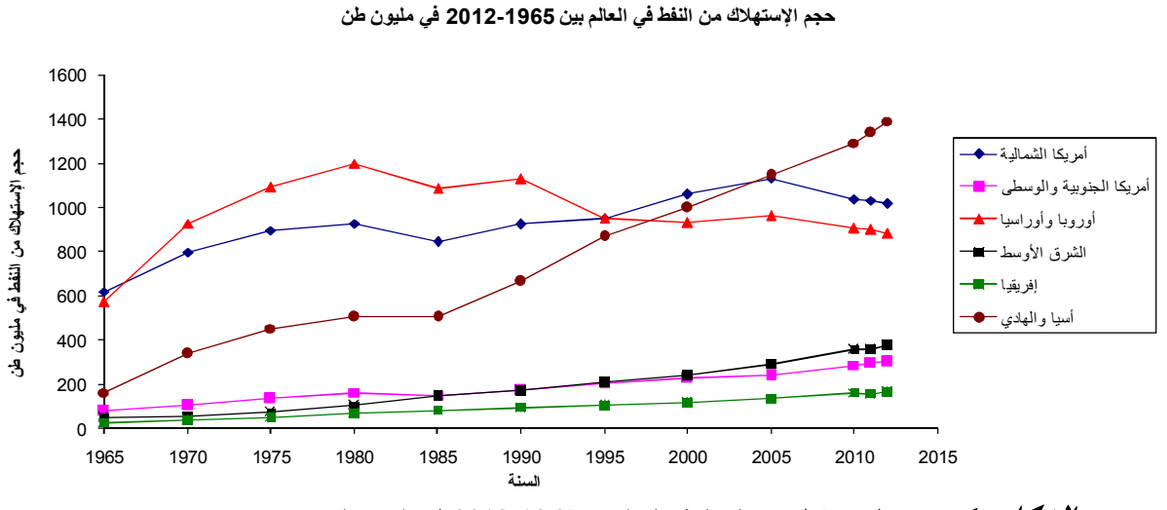
المصدر: BP Statistical Review of World Energy June (2) 2013.

8 تطور صناعة تكرير النفط في الدول العربية

بدأت صناعة تكرير النفط في الدول العربية على يد الشركات الأجنبية التي كانت تتحكم آنذاك في كافة نشاطاتالصناعة البترولية بدءا من الاستكشاف إلى الحفر والإنتاج وانتهاء بعمليات التوزيع بعد نقله وإجراء عليه مختلف عمليات التكرير. أول مصفاة شيدت في العالم العربي كانت في مصر بعد اكتشاف النفط في خليج السويس سنة 1913 تلتها مصفى ثانية شمال العراق سنة 1927 ثم بعد عشر سنوات أي في سنة 1937 قامت البحرين بإنشاء مصفاة ثم الكويت والعربية السعودية سنة 1949 (4،5). وكان ما تنتجه الشركات البترولية العالمية من المنتجات البترولية يبقى خدمة لمصالحها الاقتصادية والإستراتيجية وتأمين احتياجات الدول العربية التي كانت آنذاك قليلة.

وفي الخمسينيات شرعت بعض الدول العربية بإنشاء مصافي لحسابها الخاص أوبالإشتراك مع الشركات البترولية بهدف تلبية الاحتياجات المتزايدة للأسواق المحلية والدخول في عملية التصدير التنافسية للأسواق العالمية بالمشتقات البترولية حيث بدأت معظم الدول العربية تغير استراتيجياتها لتبدأ مرحلة التحكم والسيطرة تقريبا على كل مراحل تصنيع البترول من حفر وإنتاج وتكرير ونقل سواء بالتأميم أو بالمشاركة في عملية التسيير.

وفي السبعينيات عندما أدى ارتفاع أسعار النفط إلى زيادة موارد مالية كبيرة للدول العربية وانطلاقا من سياسة زيادة الاستثمارات في مجال التكرير وكسر كل الضغوطات والاحتكارات التي كانت تمارسها آنذاك الشركات العالمية وبهدف تصدير المنتجات البترولية بدلا من تصدير النفط الخام كليا قامت أغلب الدول العربية في تنفيذ عدة مشاريع للتكرير سواء بالتوسع في طاقات الوحدات القائمة أو بإنشاء مصافي جديدة مع تكنولوجيا حديثة مما ساعد على إعطاء صناعة التكرير دفعة قوية وترك الأثر الطيب في هذه الصناعة بحيث شيدت مصافي للتكرير على درجة عالية من التعقيد إذ استخدمت فيها تقنيات جديدة وأضيفت وحدات من العمليات التحويلية مثل عمليات التكسير بأنواعها المختلفة والتهذيب وعمليات المعالجة بالهيدروجين وذلك تلبية للاحتياجات الوطنية والأسواق العالمية مع مراعاة التطبيق الصارم للوائح العالمية في المواصفات و بشكل خاص في مجال حماية البيئة.



الشكل م1 حجم الاستهلاك من النفط في العالم بين 1965-2012 في مليون طن.

الجدول م9 تطور طاقات التكرير في الدول العربية خلال الفترة 2006- 2010 (ألف برميل/ يوم)

الدول العربية	نهاية 2010 عدد المصافي	نهاية 2006 10^3b/day	نهاية 2007 10^3 b/day	نهاية 2008 10^3 b/day	نهاية 2009 10^3 b/day	نهاية 2010 10^3b/day	2010 % من الإجمالي
الإمارات العربية	05	778	798	798	798	798	10.2
البحرين	01	249	249	249	262	262	3.3
تونس	01	34	34	34	34	34	0.4
الجزائر	05	450	463	463	463	463	6.0
السعودية	07	2095	2095	2095	2095	2095	26.7
سوريا	02	240	240	240	240	240	3.0
العراق	14	597	597	597	846	846	10.8
قطر	02	137	137	137	283	283	3.6
الكويت	03	889	889	889	936	936	12.0
ليبيا	05	378	378	378	378	378	4.8
مصر	08	726	726	726	726	726	9.3
إجمالي دول الأوابك OAPEC	53	6573	6606	6606	7061	7061	90.1
الأردن	01	90	90	90	90	90	1.1
السودان	03	122	140	140	140	140	1.8
الصومال	-	10	10	-	-	-	-
عمان	02	85	222	222	222	222	2.8
لبنان	-	-	-	-	-	-	-
المغرب	02	155	155	155	155	155	2.0
موريتانيا	01	25	25	25	25	25	0.3
اليمن	02	140	140	140	140	140	1.9
إجمالي الدول العربية الأخرى	11	627	782	772	772	772	9.9
إجمالي الدول العربية	64	7200	7388	7378	7833	7833	100

وفي هذا الإطار بالذات، كان موضوع نقل التكنولوجيا يلعب دورا لا يستهان به في إنشاء هذه المصانع وفي هذا السياق، كانت معظم خطوات التصنيع في الدول النامية تقتصر فقط على الصناعات الخفيفة والتجميعية والتحويلية بحيث لا تؤثر على سياسة الاحتكار والحيازة للتكنولوجيا المتطورة للشركات البترولية. وعلى هذا الصعيد قامت هذه الدول وخاصة الدول العربية في دفع مبالغ ضخمة لنقل التكنولوجيا إليها عن طريق إنشاء مصانع بترولية ووحدات بتروكيميائية

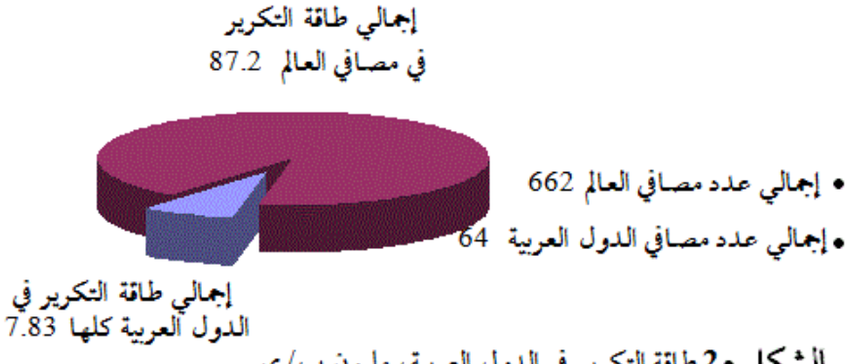
وكيميائية. وهذا يشكل في حد ذاته نوعا من أنواع التحدي لما يسمى بالريع التكنولوجي Rente technologique التي حاولت الدول الغربية تحتكره لنفسها لتستعيد ما خسرته من الريع البترولي (6) Rente pétrolière.

وتجدر الإشارة هنا أنه عندما زادت أسعار النفط في السبعينيات بدأت الدول العربية تعمل في تنفيذ عدة مشاريع سواء بالتوسع في طاقات تكرير الوحدات القائمة أو بإنشاء مصاف تكرير جديدة أو بناء وحدات للبتروكيميا، كانت الدول الغربية وخاصة المستوردة للنفط العربي تخشى من قيام صناعة تكريرية نفطية وبتروكيميائية قوية في الدول العربية بحيث تنافس منتجاتها صادرات هذه الشركات الاحتكارية، قال آنذاك أحد مدراء إحدى هذه الشركات في ذلك ما يلي:

أنه إذا كانت الدول العربية تحصل من الدول الغربية على الدولارات مقابل البترول المباع، فمن حق الدول الغربية أن تحصل على دولاراتها من الدول العربية مقابل المنتجات البترولية والبتروكيميائية، أما أن تحصل الدول العربية على الدولارات مقابل تصديرها للبترول والمنتجات البترولية معا إلى الدول الغربية، فهذا غير معقول.

وإذا كان وصول الدول العربية إلى إقامة هذه الصناعة المعقدة فهذا راجع إلى القرارات الحاسمة التي كانت تتخذها الحكومات العربية في وضع إستراتيجية واضحة المعالم للتصنيع البترولي والثقة بالنفس والاعتماد على كوادرها الذين حلوا محل الأجانب في إدارة كل عمليات تصنيع النفط بدءا من الاستكشاف وانتهاء بالتوزيع. ويبين الجدول م9 تطور طاقات التكرير الدول العربية أعضاء في المنظمة العربية المصدرة للبترول (OAPEC) والدول العربية غير الأعضاء (4).

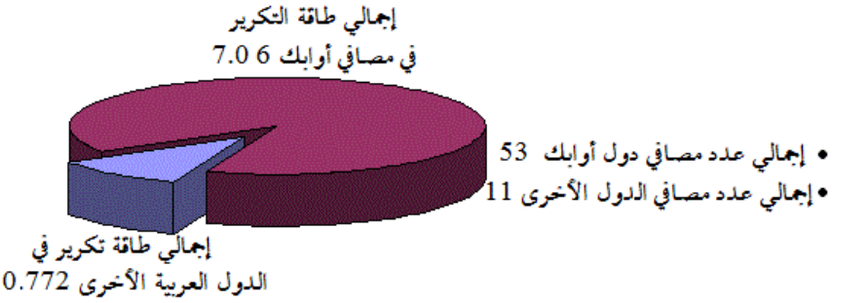
وفي الأخير أود أن أشير، أنه حسب تقرير الأمين العام لمنظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك) السابع الثلاثون لسنة 2010 (4) فقد بلغ عام 2010 عدد مصافي تكرير البترول في الدول العربية مجتمعة 64 مصفاة منها 53 في الدول العربية الأعضاء في منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك) و11 مصفاة في باقي الدول العربية، طاقتها التكريرية الإجمالية تقارب 7.83 ملايين برميل يوميا أي حوالي % 8.5 من إجمالي طاقة التكرير في العالم حوالي 91.8 مليونبرميل يوميا. الشكل م2 يبين نسبة طاقة التكرير في الدول العربية إلى إجمالي طاقة التكرير في العالم.



الشكل م2 طاقة التكرير في الدول العربية، مليون ب/ي

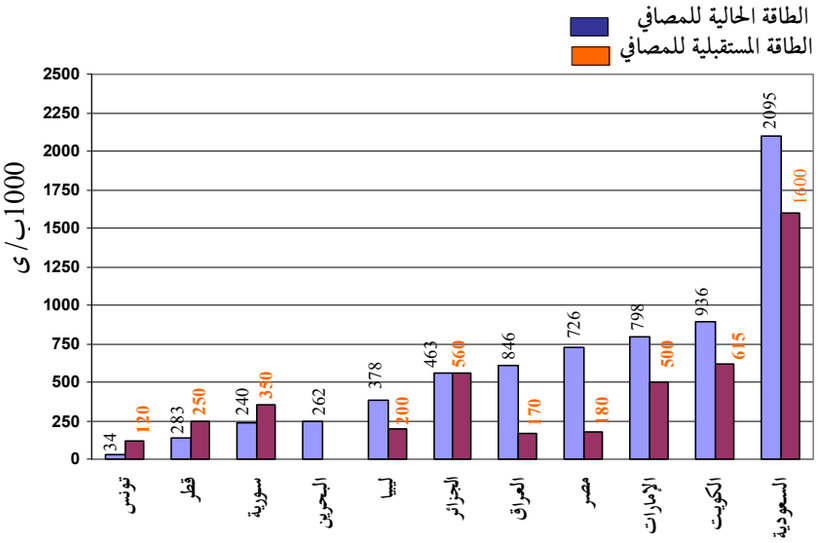
المصدر(6) أوابك تقرير الأمين العام السنوي للمنظمة 2008

أما الشكل م3 فهو يبين طاقة التكرير للدول العربية الأعضاء في منظمة الأوابك سنة 2010 والتي تقدر بحوالي 7.06 مليون برميل يوميا أي% 90.1 نسبة إلى الدول العربية الأخرى والتي يبلغ إجمالي طاقة التكرير بها حوالي 772 ألف برميل يوميا أي % 9.9 .أما طاقة المشاريع المستقبلية للدول الأعضاء فهي تقدر بحوالي 3.545 مليون برميل يوميا، الشكل م4.

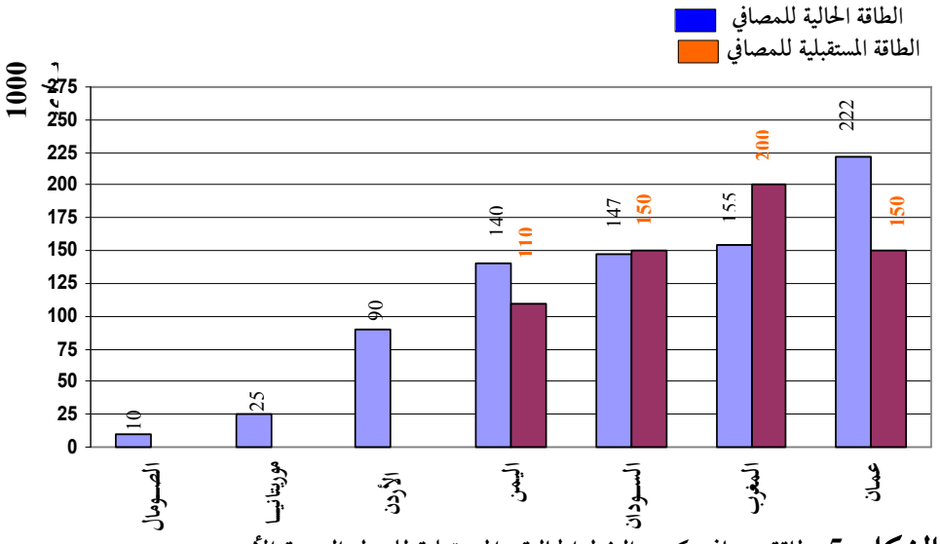


الشكل م3 نسبة طاقة التكرير في منظمة أوابك إلى الدول العربية الأخرى مليون ب/ي.

أما بالنسبة للدول العربية غير الأعضاء فقد بلغت طاقة مصافي تكرير النفط الحالية 772 ألف برميل يوميا، أما طاقة المشاريع المستقبلية لهذه الدول فهي تقدر بحوالي 610 ألف برميل يوميا، الشكل م5 (7).



الشكل م 4 طاقة مصافي تكرير النفط الحالية والمستقبلية للدول الأعضاء في منظمة الأوابك.



الشكل م5 طاقة مصافي تكرير النفط الحالية والمستقبلية للدول العربية الأخرى.

9 الغاز الطبيعي

يعتبر الغاز الطبيعي حاليا الطاقة المفضلة للقرن 21 بسبب الدور الأساسي الذي يستطيع أن يلعبه في المجالات الثلاث: الطاقة، الاقتصاد و البيئة. ففي الموازنة العالمية للطاقة أصبح هذا الوقود الأحفوري يزداد أهمية أكثر فأكثر، إذ في بداية السبعينيات من القرن الماضي تضاعف الاستهلاك العالمي من الغاز الطبيعي مرتين ليجتاز سنة 1970 عتبة 1000 مليار متر مكعب ($م^3$) إلى أكثر من 2500 مليار متر مكعب سنة 2002 (7).

وفي دراسة أعدتها منظمة الأقطار العربية المصدرة للنفط (6) عرضت في الملتقى العشرين لأساسيات النفط والغاز أوضحت أن استهلاك الغاز الطبيعي في العالم تزايد بحوالي % 20 ما بين عامي 2000 و 2007 ليصل في عام 2009 إلى أكثر من 2940 مليار متر مكعب ($م^3$) (2) بينما ازداد استهلاك النفط خلال نفس الفترة % 11.6 .

وأشارت الدراسة أن استهلاك البلدان العربية من الغاز الطبيعي خلال الفترة المذكورة ارتفع بحوالي % 50 ليصل إلى

254 مليار متر مكعب($م^3$) عام 2007. ويعزى هذا الارتفاع الكبير إلى تغيير في السياسة الإنتاجية والتصديرية للبلدان العربية المنتجة للغاز وذلك بإعطاء الأولوية لتلبية احتياجات السوق المحلية من الغاز قبل التصدير.

الجدول م10 تطور حجم الاحتياطي المؤكد من الغاز الطبيعي في مناطق الإنتاج في العالم لبعض سنوات بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

مناطق الإنتاج في العالم	نهاية 1992 10^{12} cubic meters	نهاية 2002 10^{12} cubic meters	نهاية 2011 10^{12} cubic meters	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^{12}cubic feet	10^{12}cub meters	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
أميركا الشمالية	9.3	7.4	11.2	382.7	10.8	5.8	12.1
أميركا الوسطى و الجنوبية	5.4	7.0	7.5	268.3	7.6	4.1	42.8
أوروبا وأوراسيا	39.6	42.1	58.4	2062.5	58.4	31.2	56.4
الشرق الأوسط	44.0	71.8	80.4	2842.9	80.5	43.0	*
إفريقيا	9.9	13.8	14.7	512.0	14.5	7.7	67.1
آسيا والهادي	9.4	13.0	15.5	545.6	15.5	8.2	31.5
الإجمالي في العالم	117.6	155.1	187.7	6614	187.3	100	55.7
الإتحاد الأوروبي	3.8	3.4	1.8	61.7	1.7	0.9	11.7

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

[1] R/P: أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاج وهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلا حسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب.

* أكثر من 100 سنة.

ملاحظة: 10^{12} = تريليون Trillion أو 10^3 مليار.

وإذا كان التركيز حاليا على استغلال الغاز الطبيعي واستخدامه في مختلف مناحي حياة المجتمعات فهذا يأتي إلى بعض مزاياه التي قد لا توجد في المصادر الأحفورية الأخرى كالنفط والفحم، منها توافره عالميا بكثرة وقيمته الحرارية عالية،

إضافة إلى أنه مصدر ممتاز لطاقة نظيفة خال من الكبريت أو به على شكل آثار مركبات كبريتية مثل كبريتيد (كبريتور) الهيدروجين (H_2S) أو أزوتية (NO) حيث أن عملية حرقه لاتخلف رمادا وتنتج كميات قليلة من غازات ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)، ثاني أكسيد الأزوت (NO_2) و ثاني أكسيد الكربون (CO_2) أقل بكثير مما هو عليه النفط والفحم ثم بتكاليف استثمارية أقل مقارنة مع بعض منتجات بترولية أخرى. ولطالما بات الغاز الطبيعي متوفرا بكثرة واحتياطاته فاقت كل التصورات وفي حال استمرار الطلب عليه فقد يصبح أو أصبح أهم مصدر للطاقة في العالم يهدد موقع النفط كمصدر أول للطاقة حتى أنه عرفه بعض المراقبين بأنه "فارس على ظهر جواد أخضر"(7) للمزايا التي ذكرت سابقا.

أما أهم الدول المستهلكة لهذه المادة وحسب المرجع (2) فقد كانت سنة 2009 الولايات المتحدة الأميريكية بـ % 22.2 تليها روسيا الفدرالية بـ % 13.2 من مجموع الإستهلاك العالمي.

ووفقا للمراجعة الإحصائية لشركة "بريتيش بتروليوم "(2) والتقديرات لهيئة معلومات الطاقة الأمريكية، فإن نسبة مساهمة الغاز الطبيعي في إجمالي حجم الإستهلاك العالمي للطاقة بلغت سنة 2009 حوالي % 23.5. ومن المتوقع أن ترتفع هذه النسبة إلى % 26.32 في عام 2030.

ويلاحظ أن احتياطي العالم من الغاز الطبيعي قد تضاعف في العقدين الأخيرين ووصل سنة 2012 حوالي 187.3 تريليون متر مكعب أنظر الجدول م10.

10 إحصائيات الغاز الطبيعي

(حجم الاحتياطيات المؤكدة من الغاز الطبيعي في مناطق الإنتاج في العالم)

من خلال الجدول م10 يبقى الشرق الأوسط يحتل المرتبة الأولى عالميا من حيث حجم الاحتياطي المؤكد من الغاز الطبيعي بـ % 43.0 **أي** 80.5 تريليون متر مكعب حيث تحتل إيران الصدارة بـ % 18.0 ثم قطر % 13.4 ثم تليه في المرتبة الثانية أوروبا وأوراسيا % 31.2 . وفي منطقة أوروبا وأوراسيا تمتلك روسيا الفدرالية أكبر احتياطي مؤكد للغاز الطبيعي على مستوى العالم بنسبة % 17.6 أي 32.9 تريليون متر مكعب ($م^3$)، أنظر الجدول م13.

تجدر الإشارة هنا أنه حوالي % 28 من الاحتياطي العالمي من الغاز الطبيعي يوجد في الحقول المغمورة أي حقول بحرية Offshore Field. وحسب بعض المراقبين فإن هذه الاحتياطيات المؤكدة من الغاز الطبيعي تسمح باستغلال هذا المنتج إذا بقي الاستهلاك على النحو الحالي مدة تقارب 60 سنة. أما بالنسبة للنفط فالمدة أقل وهي حوالي 41 سنة.

وحسب الجدول م11 فإن منظمة الأوبك تملك حوالي % 51 من الاحتياطي العالمي أي 95.2 تريليون متر مكعب بحيث إيران تأتي في الصدارة بنسبة % 18.0 أي 33.6 تريليون متر مكعب فقطر بنسبة % 13.4 أي 25.1 تريليون متر مكعب. أنظر الجدول م13 يبين تصنيف بعض الدول عالميا ذات الاحتياطي الكبير من الغاز الطبيعي.

ووفق الجدول م12 فإن حجم الاحتياطي المؤكد للدول العربية أعضاء في منظمة الدول العربية المصدرة للبترول (أوابك) (OAPEC) يبلغ حوالي 1883.5×10^{12} cubic feet أي ما يعادل 53.3×10^{12} cubic meters أي بنسبة % 28.6 .

الجدول م11 حجم الاحتياطي المؤكد للدول الأعضاء في منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC) من الغاز الطبيعي بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول الأعضاء في الأوبك	نهاية 1992 10^{12} cubic meters	نهاية 2002 10^{12} cubic meters	نهاية 2011 10^{12} cubic meters	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^{12} cub feet	10^{12}cubic meters	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
الجزائر	3.7	4.5	4.5	159.1	4.5	2.4	55.3
أنغولا	0	0	0	0	0	0	0
إكوادور	0	0	0	0	0	0	-
إيران	20.7	26.7	33.6	1187.3	33.6	18.0	*
العراق	3.1	3.2	3.6	126.7	3.6	1.9	*
الكويت	1.5	1.6	1.8	63.0	1.8	1.0	*
ليبيا	1.3	1.5	1.5	54.6	1.5	0.8	*
نيجيريا	3.7	5.0	5.2	182.0	5.2	2.8	*
قطر	6.7	25.8	25.0	885.1	25.1	13.4	*
العربية السعودية	5.2	6.6	8.2	290.8	8.2	4.4	80.1
الإمارات العربية	5.8	6.1	6.1	215.1	6.1	3.3	*
فنزويلا	3.7	4.2	5.5	196.4	5.6	3.0	*
إجمالي دول الأوبك	55.4	85.2	95	3360.1	95.2	51	

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

[1] R/P: أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاج وهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلا حسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب.

* أكثر من 100 سنة.

ملاحظة: 10^{12} = تريليون Trillion أو 10^3 مليار .

cubic meter أي متر مكعب ويساوي 35.31 قدما مكعبة .

cubic feet أي قدم مكعب ويساوي 38.3 لترا.

الجدول م12 حجم الاحتياطي المؤكد للدول العربية أعضاء في المنظمة العربية المصدرة للبترول (OAPEC) من الغاز الطبيعي بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012

الدول العربية الأعضاء في الأوابك	نهاية 1992 10^{12} cubic meters	نهاية 2002 10^{12} cubic meters	نهاية 2011 10^{12} cubic meters	نهاية 2012			نسبة الإحتياطي على الإنتاج R/P[1]
				10^{12}cubic feet	10^{12}cubic meters	% كل حصة من الإجمالي عالميا	
الإمارات العربية	5.8	6.1	6.1	215.1	6.1	3.3	*
البحرين	0.2	0.1	0.2	7.0	0.2	0.1	14.0
تونس	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
الجزائر	3.7	4.5	4.5	159.1	4.5	2.4	55.3
سوريا	0.2	0.3	0.3	10.1	0.3	0.2	37.5
العربية السعودية	5.2	6.6	8.2	290.8	8.2	4.4	80.1
العراق	3.1	3.2	3.6	126.7	3.6	1.9	*
قطر	6.7	25.8	25.0	885.1	25.1	13.4	*
الكويت	1.5	1.6	1.8	63.0	1.8	1.0	*
ليبيا	1.3	1.5	1.5	54.6	1.5	0.8	*
مصر	0.4	1.7	2.2	72.0	2.0	1.1	33.5
إجمالي دول الأوابك	28.1	51.4	53.4	1883.5	53.3	28.6	

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

[1] R/P: أي Reserve/Production يقصد بهذا الكسر نسبة الاحتياطي على الإنتاج وهو المدة الزمنية التي يمكن استغلال الحقل فيها مستقبلا حسب طاقة الإنتاج في السنة التي تم فيها الحساب .

* أكثر من 100 سنة.

ملاحظة: 10^{12} أي تريليون Trillion أو 10^{3} مليار.

الجدول م13 يبين تصنيف بعض الدول عالميا ذات الاحتياطي الكبير من الغاز الطبيعي بحيث إيران تأتي في الصدارة بنسبة % 18.0 أي 33.6 تريليون متر مكعب **فروسيا الفيدرالية** بنسبة % 17.6 أي 32.9 تريليون متر مكعب فقطر بنسبة % 13.4 أي 25.1 تريليون متر مكعب. وتأتي الجزائر في المرتبة العاشرة بنسبة % 2.4 أي 4.5 تريليون متر مكعب.

الجدول م14 فإنه يوضح إنتاج دول العالم من الغاز الطبيعي حسب الوحدة متر مكعب وفق بريتيش باتروليوم (2). أما الجدول م15 فهو يبين إنتاج دول العالم من الغاز الطبيعي وفق الوحدة *طن مكافئ للبترول (2).

الجدول م13 تصنيف بعض الدول عالميا ذات الإحتياطى الكبير من الغاز الطبيعي وفق الترتيب التنازلي نهاية سنة 2012

الرقم	اسم الدولة	الحجم في 10^{12} cub meters	% من الإجمالي في العالم	الرقم	اسم الدولة	الحجم في 10^{12} cub meters	% من الإجمالي في العالم
01	إيران	33.6	18.0	11	أستراليا	3.8	2.0
02	روسيا الفيدرالية	32.9	17.6	12	العراق	3.6	1.9
03	قطر	25.1	13.4	13	الصين	3.1	1.7
04	توركمانستان	17.5	9.3	14	إندونيسيا	2.9	1.6
05	الولايات المتحدة	8.5	4.5	15	مصر	2.0	1.1
06	العربية السعودية	8.2	4.4	16	النرويج	2.1	1.1
07	الإمارات العربية	6.1	3.3	17	كندا	2.0	1.1
08	فنزويلا	5.6	3.0	18	الكويت	1.8	1.0
09	نيجيريا	4.5	2.4	19	ماليزيا	1.3	0.7
10	الجزائر	4.5	2.4	20	كازاخستان	1.3	0.7

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013.

الجدول م14 إنتاج دول العالم من الغاز الطبيعي وفق الوحدة متر مكعب cubic meters بدءا من سنة 1992 إلى نهاية سنة 2012 وفق المصدر BP Statistical Review بريتيش باتروليوم (2)

مناطق الإنتاج في العالم	1992 10^9cub meters	2002 10^9cub meters	2008 10^9cub meters	2009 10^9cub meters	2010 10^9cub meters	2011 10^9cub meters	2012 10^9cub meters	2012 % كل حصة من الإجمالي
أميركا الشمالية	657.7	763.6	800.8	807.4	821.1	866.5	896.4	26.8
أميركا الوسطى والجنوبية	60.5	107.9	160.4	155.9	166.6	171.5	177.3	5.3
أوروبا وأوراسيا	932.3	966.5	1079.3	958.8	1031.2	1039.9	1035.4	30.7
الشرق الأوسط	114.3	247.2	384.2	407.3	472.7	518.7	548.4	16.3
إفريقيا	78.5	138.2	212.2	200.4	214.3	211.2	216.2	6.4
آسيا والهادي	174.3	300.5	417.1	439.6	486.5	483.6	490.2	14.5
إجمالي العالم	2017.6	2523.9	3054.0	2969.4	3192.4	3291.4	3363.9	100.0
الإتحاد الأوروبي	193.6	227.62	193.3	174.3	177.8	157.9	149.6	4.4

11 تطور إنتاج الغاز الطبيعي في العالم

مصادر الغاز الطبيعي متوفرة بكثرة وموزعة بشكل واسع عبر العالم، وحسب تقديرات الخبراء فإن كميات معتبرة من الغاز الطبيعي مثله مثل النفط لم تكتشف بعد إذ كلما تطورت تقنيات جديدة لاستكشافه واستخراجه تزداد تقديرات حجمه.

الجدول م15 إنتاج دول العالم من الغاز الطبيعي وفق الوحدة *طن مكافئ للبترول Tonnes Oil Equivalent (TOE) بدءا من سنة 1992 إلى نهاية سنة 2012

مناطق الإنتاج في العالم	1992 10^6tons Oil equi	2002 10^6tons Oil equi	2008 10^6tons Oil equi	2010 10^6tons Oil equi	2011 10^6tons Oil equi	2012 10^6tons Oil equi	2012 %كل حصة من الإجمالي
أميركا الشمالية	600.4	694.7	728.6	745.2	786.0	812.7	26.8
أميركا الوسطى والجنوبية	54.5	97.1	144.4	150.0	154.3	159.6	5.3
أوروبا وأوراسيا	839.1	869.8	971.4	928.0	935.9	931.9	30.7
الشرق الأوسط	102.9	222.5	345.8	425.4	466.8	493.6	16.3
إفريقيا	70.7	124.4	190.9	192.8	190.0	194.6	6.4
آسيا والهادي	156.9	270.5	375.4	437.8	435.2	441.2	14.5
إجمالى العالم	1824.5	2279	2756.5	2879.2	2968.2	3033.6	100.0
الإتحاد الأوروبى	174.3	204.9	174.0	160.0	142.1	134.7	4.4

المصدر (2): BP Statistical Review of World Energy June 2013 .

*طن مكافئ بترول (Toe)، Tonne oil equivalent أو بالفرنسية Tonne équivalent pétrole (Tep).

Toe: 41.868GJ أي 41.868×10^9 Joule.

Toe: 10 Gcal أو 10^9 calorie وهو ما يوافق القيمة الحرارية لطن من النفط أي الطاقة الناتجة عن احتراق طن من البترول.

G (giga) = 10^9 أي مليار.

وبما أن النفط يعتبر الوقود أكثر استعمالا فقد تم أخذ هذه الوحدة كوحدة مرجعية مشتركة للطاقة من وجهة نظر اقتصادية وصناعية تستعمل في المقارنة المباشرة بين مختلف أشكال الطاقات: النفط ومشتقاته، كل أنواع الغاز، الفحم، الخشب وكل ما هو قابل للاحتراق.

وتستعمل هذه الوحدة أيضا بين طاقة الكهرباء النووية وطاقة الكهرباء المائية و الفحم الصلد والفحم البني وسائر أشكال الطاقة من حيث قيمتها الحرارية.

من جهة أخرى 1Toe = 1000 m^3 gas تعادل اصطلاحا من حيث قيمتها الطاقوية. الجدول م 16 يبين إنتاج الدول أعضاء في منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC) من الغاز الطبيعي وفق الوحدة متر مكعب (cubic meter). الجدول م17- إنتاج الدول العربية أعضاء في منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (OAPEC) من الغاز الطبيعي وفق الوحدة (cubic meter).

الجدول م16 إنتاج الدول أعضاء في منظمة الأقطار المصدرة للبترول (OPEC) من الغاز الطبيعي وفق الوحدة (cubic meter) بدءا من سنة 1992 إلى غاية نهاية سنة 2012 حسب المصدر (2)

الدول الأعضاء في الأوبك	1992 10^9cub meters	2002 10^9cub meters	2008 10^9cub meters	2009 10^9cub meters	2010 10^9cub meters	2011 10^9cub meters	2012 10^9cub meters	2012 % كل حصة من الإجمالي
الجزائر	55.3	80.4	85.8	79.6	80.4	82.7	81.5	2.4
أنغولا	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
إكوادور	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-
إيران	25.0	75.0	116.3	131.2	146.2	151.8	160.5	4.8
العرق	2.3	2.4	1.9	1.2	1.3	0.9	0.8	*
الكويت	2.6	9.5	12.8	11.5	11.7	13.5	14.5	0.4
ليبيا	6.8	5.9	15.9	15.9	16.8	7.9	12.2	0.4
نيجيريا	4.3	18.0	35.7	26.0	37.3	40.6	43.2	1.3
قطر	12.6	29.5	77.0	89.3	116.7	145.3	157.0	4.7
العربية السعودية	38.3	56.7	80.4	78.5	87.7	92.3	102.8	3.0
الإمارات العربية	22.2	43.4	50.2	48.8	51.3	52.3	51.7	1.5
فنزويلا	21.6	28.4	30.0	28.7	31.0	31.3	32.8	1.0
إجمالي دول الأوبك	191	349.2	506	510.7	580.4	618.6	657	19.5

الجدول م18 يبين تصنيف بعض الدول المنتجة من الغاز الطبيعي عالميا وفق الترتيب التنازلي نهاية سنة 2012 بحيث تـأتي الولايات المتحدة في الصدارة بنسبة % 20.4 أي 681.4 تريليون مـتر مكعـب **فروسـيا الفيدراليـة** بنسـبة % 17.6 أي 592.3 تريليون متر مكعب **إيران** بنسبة % 4.8 أي 160.5 تريليون متر مكعب. وتأتي الجزائر في المرتبـة التاسـعة بنسـبة % 2.4 أي 81.5 تريليون متر مكعب.

الجدول م17 إنتاج الدول العربية أعضاء في منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (OAPEC) من الغاز الطبيعي

الدول الأعضاء في الأوابك	1992 10^9cub metres	2002 10^9cub metres	2008 10^9cub metres	2009 10^9cub metres	2010 10^9cub metres	2011 10^9cub metres	2012 10^9cub metres	2012 % كل حصة من الإجمالي
الإمارات العربية	22.2	43.4	50.2	48.8	51.3	52.3	51.7	1.5
البحرين	6.5	9.5	12.7	12.8	13.1	13.3	14.2	0.4
تونس	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
الجزائر	55.3	80.4	85.8	79.6	80.4	82.7	81.5	2.4
العربية السعودية	38.3	56.7	80.4	78.5	87.7	92.3	102.8	3.0
سوريا	1.8	6.1	5.3	5.6	8.0	8.7	7.6	0.2
العراق	2.3	2.4	1.9	1.2	1.3	0.9	0.8	*
قطر	12.6	29.5	77.0	89.3	116.7	145.3	157.0	4.7
الكويت	2.6	9.5	12.8	11.5	11.7	13.5	14.5	0.4
ليبيا	6.8	5.9	15.9	15.9	16.8	7.9	12.2	0.4
مصر	9.8	27.3	54.7	55.7	59.0	62.7	61.3	1.8
إجمالي دول الأوابك	158.2	270.7	396.7	398.9	446	479.6	503.6	14.8

الجدول م18 تصنيف بعض الدول المنتجة من الغاز الطبيعي وفق الترتيب التنازلي نهاية سنة 2012

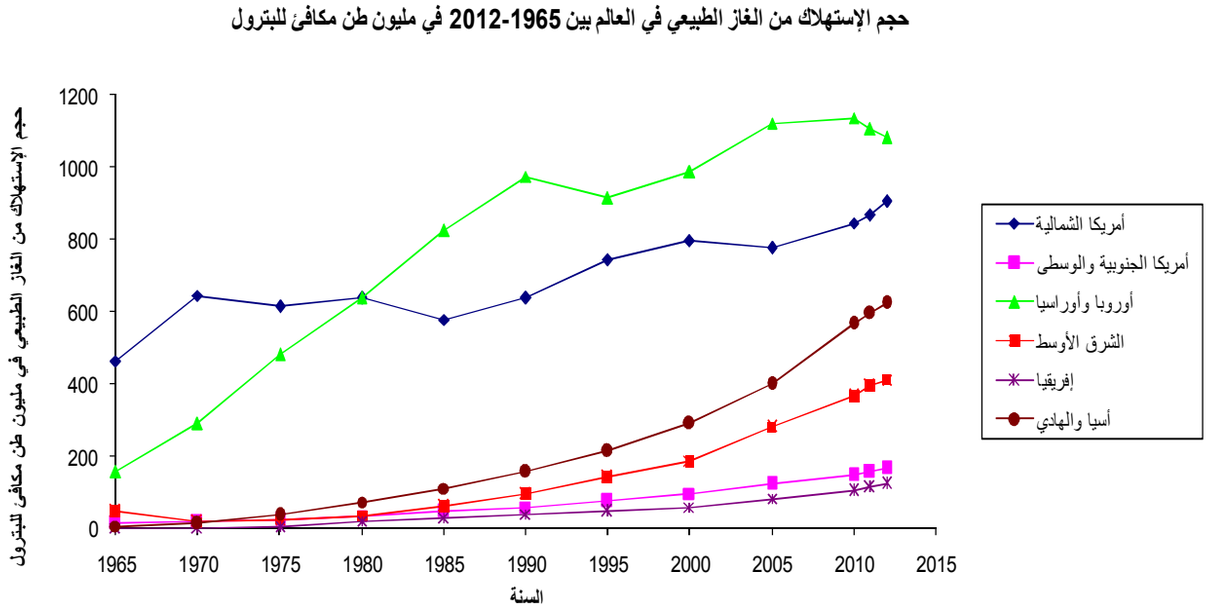
الرقم	اسم الدولة	الحجم في 10^{12}cub meters	% من الإجمالي في العالم	الرقم	اسم الدولة	الحجم في 10^{12}cub meters	% من الإجمالي في العالم
01	الولايات المتحدة	681.4	20.4	11	هولندا	63.9	1.9
02	روسيا الفيدرالية	592.3	17.6	12	ماليزيا	65.2	1.9
03	إيران	160.5	4.8	13	توركمانستان	64.4	1.9
04	قطر	157.0	4.7	14	مصر	60.9	1.8
05	كندا	156.5	4.6	15	أوزباكستان	56.9	1.7
06	النرويج	114.9	3.4	16	الإمارات العربية	51.7	1.5
07	الصين	107.2	3.2	17	أستراليا	49.0	1.5
08	السعودية	102.8	3.0	18	ترينيداد وتباغو	42.2	1.3
09	الجزائر	81.5	2.4	19	المملكة المتحدة	41.0	1.2
10	إندونيسيا	71.1	2.1	20	الهند	40.2	1.2

المصدر (2):BP Statistical Review of World Energy June 2013 .

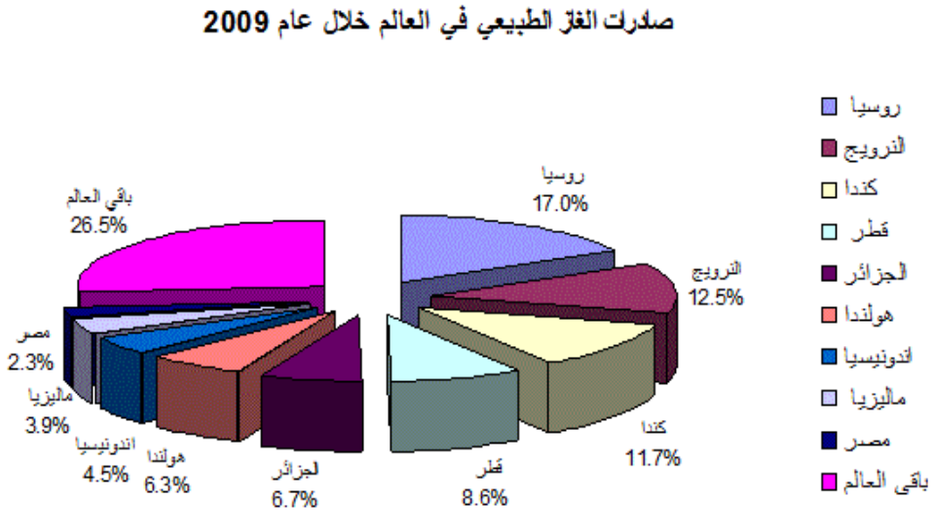
12 تطور استهلاك الغاز الطبيعي في العالم

الشكل م6 يبين أهم الدول المستهلكة لهذه المادة وحسب المرجع (2) فقد كانت الولايات المتحدة الأميركية تستهلك ما مقداره % 21.9 أي 654.0 مليون طن مكافئ بترول أو 722.1 مليار متر مكعب حيث تحتل المرتبة الأولى سنة 2012 تليها روسيا الفدرالية بـ % 12.5 أي 374.6 مليون طن مكافئ بترول أو 416.2 مليار متر مكعب من مجموع الاستهلاك العالمي الذي يقدر بحوالي 2987.1 مليون طن مكافئ بترول أو 3314.4 مليار متر مكعب.

ووفقا للمراجعة الإحصائية لشركة "بريتيش بتروليوم" (2) والتقديرات لهيئة معلومات الطاقة الأمريكية، فإن نسبة مساهمة الغاز الطبيعي في إجمالي حجم الاستهلاك العالمي للطاقة بلغت سنة 2012 حوالي % 23.5. ومن المتوقع أن ترتفع هذه النسبة إلى % 26.32 في عام 2030.



الشكل م6 حجم الاستهلاك من الغاز الطبيعي في العالم بين 1965– **2010** في مليون طن مكافئ للبترول.



الشكل م7 صادرات الغاز الطبيعي خلال عام 2009.

13 صادرات الغاز الطبيعي

تعتبر عملية نقل الغاز الطبيعي لمعالجته أو تصديره من التكنولوجيات المعقدة المتقدمة في العالم، حيث يكون نقله إما على شكله الأصلي أي غاز أو على شكله السائل أي تحويله من غاز إلى مميع أي مسال. بالنسبة لتصديره على شكله الأصلي توجد شبكة خطوط أنابيب كبيرة تتقل الغاز من مدينة إلى أخرى أو من دولة إلى أخرى وقد يكون خط الأنابيب عابرا للقارات مثل خط أنبوب نقل الغاز الروسي من قارة أسيا إلي عدة دول في في أوروبا، أو حتى عبرالبحار غير البعيدة مثل شبكة خطوط أنابيب الغاز الجزائري العابر للبحر الأبيض المتوسط وسنتناوله لاحقا.

وباختصار نحاول أن نذكر بعض الدول المصدرة للغاز الطبيعي منها دول تصدر الغاز الطبيعي مجتمعة من إجمالي الصادرات العالمية وتقدر بحوالي 791.44 مليار متر مكعب وهي روسيا في المرتبة الأولى حيث بلغت حصتها عام 2009 حوالي 17.0 % أي بـ 128.18 مليار متر مكعب من إجمالي الصادرات العالمية ثم جاءت في المرتبة الثانية النرويج بـ 12.5 % أي 98.93 مليار متر مكعب، تلتها كندا بـ 11.7 % أي 92.6 مليار متر مكعب، فقطر بنسبة 8.6 % أي 68.01 مليار متر مكعب، ثم الجزائر بحوالي 6.7 % أي 53.02 مليار متر مكعب، هولندا بـ 6.3 % فأندونيسيا 4.5 % وماليزيا بحوالي 3.9 % أنظر الشكل م7.

والآن لنترك بعض الأرقام الرئيسية تتكلم عن هذه المادة الثمينة ووفق المصدر المذكور آنفا (2) **والجداول** م10- م18:

دول تحتفظ من الاحتياطي العالمي المقدر بـ 187.3×10^{12} م^3 بأكثر من 58 % مجتمعة **أي** حوالي 109×10^{12}م^3 وهي: إيران 18.0 % وروسيا الفيدرالية 17.6 % ثم قطر 13.4 % فتركمناستان 9.3 % .

دول تنتج أكثر من 50 % من الغاز الطبيعي مجتمعة وهي أمريكا 20.4 % روسيا 17.6 % كندا 5.0 % ، إيران 4.8 % ، قطر 4.7 % ، كندا 4.6% النرويج 3.4 % ، الصين 3.2 % ، المملكة العربية السعودية 3.0 % ، الجزائر 2.4 % ، إندونيسيا 2.1 %.

دول تستهلك حوالي 50 % من الإجمالي العالمي مجتمعة وهي الولايات المتحدة الأمريكية 21.9 % ، روسيا الفدرالية 12.5% ، المملكة المتحدة وكندا وألمانيا وإيران بحوالي 3 % لكل واحدة من هذه الدول (2).

14 الغاز الطبيعي المسال (LNG)

شهدت صناعة تسييل الغاز الطبيعي تطورات مذهلة إذ منذ 1964 تقريبا خطت هذه الصناعة خطوات سريعة ومتطورة إذ حسب اللجنة الكليفورنية للطاقة هناك 15 دولة فقط من الدول المنتجة للغاز الطبيعي يملكون عدة وحدات ضخمة لتسييل الغاز الطبيعي مجموعها 40 موقع صدرت ما يزيد عن 226 مليار متر مكعب سنة 2007. وهذه الدول هي قطر بأكثر من 39 مليار متر مكعب، تتبعها ماليزيا بحوالي 30 مليار متر مكعب، فإندونيسيا حوالي 27 مليار متر مكعب، ثم الجزائر في المرتبة الرابعة بحوالي 22 مليار متر مكعب،ثم تأتي بقية الدول مثل أستراليا، بروناي، نيجيريا، الإمارات العربية، والآخرون، أنظر الجدول م20 والشكل م8 (8).

أما الدول المستوردة للغاز الطبيعي المسال نذكر أهمها اليابان 89 مليار م^3، تليها كوريا الجنوبية 34 مليار م^3، فإسبانيا 24 مليار م^3، فالولايات المتحدة الأمريكية 22 مليار م^3.

هذه الانطلاقة السريعة تعود أساسا إلى إرادة بعض الدول في تثمين هذا المورد الطبيعي الذي كان غير مستخدم لزمن بعيد لعدم وجود أسواق. إذ شهدت تجارة الغاز الطبيعي المسال خلال السنوات الأخيرة ارتفاعا ملحوظا ويرجع ذلك إلى الطلب المتزايد لهذه الطاقة النظيفة وخاصة من طرف الدول المستهلكة حيث ازدادت صادرات بعض الدول كالجزائر وقطر وإندونيسيا وماليزيا إلى الأسواق العالمية ومعنى ذلك أن وحدات تسييل الغاز الطبيعي قد كثرت بصفة ملحوظة.

إسالة الغاز الطبيعي كان ضرورة حتمية وذلك لتزويد المناطق البعيدة العابرة للقارات بالغاز الطبيعي على شكل سائل حيث نقله عن طريق شبكة خطوط الأنابيب يكون مستحيلا. ويتم نقل الغاز المسال في بواخر عملاقة ذات خزانات خاصة مكيفة لدرجات حرارة منخفظة جدا تسمح بالحفاظ عليه والتقليل من تبخر الغاز. ويتم إسالة الغاز الطبيعي عند درجة حرارة منخفضة جدا حوالي 162°C تحت الصفر بتقليص حجمه إلى 600 مرة أي حجم واحد من الغاز المسال يساوي 600 حجم من الغاز الطبيعي.

ومن الدول العربية التي دخلت بقوة في تصنيع الغاز دولة قطر حيث شرعت في شهر مايو من عام 2009 ببناء أكبر مصفى في العالم لتسييل غازها الطبيعي بكلفة حوالي 14 مليار دولار والذي من المتوقع أن ينتج من الغاز المسال (LNG) سنة 2010 حوالي 77 مليون طن. وتشارك دولة قطر من خلال شركة قطر للبترول بـــ % 70 والشركة الأميركية إكسون موبيل Exxon Mobil بـ % 30 .

وتعتبر الجزائر من الدول الأولى الرائدة في إقامة صناعة الغاز المسال حيث قامت في تجربة بناء أول وحدة لتسييل الغاز الطبيعي على المستوى العالمي بداية 1964 بمنطقة أرزيو الصناعية مشجعة بذلك بعض الدول غير المؤتمنة على هذه الطريقة. وفي السبعينيات قامت الجزائر بإنشاء وحدات أخرى لتسييل الغاز في كل من منطقة أرزيو ومدينة سكيكذة حيث يبلغ إنتاجها السنوي حاليا من هذه المادة ما يقارب 26.7 مليار متر مكعب. وحسب توقعات وزارة الطاقة والمناجم فإن إنتاج الجزائر من الغاز المسال سيفوق 40 مليار متر مكعب بدءا من سنة 2012. ولذا فقد قامت شركة سونطراك في بناء وحدتين للتسييل بطاقة إجمالية 14 مليار متر مكعب في السنة.

وتعتبر عملية الغاز الطبيعي المسال من التكنولوجيات المعقدة المتقدمة إذ تسمح بنقل الغاز في حالته المسالة بحرا وفي ظروف اقتصادية حسنة غير أن تحويله إلى غاز سائل يحتاج إلى استخدام بنية تحتية متخصصة، بواخر عملاقة وموانى للتصدير والاستقبال وأخيرا وليس آخرا شبكة خطوط الأنابيب.

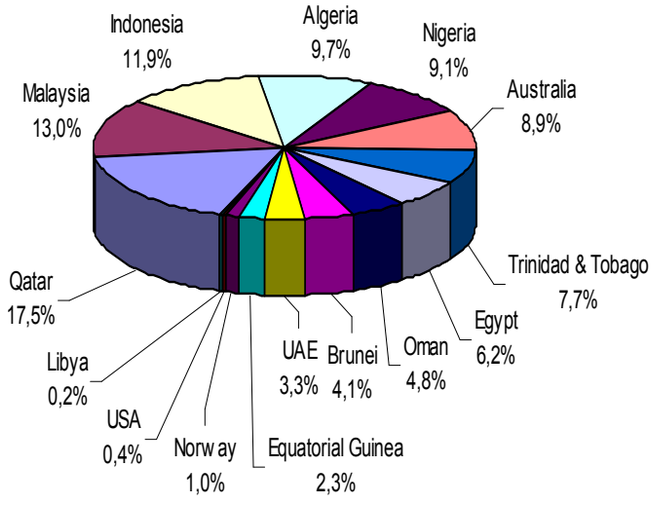
عمليا تتكون سلسلة إسالة الغاز الطبيعي من العناصر التالية:

- تنظيف الغاز الطبيعي مبدئيا في الحقل من الشوائب (CO_2، H_2S، H_2O) و البنـزين الطبيعي الذي يحتويه؛
- نقل الغاز الطبيعي بواسطة خط أنبوب يربط الحقل بالساحل؛
- تسييل الغاز الطبيعي في وحدات خاصة على الساحل؛
- ميناء مخصص لتصدير الغاز الطبيعي المسال به خزانات وصهاريج درجات حرارتها منخفضة جدا تسمح بتخزينه والمحافظة عليه إلى أن يحمل في البواخر للتصدير؛
- أسطول لنقل الغاز الطبيعي المسال؛

• أخيرا ميناء نهائي للاستقبال ووحدة إعادة تحويل الغاز المسال إلى غاز.

وبالموازاة مع هذا النوع من تصدير الغاز الطبيعي في شكله السائل، فقد قامت الشركة الوطنية الجزائرية سونطراك بإنشاء بعض المنشآت العملاقة لنقل الغاز الطبيعي على شكل غازعبر البحر الأبيض المتوسط وهي على التوالي:

أ- خط أنبوب المسمى أنريكو متيبي Enrico Mattei الذي يربط حقل حاسي الرمل بإيطاليا عبر المتوسط والمسمى العابر للمتوسط "Transmediteranien"بعمق يصل 670 m مرورا بالجمهورية التونسية ليصل في الأخير إلى سلوفانيا (الصورة).



الشكل م8 توزيع الغاز الطبيعي المسال بين الدول المصدرة.

2- خط أنبوب ثاني غاز مغرب أوروبا "GME" Gaz Maghreb Europeالمسمى فاريل بدرو ديورن Farell Pedro Duran الذي يربط حاسي الرمل بأسبانيا مرورا بالمملكة المغربية فمضيق جبل طارق.

هذا وتعمل الجزائر حاليا على دراسة مشروعين لإنشاء شبكة خطين آخرين للأنابيب عابرين للمتوسط(لصورة) .

الأول: يربط حقل حاسي الرمل بمدينة ألماريا Almeria بأسبانيا مرورا بمدينة بني صاف الجزائرية ويسمى بمشروع المتوسط غاز Medgaz Project.

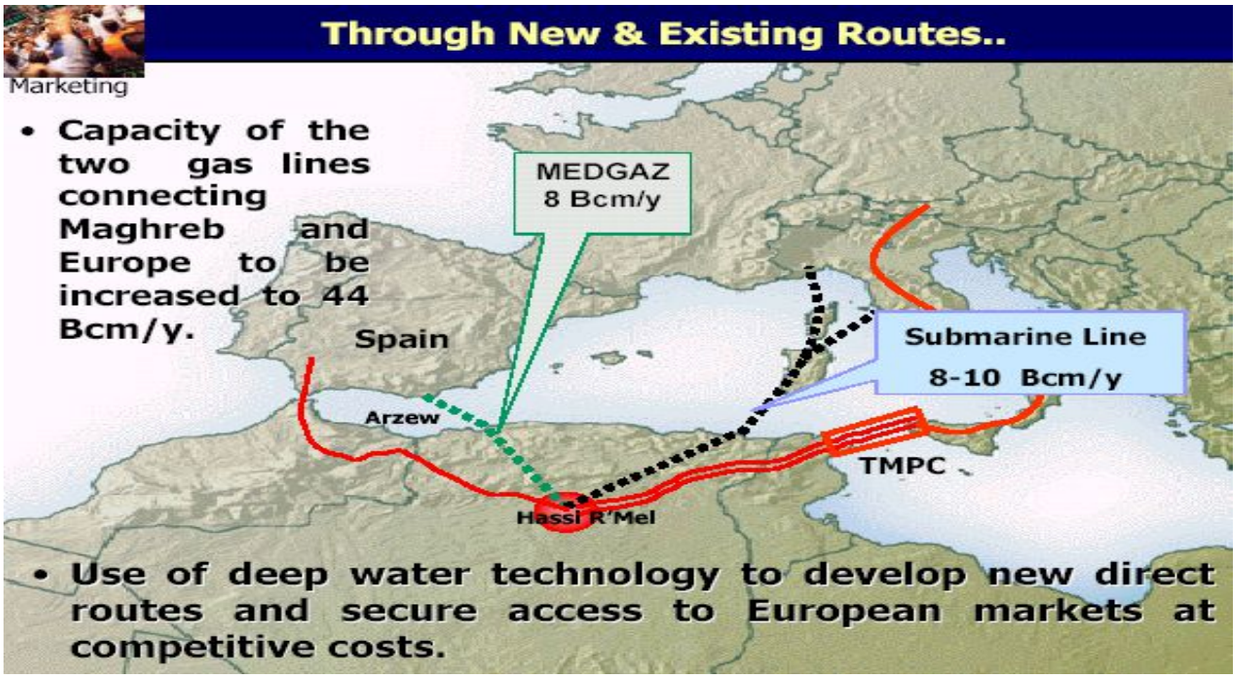
الممر المائي بني صاف- ألماريا: طوله 200 كم، العمق الأقصى 2160 م، القدرة الإستعابية 8 مليار م^3 سنويا.

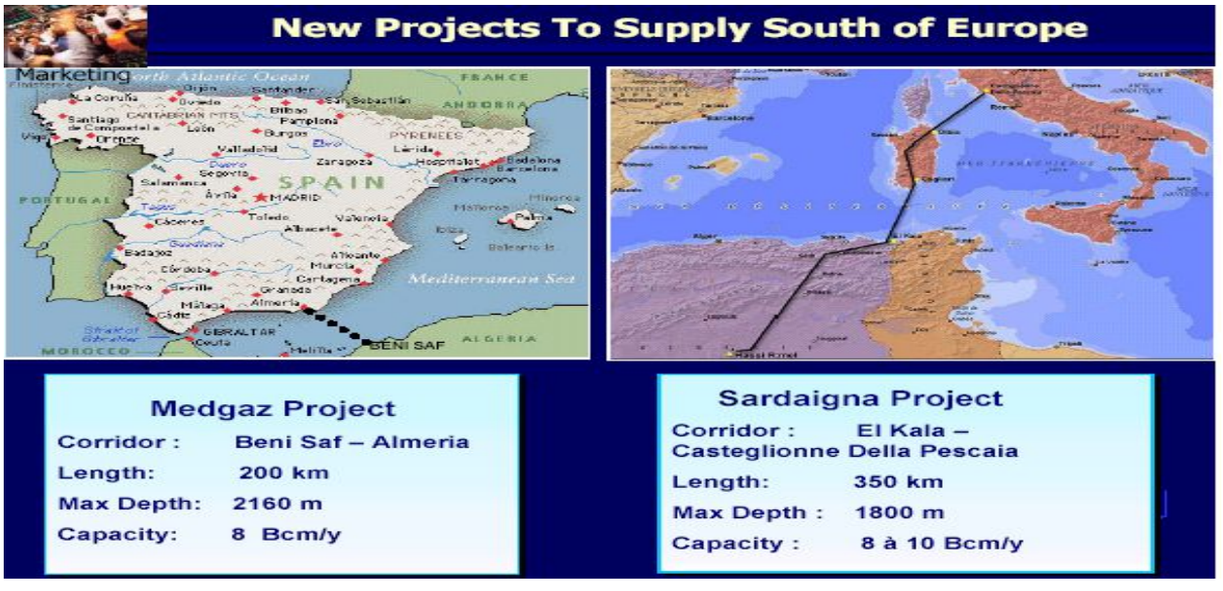
الثاني: يربط حقل حاسي الرمل بمدينة كاستيغليون دالا بيسكايا Casteglionne Pescaia Della الإيطالية مرورا بمدينة القالة الجزائرية ويسمى مشروع سردانيا Sardaigna Project.

الممر المائي القالة – كاستيغليون دالا بيسكايا: طوله: 350 كم، العمق الأقصى1800م ، القدرة الإستعابية 8-10 مليار م^3 سنويا.

وأود في الأخير أن أشير أن بعض دول مصدري الغاز الطبيعي والذين يتحكمون ويراقبون حوالي % 70 من هذه المادة الثمينة طالبوا على غرار منظمة الأقطار المصدرة للبترول (أوبك) بإنشاء منظمة خاصة بالغاز تتولى في كل ما يتعلق بشؤون الغاز. وكان أول اجتماع لهذه الدول يوم 2008/12/23 في موسكو وتم الاتفاق على وضع وثيقة عمل وهي عبارة عن

ميثاق Charte، وأعطي لهذا المولود الجديد اسم نادي الأقطار المصدرة للغاز(Gas Exporting Countries Forum (GECF. ويضم هذا النادي اثني عشر 12 قطرا وهم على التوالي الجزائر، بوليفيا، مصر، غينيا الاستوائية، إيران ، ليبيا، نيجيريا، قطر، روسيا، ترينيتي وتوباغو، فنزويلا وأخيرا سلطنة عمان ويضم هذه النادي أيضا ثلاث بلدان ولكن كملاحظين وهم كازاخستان، النرويج وهولندا، ومقره الرسمي الدوحة عاصمة قطر. وكان أول اجتماع لرؤساء هذه الدول يوم 2011/11/15 حيث ناقشوا المشاكل والتحديات التي تواجه صناعة الغاز ووضعوا آلية للتعاون والتفاهم فيما بينهم و إستراتيجية لسوق مستقر وشفاف (9).


Through New & Existing Routes..
Marketing
• Capacity of the two gas lines connecting Maghreb and Europe to be increased to 44 Bcm/y.
MEDGAZ
8 Bcm/y
Spain
Arzew
Hassi R'Mel
Submarine Line
8-10 Bcm/y
TMPC
• Use of deep water technology to develop new direct routes and secure access to European markets at competitive costs.


New Projects To Supply South of Europe
Marketing
SPAIN
PORTUGAL
FRANCE
ANDORRA
PYRENEES
MADRID
Mediterranean Sea
GIBRALTAR
BENI SAF
ALGERIA
MOROCCO
Medgaz Project
Corridor : Beni Saf – Almeria
Length: 200 km
Max Depth: 2160 m
Capacity: 8 Bcm/y
Sardaigna Project
Corridor : El Kala – Casteglionne Della Pescaia
Length: 350 km
Max Depth : 1800 m
Capacity : 8 à 10 Bcm/y

الفصل الأول

المكونات الفيزيائية والكيميائية للنفط الخام ومنتجاته

النفط الخام سائل معدني معقد يتكون أساسا من مخالط غير متجانسة من مركبات عضوية هيدركربونية تختلف فيما بينها كثيرا بالمواصفات الفيزيائية و الكيميائية. كما يحتويالنفط الخام بالإضافة إلى هذه المركبات أيضا على بعض الشوائب العضوية وغير العضوية الأخرى، وتكون قد تشكلت إما طبيعيا مع تكوين النفط في باطن الأرض أو عن طريق الامتزاج به أثناء عمليات النقل أو التخزين.

النفط الخام له رائحته المميزة، وقد يختلف لونه وكثافته ومكوناته من حقل لآخر، بل ومن طبقة لأخرى حسب نوعية المواد المركبة له والظروف الجيولوجية والكيميائية التي تعرض لها أثناء نشأته، ويكون لون النفط الخام عادة غامقا مع الميل إلى الاخضرار.

وبما أن النفط الخام يتكون أساسا من جزيئات هيدركربونية، فإن كثافته تكون ضعيفة بقدر ما تكون النسبة الذرية H/C فيه كبيرة. وبالفعل فإن كثافة أي هيدروكربون نقي تتعلق بنسبة H/C، أي أن كثافته تكون ضعيفة بقدر ما تكون نسبة الهيدروجين كبيرة. لذا فإن كثافة النفط الخام تتغير على نطاق واسع من 0.700 – 0.950 ونادرا ما تصل إلى 1.00 وذلك وفق التركيبة الكيماوية للنفط الخام.

1.1 التركيب الكيميائي للنفط الخام والقطفات النفطية

يضم النفط الخام والغازات الطبيعية والقطفات النفطية تشكيلة كبيرة ومتغيرة من مركبات كيميائية تتشكل أساسا من ذرات الكربون (رباعي التكافؤ) وذرات الهيدروجين (أحادي التكافؤ) حيث تتجمع في تشكيلات أو عائلات مختلفة تسمى بالهيدروكربونات (10، 11،12). بالإضافة إلى ذلك يحتوي النفط الخام عادة وبشكل أساسي في القطفات البترولية وخاصة الثقيلة منها على عناصر أخرى بكميات جد قليلة ومتفاوتة على شكل مركبات كمركبات الكبريت (S)، الأوكسجين (O) والنيتروجين وبعض الشوائب المعدنية مثل النيكل(Ni)،الفناديوم (Va)، الحديد (Fe).ويمثل الفاناديوم أكثر من 75 % من محتوى المعادن.

كذلك يحتوي النفط على عناصر غير عضوية بكميات متفاوتة مثل المياه المالحة (مياه مستحلبة مع النفط) التي تصل نسبتها في بعض الأحيان حتى 30 % وتكون هذه المياه مشبعة بكبريتات (أي سلفات) الكالسيوم (Ca)، والمغنيزيوم (Mg)، كلوريد الصوديوم (Na) بالإضافة إلى الترسبات. وبصفة عامة يمكن تحديد محتوى كل من:

ماء وترسبات من 0.1 إلى 0.6 % .

أملاح معدنية من 20 إلى 200 g/t .

ومع ذلك فإن تحليلا أوليا عاما يسمح بالإطلاع على العناصر المكونة للنفط المذكورة آنفا كما ونوعا مبينة في الجدول التالي 1.1.

الجدول 1.1 العناصر الأساسية المكونة للنفط الخام

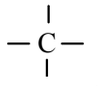
العناصر		النسبة المؤوية
الكربون	C	87 - 84
الهيدروجين	H	14 - 11
الكبريت	S	6.0 - 0.04
النيتروجين	N	1.5 - 0.1
الأوكسجين	O	0.5 - 0.1
الفلزات		0.015 – 0.005 أي من 50 إلى 150 g/t

2.1 المجموعات الهيدروكربونية المشكلة للنفط الخام أو العائلات الهيدروكربونية

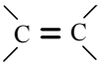
يعتبر النفط الخام من أعقد المنتجات الطبيعية التي توجد على سطح القشرة الأرضية، نظرا للعدد الهائل من المركبات الهيدروكربونية التي تدخل في تكوينه، بدءا بأبسطها وهو الميثان الذي يشمل على ذرة واحدة من ذرات الكربون إلى الهيدروكربونات المعقدة التي تحوي على أكثر من مائة ذرة كربون في الجزيء الواحد. تشكيلة هذه الهيدروكربونات المختلفة مرده أساسا إلى قدرة ذرات الكربون على أن تتجمع في سلاسل طويلة مما يسمح بتكوين مركبات في غاية التعقيد. غير أن ربط ذرات الكربون مع ذرات الهيدروجين يتم وفق نضام دقيق.

كما هو معروف كيميائيا، ذرة الكربون رباعي التكافؤ أي تكافؤ الكربون يساوي 4. وهذا يعني أن ذرة الكربون تنشئ أربع روابط تتصل كل واحدة منها بذرات أخرى مثلا بذرات الهيدروجين لتكوين جزيء. وعلى هذا الأساس يمكن تمثيل الروابط الأربع عند إيصالها بذرات أخرى في الحالات التالية:

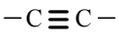
- حالة ذرة الكربون رباعي التكافؤ



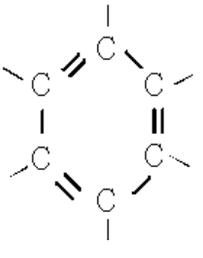
- حالة الروابط الثنائية: كربون- كربون



- حالة الروابط الثلاثية: كربون- كربون



حالة أخرى من الهيدروكربونات واسعة الانتشار ذات بنية خاصة وتسمى بالحلقة البنزنية أو الأروماتية حيث 6 ذرات كربون متصلة ببعضها كربون-كربون بالتناوب بثلاث روابط بسيطة وثلاث روابط ثنائية مشكلة بذلك الحلقة المذكورة.



أما ذرة الهيدروجين فهو أحادي التكافؤ (التكافؤ يساوي 1) إذن فهو ينشئ رابطة واحدة مع ذرات أخرى مما يسمح له بالاتصال مع الكربون في هيدروكربونات بواقع رابطة واحدة.

وانطلاقا مما ذكر يمكن أن نقسم الهيدروكربونات إلى مجموعتين كبيرتين وهي:

أ المجموعة أو العائلة الهيدروكربونية المشبعة

ويقصد بذلك أنه لا توجد لا روابط ثنائية ولا روابط ثلاثية ولا حلقات بنزنية، كل الروابط كربون-كربون هي عبارة عن روابط بسيطة، والهيدروجين هو الذي يقوم بدور التشبع لبقية الروابط. في هذا الصنف من الهيدروكربونات نجد الهيدروكربونات البرافينية أي البرافينات والهيدروكربونات الحلقية النافثينية أو النافثينات.

ب- المجموعة أو العائلة الهيدروكربونية غيرالمشبعة

هي مركبات تحتوي في سلاسلها على روابط ثنائية أو ثلاثية أو حلقات بنزنية. ويوجد في هذا الصنف مجموعتان هامتان: هي المجموعة الأروماتية أو العطرية الموجودة في النفوط الخام وفي مشتقاته والمجموعة الأوليفينية التي قد توجد في النفوط الخام بشكل قليل جدا ولكن تتشكل في مشتقاته أثناء عمليات التكرير. كذلك توجد داخل هذا الصنف ما يسمى بالمجموعة الأسيتلانية ذات الروابط الثلاثية والتي لا توجد تماما في النفوط الخام وقد توجد في المشتقات البترولية بشكل قليل جدا.

عدم التشبع في هذه المجموعة يبين بوضوح أن نقص الهيدروجين في الهيدروكربونات غيرالمشبعة يساعد على إنشاء مركبات كيميائية مستخدما بذلك روابط كيميائية غير مستعملة. ونتيجة لذلك يلاحظ أن هناك تفاعلية خاصة مثيرة جدا عند استخدامها في البتروكيمياء أو الكيمياء. أما الهيدروكربونات المشبعة فهي معروفة بضعف تفاعلها الكيميائي مما يمنحها الثبات الجيد للأكسدة.

تجدر الإشارة أن الاتحاد الدولي للكيمياء النقية والتطبيقية International Union of Pure Applied and Chemistry (IUPAC).

وضع في سنة 1994 تسمية رسمية Nomenclature (13) تسمح من خلالها وبشكل مرتب تحديد كل مركب عضوي. لذلك سنحاول العمل بقواعد هذه التسمية.

وبعد هذا التصنيف الأولي يمكن دراسة الخصائص الهامة لهذه العائلات.

عموما تصنف الهيدروكربونات تبعا لتركيبها الكيماوي إلى ثلاث مجموعات أساس.

1.2.1 الهيدروكربونات المشبعة أو البرافينات أو الألكانات (الصيغة العامة C_nH_{2n+2})

هي فئة المركبات الهيدروكربونية المشبعة ذات الصيغة العامة C_nH_{2n+2} تكتب على هيئة سلاسل خطية كاملة الاستقامة. وتتكون هذه المركبات من تشكيلات مختلفة من ذرات الكربون الرباعية التكافؤ وذرات الهيدروجين الأحادية التكافؤ. وهذا يعني أن كل ذرة كربون تشكل أربع روابط متصلة بذرة هيدروجين أو ذرة كربون أخرى، بينما ذرة الهيدروجين تكون موصولة بذرة كربون برابطة واحدة.ويطلق على هذه المركبات بالبرافينات العادية n-paraffines أو الألكانات العادية ذات الصيغة المنشورة التالية:

$$CH_3-(CH_2)_n-CH_3$$

وتبدأ هذه المجموعة بغاز الميثان CH_4 المحتوي على ذرة واحدة من ذرات الكربون متصلة بأربع ذرات من الهيدروجين

بروابط بسيطة، ويعتبر المركب الأساسي للغاز الطبيعي. ثم يليه بالتسلسل غاز الايثان C_2H_6 ثم غاز البروبان C_3H_8 وغاز البيوتان العادي nC_4H_{10}. وتعتبر هذه المركبات في مجموعة البرافينات في الظروف العادية غازات.الجدول 2.1 يوضح الترابط بين ذرات الكربون وذرات الهيدروجين في هذه الغازات.

الجدول 2.1 المركبات الأولية للهيدروكربونات البرافينية (الغازات)

اسم الغاز	الصيغة العامة	الصيغة المنشورة *
الميثان	CH_4	C
الإيثان	C_2H_6	C−C
البروبان	C_3H_8	C−C−C
البيوتان	C_4H_{10}	C−C−C−C

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

وبدءا من البنتان العادي nC_5H_{12} حيث عدد الكربون 5، إلى السيتان العادي $nC_{16}H_{34}$، عدد ذرات الكربون 16، تكون هذه المركبات على شكل سوائل متطايرة. ومن أمثلة هذه السوائل، بعض المركبات المبينة في الجدول 3.1.

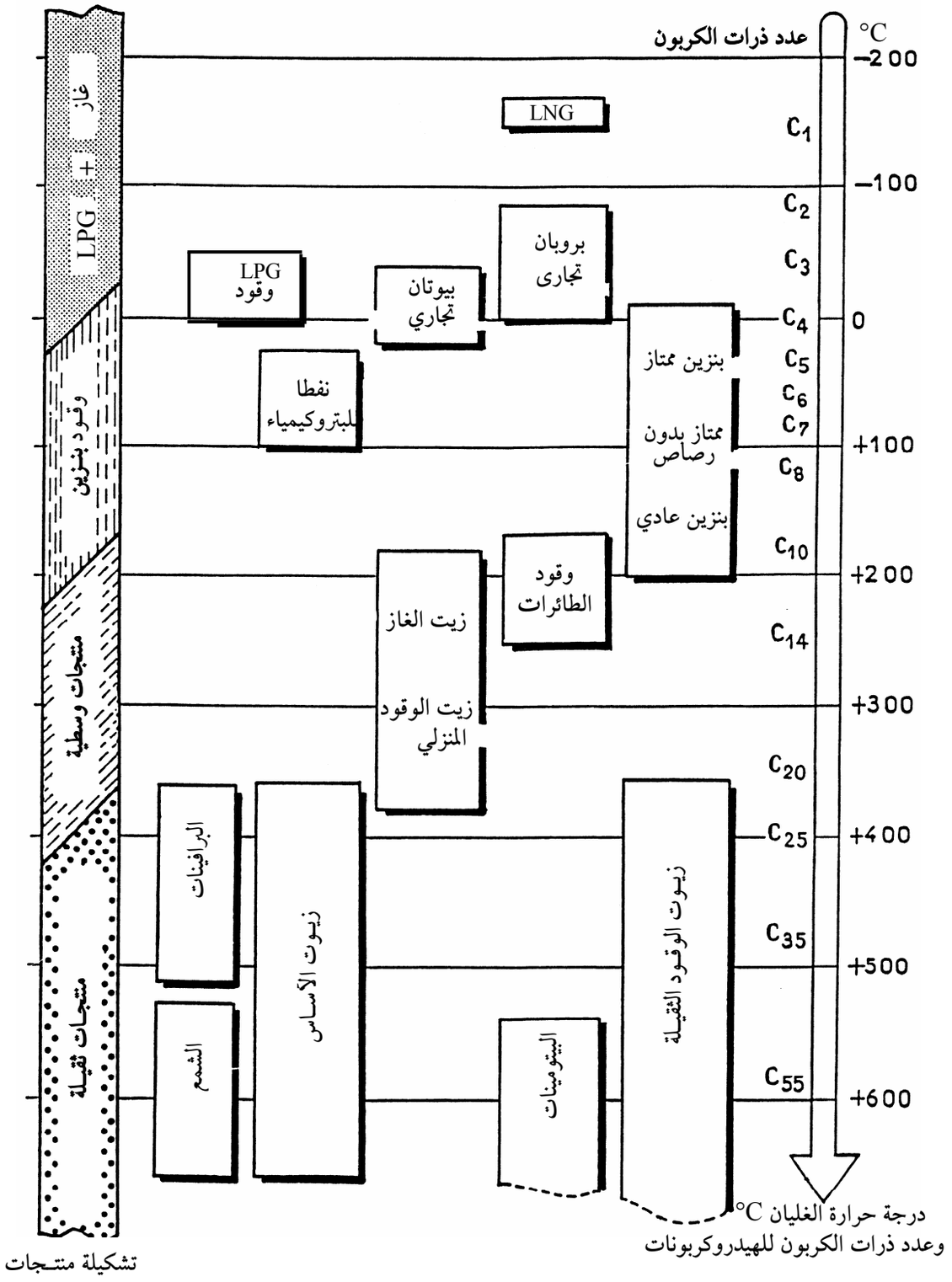
ويطلق عليها بالألكانات وفق التسمية المتفق عليها دوليا وترقيمها يكون بدءا من اليسار إلى اليمين باستعمال بادئة الاسم PREFIX التي تشير إلى عدد ذرات الكربون في السلسلة وهي (بنتـ أي خمسة، هكسـ أي ستة، ديكـأي عشرة، أونديكـ أي أحد عشر، بنتديكـ أي خمسة عشر، أيكوسـ أي عشرون... ، ولاحقة الاسم (SUFFIX آن) في أخر الكلمة، التي تدل على انتماء الهيدروكربون إلى مجموعة الألكان.

الجدول 3.1 بعض المركبات الهيدروكربونية السائلة

إسم المركب	الصيغةالإجمالية	درجة الغليان °C
البنتان العادي	C_5H_{12}	36.1
الهكسان العادي	C_6H_{14}	69.0
الهبتان العادي	C_7H_{16}	98.5
الأوكتان العادي	C_8H_{18}	125.5

أما إذا كان عدد ذرات الكربون أكثر من 17 فهي برافينات صلبة أو شبه صلبة كشمع البرافين الفازلين وغيرها. ويمكن أن تكون السلسلة طويلة يتجاوز عدد ذرات الكربون الـ 50. تزداد درجة غليان البرافينات العادية كلما زاد عدد ذرات الكربون. عندالبرافينات الأولية، تكون الزيادة بشكل واضح بحوالي 25 °C لكل عدد واحد إضافي من ذرات الكربون، غير أن هذه الخاصية تبدأ في النقصان كلما ارتفع العدد الكربوني أكثر فأكثر.

لذا فإن درجات غليان البرافينات العادية لها علاقة مباشرة بطول السلسلة كما هو مبين في الشكل 1.1 الذي يوضح أن كل منتج بترولي نطاق غليانه يتناسب وطول السلسلة الهيدروكربونية. لذلك فإن تشكيلة منتجات النفط تتكون أساسا من البرافينات بدءا من الميثان إلى المركب $C_{50}H_{102}$ وأكثر، تتدرج وفق نطاق درجة الحرارة ومتناسبة وطول السلسلة الهيدروكربونية الموافقة.



الشكل 1.1 تشكيلة المنتجات النفطية وفق درجات حرارة الغليان وعدد ذرات الكربون.

المصدر: IFP, Formation et Industrie (training), 2003

كما أن الكثافة تزداد مع الوزن الجزيئي، ولكنها تبقى دائماً أقل من واحد. وتتميز البرافينات العادية في الطور السائل عند درجة الحرارة 15°C بكثافة ضعيفة في حدود 0.700. مثلا:

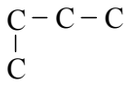
البنتان العادي nC_5 كثافته = 0.63 .

الإيكوزان العادي nC_{20} كثافته = 0.792.

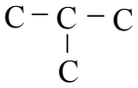
كذلك من خصائص البرافينات أنها لا تذوب في الماء، ولكنها تذوب في بعض المواد العضوية.

2.2.1 الهيدروكربونات المتفرعة أو الإيزوبرافينات (Iso paraffines)

كذلك توجد ضمن هذه العائلة ما يسمى بالبرافينات المتفرعة أو المتشعبة أي الإيزوبرافينات iso paraffines أي عندما تستبدل ذرة واحدة أو أكثر من الهيدروجين بكربون واحد أو بسلسلة هيدروكربونية. هذه المركبات تتحد في العدد الكربوني والوزن الجزيئي، لكنها تختلف في تركيب البنية لذا سميت بالايزوميرات Isomers. لهذا فإن تغيير البنية يمنح للإيزوبرافين خصائص فيزيائية وكيميائية تختلف عن تلك التي تملكها البرافينات. وتظهر الايزوميرات بدءا من السلسلة المتركبة من أربعة ذرات الكربون أي من البيوتان.فمثلا البيوتان العادي له إيزوميران وهما:



بيوتان-1
Butene -1



بيوتان-2
Butene -2

لتسمية هذه الايزوميرات تؤخذ السلسة المستقيمة الأكثر طولا ثم يجري ترقيمها من اليسار إلى اليمين اعتبارا من ذرة الكربون الواقعة في الطرف من جهة اليسار، ثم يعطي للسلاسل المتفرعة أو ما يسمى بمجموعة الألكيل المشتقة الأرقام المناسبة تبعا لوضعها في السلسلة الأساسية.

وتعرف مجموعة الألكيل المشتقة أو ما يسمى أيضا بالسلسلة الجانبية اختصارا بـ"الجذور" ويرمز لها بالحرف اللاتيني (R-) حيث يعبر عنها بنفس الإسم الألكاني الذي له نفس العدد الكربوني ولكن مع تغيير حرفي آن باستعمال لاحقة الاسم الأصلي للهيدروكربون SUFFIX بـ (إيل-Yl) وفق الصيغة العامة التالية C_nH_{2n-1}- . من هذه المجموعة نذكر على سبيل المثال: ميثيل، إيثيل، بروبيل، إيزوبروبيل، بوتيل ، إلخ. الجدول 4.1 يعطي الأسماء لبعض الجذور الألكيلي.

خصائص الإيزوبرافينات تقترب كثيرا من خصائص البرافينات وبشكل خاص الكثافة ودرجة حرارة الغليان.فهي تمتاز بدرجة حرارة غليان أقل ودرجة حرارة انصهار fusion واطئة بالنسبة لمثيلاتها من البرافينات العادية ذات نفس عدد ذرات الكربون؛ فمثلا البنتان العادي يغلي عند درجة 36.1°C + بينما الإيزوبنتان يغلي عند 28 °C + ونيوبنتان عند 9.5 °C +.

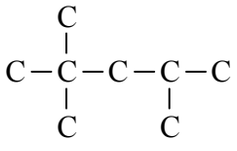
وتعتبر مجموعة الايزوميرات من المركبات المرغوب بها كإحدى مكونات بنزين السيارات نظرا لدرجة اشتعالها المرتفع إذا ما قورنت بالبرافينات العادية. كذلك تمتاز عن مثيلاتها من البرافينات بثباتها على البارد في الطور السائل عند درجات الحرارة الواطئة.

إذن تسمية–إيزو– (iso) تستخدم فقط لمعرفة البرافين المتشعب وهي غير كافية لتحديد بنية المركب.

الجدول 4.1 بعض الأسماء لبعض الجذور الألكيلية التي تتواجد في أغلب الأحيان

الهيدروكربون الأصلي	الجذر	الصيغة
ميـثان	ميثـيل	CH_3-
إيثـان	إيثـيل	CH_3-CH_2-
بروبـان	بروبـيل	$CH_3-CH_2-CH_2-$
إيزوبروبـان	إيزوبروبيل	$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH- \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$
بوتـان	بوتيـل(عادي)	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$
إيزوبوتان	ثانويإيزوبوتيل (secondary)	$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH-CH_2- \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$
إيزوبوتـان	ثالثي إيزوبوتيـل (tertio)	$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & \vert & \\ CH_3- & C & - \\ & \vert & \\ & CH_3 & \end{matrix}$
بنتـان	بنتيـل (عادي) أو (أميل عادي)	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$
بنتـان	إيزوبنتيـل أو (إيزو-أميل)	$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH-CH_2-CH_2- \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$
بنتـان	نيوبنتيـل	$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & \vert & \\ CH_3- & C & -CH_2- \\ & \vert & \\ & CH_3 & \end{matrix}$
بنتـان	بنتيـل ثالثي أو (ثالـثي أميل)	$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & \vert & \\ CH_3-CH_2- & C & - \\ & \vert & \\ & CH_3 & \end{matrix}$

فمثلا، تسمية الإيزوأوكتان 4,2,2- ثلاثي مثيل البنتان؛ 2,2,4–trimethyl pentane الذي يستخدم عادة كوقود معياري لتعريف الرقم الأوكتاني، والذي يسمى عموما إيزوأوكتان ما هو إلا إحدى الإيزوبرافينات للمركب.



4,2,2- ثلاثي مثيل البنتان

2,2,4–trimethyl pentane

وحسبما تكون ذرة الكربون مرتبطة بالسلسلة الرئيسية، فإن نفس الذرة يمكن أيضا أن تكون مربوطة بذرة واحدة أو ذرتين أو ثلاثة من الكربون، وفي هذه الحالة يقال لهذا الجذر جذر أولي، ثانوي أو ثالثي:

جذر أولي: primaire $R-CH_2-$

جذر ثانوي: secondaire $R-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-$

جذر ثالثي: tertiaire $R-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-$

يزداد عدد الإيزوميرات للمركب البرافيني بكثرة كلما ازداد العدد الكربوني له. لذا نعد الإيزومرات كالتال

عدد ذرات الكربون	عدد الإيزوميرات	عدد ذرات الكربون	عدد الإيزوميرات
للهيدروكربون C_4	2	للهيدروكربون C_{10}	75
للهيدروكربون C_5	3	للهيدروكربون C_{12}	355
للهيدروكربون C_6	5	للهيدروكربون C_{15}	4347
للهيدروكربون C_7	9	للهيدروكربون C_{18}	60523
للهيدروكربون C_8	18	للهيدروكربون C_{20}	366310
للهيدروكربون C_9	35	للهيدروكربون C_{25}	36797588

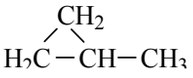
تتميز البرافينات عامة بشكليها المستقيم والمتفرع عن بقية الهيدروكربونات بأنها مركبات مستقرة كيميائيا ولا تتفاعل بسهولة مع بعضها البعض أو مع غيرها لكونها مشبعة، ولهذا لا يمكن فصلها عن بعضها أو عن المركبات الأخرى بالطرق الكيميائية ولكن يمكن فصلها عن بعضها وعن غيرها من المركبات بالطرق الطبيعية كالغليان أو التجمد أو البلورة نظرا لاختلاف درجة غليانها أو درجة تجمدها أو درجة تكثفها، أنظرالجدول 5.1.

3.2.1 النافثينات أو الهيدروكربونات الحلقية المشبعة (الصيغة العامة C_nH_{2n})

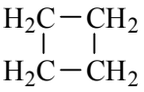
وتسمى أيضا بالسيكلانات أي الألكانات الحلقية

تعتبر النافثينات من المركبات أكثر انتشارا في النفوط الخام والمشتقات البترولية. وهي عبارة عن مركبات تحوي على ذرات الكربون مشبعة بذرات الهيدروجين ولكنها مقفولة في حلقة واحدة أو أكثر، وبدون روابط ثنائية أو ثلاثية. ويمكن أن تتضمن جزيئاتها بالإضافة إلى هذه الحلقات سلاسل مستقيمة أو متشعبة (أي متفوعة). وأول مركبات هذه المجموعة البروبان الحلقي أو سيكلوبروبان،ثم يليه ميثيل البروبان الحلقي أو ميثيل سيكلوبروبان والبوتان الحلقي أو سيكلوبوتان كما هو مبين في الأشكال التالية، وهي موجودة على شكل غاز في الأحوال العادية من الحرارة والضغط.

سيكلوبروبان
Cyclopropane



ميثيل سيكلوبروبان
MethylCyclopropane



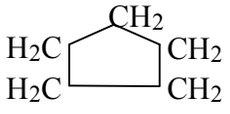
سيكلوبوتان
Cyclobutane

الجدول 5.1 بعض الخصائص الفيزيائية لمجموعة من البرافينات

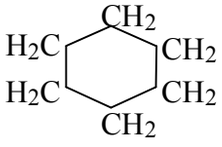
اسم المركب	الصيغة الإجمالية	الصيغة المنشورة *	الوزن الجزيئي M	درجة غليان t°C (1atm)	الكثافة d_4^{15} (سائل)
الميثان	CH_4	C	16.0	- 161.5	0.260
الإيثان	C_2H_6	C–C	30.1	- 88.6	0.377
البروبان	C_3H_8	C–C–C	44.1	- 42.1	0.508
إيزوبوتان	C_4H_{10}		58.1	- 11.7	0.563
البوتان	C_4H_{10}	C–C–C–C	58.1	- 0.5	0.585
البنتان العادي	C_5H_{12}	C–C–C–C–C	72.1	36.1	0.631
الهكسان العادي	C_6H_{14}	C–C–C–C–C–C	86.2	68.0	0.664
الهبتان العادي	C_7H_{16}	C–C–C–C–C–C–C	100.2	98.4	0.688

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

أما بقية الهيدروكربونات الحلقية فهي توجد على شكل سوائلوالمركبات التي تشارك بصورة رئيسية في تكرير النفط الخاموشتقاته هي أحادية الحلقة ذات العدد الكربوني خمسة أو ستة ذرات كربون وهي سيكلوبنتان C_5H_{10} والسيكلوهكسان C_6H_{12}.



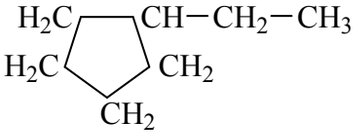
البنتان الحلقي أو سيكلوبنتان
Cyclopentane



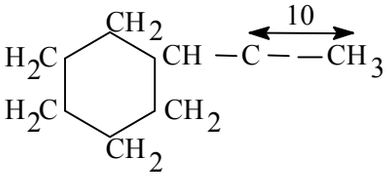
الهكسان الحلقي أو سيكلوهكسان
Cyclohexane

انطلاقا من هذين المركبين نجد مشتقات النافثينات إما :

- عن طريق استبدال ذرات الهيدروجين بسلسلة برافينية جانبية مستقيمة أو متفرعة تسمى مجموعة ألكيل.

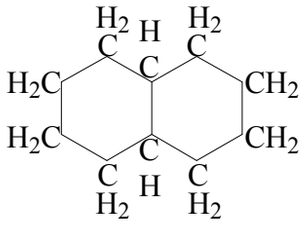


إيثيل سيكلوبنتان
Ethylcyclopentane



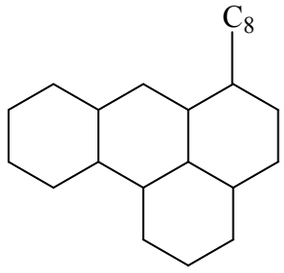
ديسيل سيكلوهكسان
Decylcyclohexane

• أو عن طريق إلصاق حلقات مشبعة مثل مركب الديكالين Decaline الذي يحتوي على حلقتين متلاصقتين حيث تصبح الصيغة العامة كالتالي: C_nH_{2n-2}.



ديكالين Decaline

• أو بوجود في نفس الوقت السلسلة المتفرعة مع إلصاق حلقات متعددة.



نافثين رباعي الحلقات في C_{25} $C_{25}H_{44}$

Naphtene tetracyclique at C_{25} $C_{25}H_{44}$

تتمتع النافثينات بدرجات حرارة عالية وكثافة مرتفعة مقارنة بمثيلاتها من الألكانات ذات نفس عدد ذرات الكربون وثباتها على البارد جيد ونسبة الهيدروجين ضعيفة جدا أي عدد ذرات الهيدروجين أقل مع نفس عدد ذرات الكربون.

وتتميز هذه المجموعة من المركبات بأنها ضعيفة في التفاعل مع بعضها أو مع غيرها من المركبات وذلك نظرا لأن ذرات الكربون بها مشبعة إلا أنه يسهل فصل ذرات الهيدروجين منها لتحول إلى مركبات حلقية غير مشبعة أي مواد عطرية والتي سنتناولها بالدرس فيما بعد، الجدول 6.1.

وقد يحتوي النفط الخام أيضا على مركبات ثنائية الحلقة أو ثلاثية الحلقة أو أكثر ولكن بنسب قليلة مقارنة بمركبات ذات الحلقة الواحدة، مثل مركب الديكالين Decaline الذي يحتوي على حلقتين متلاصقتين.

الجدول 6.1 الخصائص الفيزيائية لبعض الهيدروكربونات النافثينية

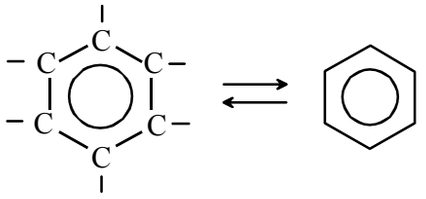
اسم المركب	الصيغة الإجمالية	الصيغة المنشورة*	الوزن الجزيئي M	درجة غليان t°C (1atm)	الكثافة d_4^{15} (سائل)
سيكلوبنتان	C_5H_{12}		70.1	49.3	0.750
ميثيل سيكلوبنتان	C_6H_{12}	C	84.2	71.8	0.753
سيكلوهكسان	C_6H_{12}		84.2	80.7	0.783
ميثيلسيكلوهكسان	C_7H_{14}	C	98.2	100.9	0.774

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

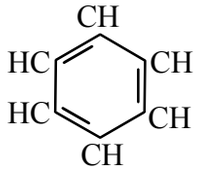
4.2.1 العطريات أو المواد الآروماتية (الصيغة العامة C_nH_{2n-6})

تعتبر العطريات أو ما يسمى بالهيدروكربونات الأروماتية المجموعة أو العائلة الثالثة الكبيرة التي توجد في النفط الخام بنسب متفاوتة حسب المناطق الموجود بها الزيت الخام. وسميت بالعطريات لأن أكثرها ذو رائحة متميزة وتتشكل من مركبات حلقية يحتوي الجزيء الواحد منها على حلقة سداسية واحدة أو أكثر. كل حلقة تحتوي على6 ذرات كربون متصلة ببعضها بروابط ثنائية وأحادية. والواقع أن هذه الروابط الستة كربون-كربون متكافئة ومتوسطة بين رابطة أحادية ورابطة ثنائية.

لذا يرمز الحلقة الأروماتية الأولى والمسماة بمركب البنزن أو سائل البنزول Benzol/Benzene، الذي يعتبر المركب الأول للسلسلة الأروماتية بالنموذج التالي المقترح من طرف كاكولي Kékulé.



ويرمز أحيانا له بالصورتين



بنزن أو بنزول
Benzene/ benzol

تعتبر هذه البنية الحلقية قوية جدا حيث تمتاز بثبات كيميائي كبير ومقاومة للتكسير في الظروف العادية.

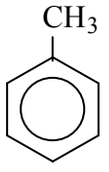
تمتاز الهيدروكربونات الأروماتية بكثافة عالية تفوق 0.870. ويعتبر البنزن الأكثر كثافة من مشتقاته التابعة له مباشرة التلوول، ومجموعة الزيلين و إيزوبروبيل بنزول(كومين). درجة حرارة الغليان البنزن أكثر من 80 °C.

أما بقية المشتقات فهي تفوق 100 °C، أنظر الجدول 7.1.

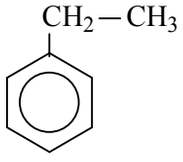
وانطلاقا من البنزن فإن مشتقات الهيدروكربونات الأروماتية يمكن الحصول عليها بطرق متعددة:

1- باستبدال مختلف ذرات الهيدروجين:

• إما عن طريق استبدال ذرة واحدة من الهيدروجين بمجموعة ألكيل المعروفة بـ حيث (R) - R الجذر الذي يساوي C_nH_{2n+1} لتعطي ما يسمى بألكيل آروماتي مثل التلوول/ التلوين Toluene /Toluol.

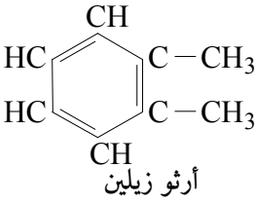


تولوول Toluol

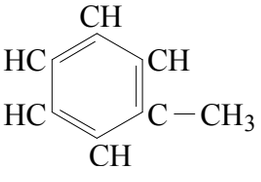


إيتيل بنزن Ethylbenzol

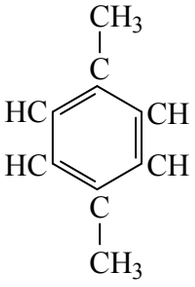
• أو استبدال ذرتين متجاورتين من الهيدروجين في الحلقة البنزولية مثل مجموعة الزيلين/ الزيلول Xylol /Xylene



أرثو زيلين
Ortho xylene

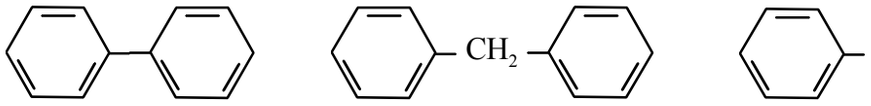


ميتا زيلين
Meta xylene



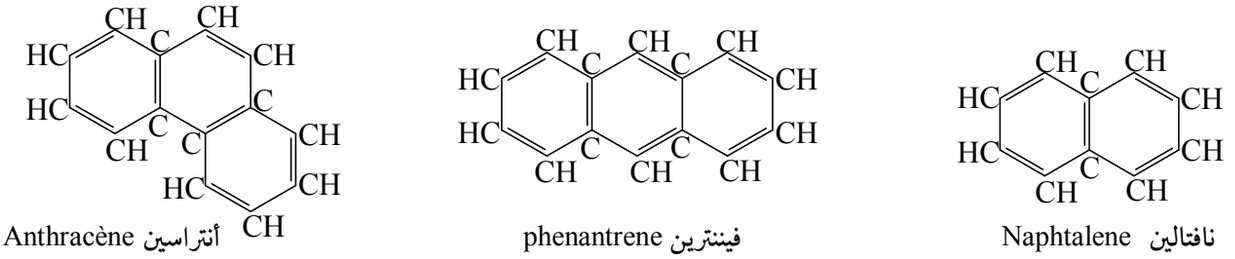
بارازيلين
Para xylene

2- أو عن طريق إدخال المجموعة المشتقة المسماة بمجموعة "فينيل" phenyl وهو جذر أحادي التكافؤ منحدر من البنزول - C_6H_5



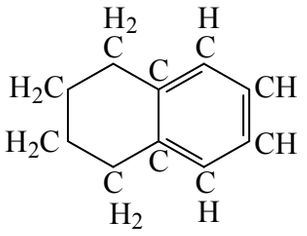
فينيل Phenyl ديفنيل ميتان diphenylmethane ديفينيل diphenyl

3- أو عن طريق إلصاق حلقات بنزولية لتشكيل مركبات آروماتية ذات حلقتين أو أكثر أو ما يسمى بمركبات آروماتية مكثفة متعددة الحلقات، مثال ذلك:



نافتالين Naphtalene فيننترين phenantrene أنتراسين Anthracène

4- أو بوضع حلقة نافثينية مكان ذرتين متجاورتين من الهيدروجين لتعطي هيدروكربون نافثيني- آروماتي مثل تترالين أو تتراهيدرونفتالين Tetralene or Tetrahydronaphtalene.



تترالين أو تتراهيدرونفتالين

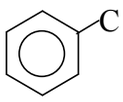
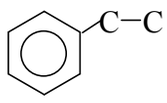
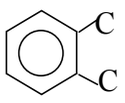
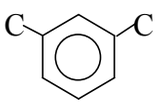
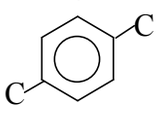
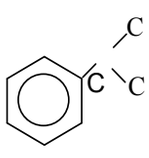
Tetralene or Tetrahydronaphtalene

هذا وتوجد مركبات متعددة ولكن بشكل ضعيف تدخل ضمن مواد الإحتراق للوقود تسمى بالهيدروكربونات الأروماتية متعددة النووي، Polynucler Aromatiques Hydrocrbons (PAH)، وتعتبر من المواد السامة (14).

وتتميز هذه المركبات العطرية بارتفاع درجة اشتعالها نسبيا عن المركبات الغير الحلقية مما يجعلها مرغوبة كإحدى مكونات وقود السيارات بسبب ارتفاع رقم أكتانها إلا أنها غير صالحة في بعض منتجات البترول مثل كروسين الإنارة ووقود النفاثات وزيت السولار (زيت الوقود) وذلك لاشتعالها بلهب كثير الدخان. ووفقا للتفسير الذي ذكرناه أنفا يمكن أن نقول أن النفط مكون أساسي من البرافينات أولا ثم النافثينات. أما العطريات فهي توجد في النفوط الخام بنسب ضعيفة لا تتعدى % 15 وفيحقول محددة، إلاأن حقول بورنيو وسوماطرة بإندونيسيا تمتاز بالطبيعة العطرية ونسبة العطريات تفوق أحيانا % 40. هذه النسبة العالية من الهيدروكربونات العطرية تعطي لهذه النفوط الخام قيمة تجارية هامة بسبب خاصية منع الفرقعة، والرقم الأوكتاني العالي الذي يمتاز بها الوقود المستخرج من هذه النفوط. الجدول 7.1 يبين بعض الخصائص الفيزيائية الهامة لبعض الهيدروكربونات الآروماتية.

وهي هيدروكابونات سريعة التفاعل من البرافينات أو النافثينات و تتحد بسهولة معه الهيدروجين، الكلور والبروم أو فيما بينها.

الجدول 7.1 بعض الخصائص الفيزيائية لبعض الهيدروكربونات الآروماتية

اسم المركب	الصيغة الإجمالية	الصيغة المنشورة*	الوزن الجزيئي M	درجة غليان t °C (1atm)	الكثافة d_4^{15} (سائل)
البنـزول	C_6H_6		78.1	80.1	0.884
التلوول	C_7H_8		92.1	110.6	0.871
أثيل بنزول	C_8H_{10}		106.2	136.2	0.867
أورثو زيلين	C_8H_{10}		106.2	144.4	0.884
ميتا زيلين	C_8H_{10}		106.2	139.1	0.868
بارا زيلين	C_8H_{10}		106.2	138.4	0.865
إيزوبروبيل بنزول (كومين)	C_9H_{12}			152.4	0.866

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

5.2.1 الأوليفينات أو الهيدروكربونات الأوليفينية ذات الرابطة الثنائية الواحدة (الصيغة العامة C_nH_{2n})

وتسمى أيضا **بالألكينات** وهـي عبـارة عـن مركبـات ذات سلاسـل مسـتقيمة أو متفرعـة متكونـة مـن ذرات الكربـون والهيـدروجين كالبرافينـات لكنهـا تختلـف عـن هـذه الأخـيرة أنهـا ينقصـها ذرتـان مـن الهيـدروجين عـن قريناتهـا مـن الهيدروكربونات المشبعة.

وبمـا أنها تشمل على رابطـة ثنائيـة واحدة Double bond فإنها تسـمى بمونوأوليفـين monoolefines أو أولـيفين أحاديـة الرابطة الثنائية. ووفق التسمية العالمية يستعمل لهذه الأخيرة لاحقة الاسـم SUFFIX يـن) في أخـر الكلمـة. وأول مركبـات هذه المجموعة هو غاز الإيثيلين أو الإيثين المتكون من ذرتين من الكربون متحدتين معا برابطة ثنائية ثم يليه غاز الـبروبيلين أو البروبين المتكون من ثلاث ذرات كربون ثم البوتيلين أو البوتين المتكون من أربع من ذرات كما هو مبين في الجدول 8.1.

أما بالنسبة لتسمية الهيدروكربونات العالية فانه يجب تحديد موقع الرابطة الثنائية مثلا:

$$C\overset{1}{=}C-C-C \qquad\qquad C-C\overset{2}{=}C-C$$

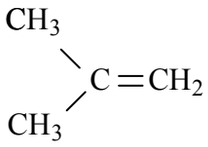
بوتين -1 بوتين-2

الجدول 8.1 التركيب الجزيئي و الكيماوي لبعض الأوليفينات

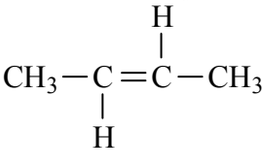
اسم الأوليفين	الصيغةالإجمالية	الصيغةالمنشورة*
الإيثيلين أو الإيثين	C_2H_4	$C=C$
البروبيلين أو البروبين	C_3H_6	$C-C=C$
البوتيلين أو البوتين	C_4H_8	$C-C-C=C$

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

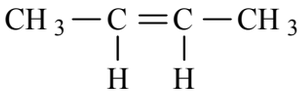
ونظرا لوجود الرابطة الثنائية فقد نجد بعض الأوليفينات في حالات معقدة نوعا ما تتمثل في إيزوميرات. فمثلا بالإضافة إلى وجود بوتين -1 وبوتين-2 هناك بعض الأيزوميرات وهي:



إيزوبوتين
isobutene



بوتين-2 ترانس
butene-2 trans



بوتين -2 زيس
butene - 2 cis

إن تسمية "cis" و"trans" تعني على التوالي أن ذرتي الهيدروجين يمكن أن توجدا معا في نفس الجهة أو هما متقابلتان عموديا بالنسبة للرابطة الثنائية ومن أنواعها السائلة المتطايرة البنتين Pentene C_5H_{10} والهكسين Hexene C_6H_{12} والهبتين Heptene C_7H_{14} والأوكتين Octene C_8H_{16}. وتتميز هذه المركبات بأنها مشبعة وقابلة للتفاعل الكيماوي مع بعضها لتكوين مركبات أكثر (بلمرة) أو مع غيرها من المركبات العضوية. كذلك من مميزاتها الخاصة أنها مرغوبة في تكوين وقود السيارات وذلك لارتفاع رقمها الأوكتاني نسبيا.

للإشارة، فإن الأوليفينات على حالتها الطبيعية لا توجد لا في النفط الخام ولا في الغازات الطبيعية ولا حتى في منتجات التقطير الأول، Straigh-Run وإن وجدت فهي بشكل قليل جدا. ولكن يمكن أن تتشكل في منتجات بعض إجراءات التحويل أثناء عمليات التكرير سواء كانت هذه إجراءات حرارية كإجراء التكسير بالبخار Steam cracking أو عن طريق الوسيط كإجراء التكسير بالوسيط Catalytic cracking أو غيرها.

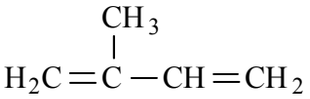
خصائص هذه الهيدروكربونات كالكثافة ودرجة حرارة الغليان (أنظر الجدول 9.1) تقترب كثيرا من مثيلاتها من البرافينات ذات نفس السلسلة الطويلة. غير أنها تختلف في بعض النقاط الهامة وبشكل خاص في خصائص مقاومتها للأكسدة التي هي ضعيفة جدا نظرا للتفاعل الكيميائي الآتي عن طريق الروابط الثنائية.

هذا وتعتبر الأوليفينات الأولية من C_2 إلى C_5 (الأثيلين، البروبيلين، ومجموعة البوتين والبنتين) كمواد أساسية في الصناعة البتروكيماوية.

1.5.2.1 الأوليفينات الثنائية (الصيغة العامة C_nH_{2n-2})

وهي عبارة عن مركبات، عدد الروابط الثنائية فيها يكون اثنين حيث يكون اسم المركب منتهيا بلاحقة الاسم (SUFFIX ديين) في أخر الكلمة، ويطلق على هذه المركبات بأولفيناتالثائية أو دي أولفين.ولا توجد في النفوط الخام وإن

وجدت فهي بشكل قليل جدا. غير أنه يمكن أن توجد في منتجات بعض إجراءات التحويل. نذكر على سبيل المثال لا الحصر المنومران التاليين واللذين يعتبران من المركبات الأساسية للبلمرة.



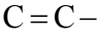
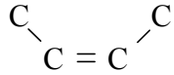
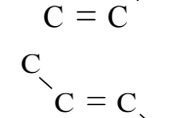
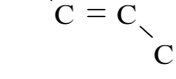
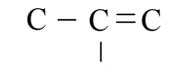
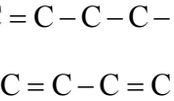
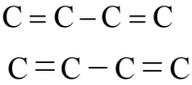
2 – ميثيل بوتا 3 ،-1 دين

إيزوبرين Isoprene

1- بوتا دين -1،3

Butadiene -1,3

الجدول 9.1 الخصائص الفيزيائية لبعض الهيدروكربونات الأوليفينيةالأحادية والثنائية الرابطة

اسم المركب	الصيغة الإجمالية	الصيغة المنشورة*	الوزن الجزيئي M	درجة غليان t°C (1atm)	الكثافة d_4^{15} (سائل)
الإيثيلين	C_2H_4		28.0	-103.7	
البروبيلين	C_3H_6		42.1	- 47.7	0.523
بوتين- 1	C_4H_8		56.1	- 6.3	0.601
بوتين- 2 زيس	C_4H_8		56.1	3.7	0.627
بوتين -2 ترانس	C_4H_8		56.1	0.8	0.610
إيزوبوتين	C_4H_8		56.1	-6.9	0.601
بنتين-1	C_5H_{10}		70.1	+30.0	0.646
بوتاديين-3،1	C_4H_6		54.1	- 4.4	0.627
إيزوبرين	C_5H_8		68.1	34.1	0.686
سكلوبنتديين	C_5H_6		66.0	40.0	

* لتسهيل الكتابة تم إهمال كتابة ذرات الهيدروجين.

2.5.2.1 الأستيلينات (ذات الصيغة العامة C_nH_n)

هذه المجموعة تختلف عن المجموعتين السالفتين في أنها تحمل في إحدى روابطها بين ذرات الكربون رابطة ثلاثية. وتعرف وفق التسمية الرسمية ألسين (alcyne) باستعمال لاحقة الاسم أي نهايته(ً إين"yne") وباستخدام جميع القواعد العامة المستعملة في المجموعات السابقة. وأول هذه المجموعة وأهمها هو غاز الأستيلين ويكتب هكذا $HC \equiv CH$.

هناك تفريق في هذه المجموعة بين:

- الأستيلينات الحقيقية أو أحادية الاستبدال $R-C\equiv C-H$
- الأستيلينات ثنائية الاستبدال $R-C\equiv C-R$

وتعتبر من المركبات غير المرغوب فيها في المنتجات البترولية وذلك لسرعة تكوينها لكميات كبيرة من الاصماغ والمركبات الصلبة. وقد نجدها بكميات جد قليلة في غازات العادم.

3.1 مركبات كيميائية أخرى غيرالهيدروكربونية

وهي المركبات التي تدخل في جزيئاتها عناصر أخرى غير الكربون والهيدروجين ويدخل في هذه الفئة مركبات عضوية organic compounds وهي مركبات الكبريت ومركبات الأوكسجين ومركبات النيتروجين.ومركبات عضوية فلزية metal organic compounds تحتوي على معادن مثل النيكل والفاناديوم (15).

1.3.1 مركبات عضوية غير متجانسة الذرات

أ- مركبات الكبريت

الكبريت أحد العناصر غير المتجانسة المنتشرة بكثرة في النفوط الخام والمنتجات النفطية ومحتواه يكون من 0.1 إلى أكثر من % 8.0، وله علاقة مباشرة مع كثافة النفط وبالتالي مع نوعيته "من خفيف إلى متوسط إلى ثقيل" كما سنراه لاحقا أنظر الجدول 10.1(15).

إن نسبة الكبريت الموجود في النفط الخام تتغير كثيرا بتغير المناطق، فمثلا في بعض النفوط الأمريكية كنفط التكساس و النفوط الإندونيسية لا يوجد فيها الكبريت تماما، بينما في النفط الجزائري تصل نسبة الكبريت إلى حوالي % 0.25. أما في الشرق الأوسط فمحتوى الكبريت يصل إلى1 - % 2 أحيانا إلى 7- % 8 كحقل خيارة في العراق.

يوجد الكبريت عادة في الزيت الخام إما على شكل عنصر حر وهذا نادر جدا أو كما هو في أغلب الأحيان على شكل مركبات تركيزها يعتمد أساسا على طبيعة النفط ونطاق درجات حرارتها والطرائق المستخدمة في التكرير. وبصفة عامة تتوزع نسبة مركبات الكبريت على القطفات أثناء التقطير بصورة غير متجانسة بحيث تزداد نسبة وجودها مع ارتفاع درجة غليان القطفات وبالتالي فهي مركزة في القطفات الأكثر ثقلا. فمثلا نسبة الكبريت في بنزين عادي تكون ضعيفة (من 100 إلى 500 ppm)، بينما تصل أحيانا إلى % 4 في الفيول الثقيل أي (زيت الوقود).

عنصر الكبريت

الكبريت عنصر ثنائي التكافؤ (- S -) يرتبط مع الهيدروجين والكربون في 4 أنواع من المركبات الأساسية وهي:

1-كبريتيد (كبريتور) الهيدروجين Hydrogen sulphide (H_2S)

غاز كثير التطاير (نقطة غليانه °C 61.8-) يوجد تقريبا في أغلب القطفات البترولية الخفيفة وبعض **حقول** الغاز الطبيعي بنسب متغيرة % 3.0 حجما في حقل زكوم (أبوظبي) و 15- % 17 حجما في حقل اللاك Lacq الفرنسي.كذلك يعتبر حامضا ضعيفا ولكنه يسبب التآكل بقوة وبشكل خاص على البارد إذا كان ذائبا حيث يتحلل إلى حامض الكبريتيك. لذا تقوم المصافي عادة بإزالته من المنتجات البترولية في وحدات خاصة تسمى بوحدات إزالة الكبريت. وهو مادة سامة ذات رائحة خاصة، لذا يجب التعامل معه بحذر.

الجدول 10.1 خصائص قطفات 250 لبعض أنواع نفوط العالم (15)

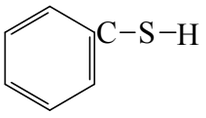
اسم النفط	الأصل	اللزوجة (mm^2/s)	أسفلتين % وزناً	O %وزناً	N %وزناً	S %وزناً	Ni (ppm)	V (ppm)
باتيرامان	تركيا	1 180	22.1	0.53	0.49	7.04	99	153
بوسكان	فنزويلا	595	14.1	0.79	0.74	5.46	125	1220
اللاك	فرنسا	81.7	13.2	0.57	0.42	4.94	19	29
شوفين	كندا	28	6.0	0.48	0.66	2.80	35	67
أنغيى	غابون	14.1	1.2	0.92	0.26	0.82	115	14
دوري	سوماطرا	51	0.7	0.65	0.47	< 0.10	39	1.5
إيجلي	الجزائر	5.3	0.1	0.73	0.34	< 0.10	1.5	2.3
حاسي مسعود	الجزائر	2.32	0.1	1.93	0.38	< 0.10	< 0.2	< 0.2

2- التييول أو المركبتانات Thiols or Mercaptans (R–SH)

تتكون المركبتانات من المجموعة الوظيفية (–SH) مرتبطة بسلسلة هيدروكربونية ممثلة في الحرف (R) لتصبح (R-SH).

وهي تشبه في تراكيبها المشتقات الكحولية (R–OH) غير أنها تمتاز بحموضة أكثر ورائحة كريهة. وهي موجـودة في أغلـب القطفات البترولية، لذلك يجب إزالتها. من هذه المركبات نذكر:

- **مثيل مركبتان** Methyl mercaptan (CH_3SH) غاز سريع التطاير(نقطة الغليان 6 °C) وذو رائحة كريهة.
- **إثيل مركبتان** Ethyl mercaptan (C_2H_5SH) سائل سريع التطاير (نقطة الغليان 35 °C) وذو رائحة كريهة كسابقه.**فينيل.**
- **فينيل مركبتان** Phenyl mercaptan (C_6H_5SH)

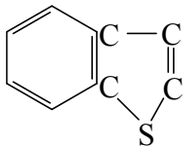


3- **مجموعة الكبريتيدات** Sulphides

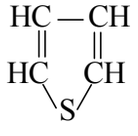
- **الكبريتيد** Sulphide R-S-R'
- **ثاني الكبريتيد** Di-Sulphides (R-S-S-R')
- **متعدد الكبريتيد** polysulphides (R-S-S- …S-R')

تعتبر هذه المركبات سوائل قليلة التطاير محايدة لذلك فهي قليلة الروائح وغير حمضية وبالتـالي فهـي غـير أكالـة إلى أنهـا غير مستقرة على الحار بحيث تنحل لتعطي مركبات من النوع السابق. وقد توجد في النفط الخام و المنتجات النفطية.

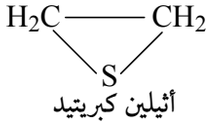
4- مجموعة الكبريتيدات الحلقيةأو التيول الحلقية Cyclic-Sulphides



بنـزتيوفين
Benzothiophene



تيوفين
Thiophene



أثيلين كبريتيد
Sulphide ethylene

هي الأخرى من المركبات المحايدة لها خواص تقترب من خواص الهيدروكربونات الأروماتية أي حلقات غير مشبعة وغير أكالة ولكنها ثابتة على الحار. لكن يجب إزالتها مثل بقية الهيدروكربونات الكبريتية، غير أن إزالتها ليس بالأمر الهين.

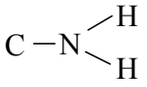
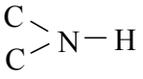
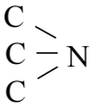
بالإضافة إلى ما سبق ذكره فقد يكون الكبريت في حالة الوجود الحر أي على شكل كبريت طبيعي حر غير متحد بمواد أخرى (Elemental Sulphur S) .

تعتبر مركبات الكبريت العضوية التي توجد في الزيت الخام أو في منتجاته أو في الغاز الطبيعي بنسب متفاوتة شوائب غير مرغوب فيها، إذ تلعب دورا هاما في تحديد القيمة التجارية للنفط ومنتجاته بسبب خصائصها الحمضية التي تؤدي إلى حدوث تآكل شديد في الأجزاء المعدنية أثناء عملية تقطير النفط الخام أو في ماكينات الاحتراق الداخلي عند استخدام منتجات النفط كوقود للسيارات بالإضافة إلى مشاركتها في تلوث البيئة حيث أن احتراقها يؤدي إلى تكوين أنهيدريد كبريتي (ثاني أكسيد الكبريت) (SO_2) ثم إلى أنهيدريد الكبريتيك (SO_3) ولا يقتصر ضررها عند هذا الحد فقط بل إنها توقف النشاط الفعال لبعض العوامل الحفازة المستخدمة في بعض عمليات التكرير. لذلك توجد حاليا عدة وحدات في مصافي التكرير الحديثة تعمل على إزالة هذه المواد الكبريتية الضارة.

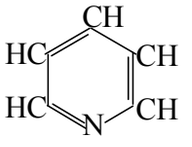
2.3.1 مركبات النيتروجين

وهي مجموعة مركبات عضوية تحتوي بالإضافة إلى ذرات الكربون والهيدروجين على ذرة من النيتروجين القاعدي (أي المرتبط بذرة أو أكثر من الهيدروجين) وقد يوجد النيتروجين في مركبات على شكل:

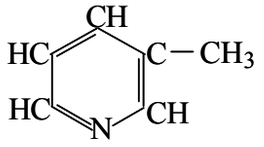
- **أمينات** Amines

أمين أولية		$R-NH_2$
أمين ثانوية		$(R)_2=NH$
أمين ثالثية		$(R)_3 \equiv N$

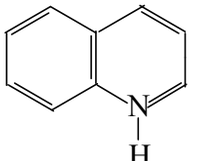
- **بيريدينات** pyridines بحيث توجد ذرة النيتروجين مباشرة مع ذرات الكربون ذات الحلقة السداسية كما هو الحال في مركب البيريدين (C_5H_5N) pyridine، أو في مشتقاته كما في الأمثلة التالية:



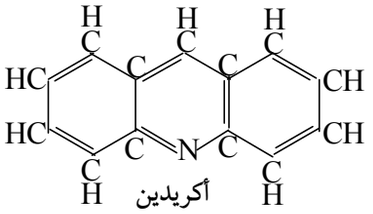
بيريدين
pyridine



مثيل بيريدين
methy l-2 pyridine



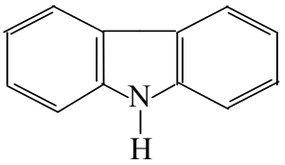
كينونيل
Quinoleine



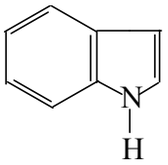
أكريدين
acridine

كذلك تعتبر مركبات النيتروجين بأنواعها المختلفة شوائب غير مرغوب بها في النفط ومنتجاته، إذ أنها تتسبب في وجود خاصية تسمى عدم ثبات لون المنتج النفطي نتيجة تأكسدها بعد تفاعلها البطيء مع الأوكسجين عند التخزين لفترة طويلة، وبذلك تشكل ما يسمى بالأصماغ مما يؤدي الي تدهور المنتج وعدم صلاحيته للاستخدام. غير أن هذه المركبات توجد بنسب ضعيفة لا تتعدى % 0.1 .

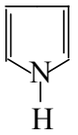
• **الكربازولات** carbazoles حيث توجد ذرة النيتروجين مع ذرات الكربون ذات الحلقة الخماسية متحدة مع واحد أو أكثر حلقات آرومانية كما في الأمثلة التالية.



كربازول أوبنـزوبايرول الثنائي
Carbazol or dibenzopyrrole



إيندول أو بنـزوبايرول
Indol or Benzopyrrole



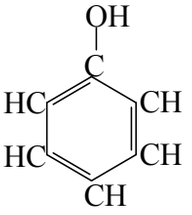
بايرول Pyrrole

وتزداد نسبة مركبات النيتروجين في القطفات البترولية كلما ارتفعت درجات غليان هذه الأخيرة وخاصة بدءا من 250°C وتتركز بصورة أساسية في المتبقي.

3.3.1 مركبات الأوكسجين

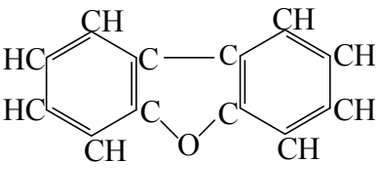
مع أن وجوده غير كثير مقارنة بالكبريت فإن الأوكسجين يلعب دورا لا يستهان به في الزيت الخام. فهو يعتبر المسؤول عن حمضية النفوط ومشتقاتها، وبالتالي خلق مشاكل أثناء عملية التصفية والتخزين. وقد يوجد الأوكسجين على شكل مركبات عضوية إما في الزيت الخام أو قد تتكون أثناء بعض عمليات التكرير بنسب ضئيلة لا تتجاوز % 1 على صورة أحماض نافتينية (أحماض عضوية) و فينولات. و هذه بعض مركبات الأوكسجين:

• **الفينولات** هي مركبات مكونة من وضع مجموعة هيدركسيل (OH) مكان ذرة الهيدروجين في الحلقة الأروماتية فيتكون ما يسمى بالفينولات الحلقية (ArylPhenols). أول هذه المجموعة هو:

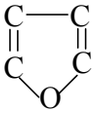


الفينول Phenol

• **مجموعة الفيوران** Furane C_4H_4O حيث يتكون هذا الأخير من حلقة واحدة بها رابطتين ثنائيتين والبنـزفيوران الذي يتكون من الفيوران أصلا مربوط بحلقة واحدة آروماتية أو أكثر مثال على ذلك:



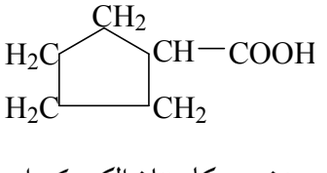
ديبنـزفيوران Dibenzofurane



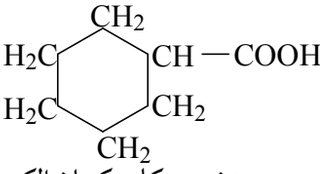
فيوران Furane

• **أحماض كربوكسيلية** R–COOH هي مركبات على شكل أحماض عضوية تحتوي في تركيبها الكيميائي على مجموعة الكربوكسيل R-COOH.

حيث: -R جذر ألكيلي أو حلقة آرومانية أو حلقة مشبعة (نافثينية). وهذا النوع الأخير هو الموجود بكثرة حيث تتحد مجموعة (الكربوكسيل COOH-) مع المركبات الحلقية المشبعة مثل سيكلوبنتان أو سيكلوهكسان وتسمى بالأحماض النافثينية. وتسمى أيضا بالأحماض النفطية لكونها موجودة في معظم النفوط الخام بنسب متفاوتة. وأول حمض نافثيني لهذه المجموعة هو حمض سيكلوبنتان الكربوكسيل ثم يليه حمض سيكلوهكسان الكربوكسيل.



حمض سيكلوبنتان الكربوكسيل
Carboxyl acid cyclopentane



حمض سيكلوهكسان الكربوكسيل
carboxyl acid cyclohexane

تعتبر مركبات الأوكسجين شوائب غير مرغوبة، إذ لها خواص تآكلية إضافة إلى كونها تؤدي إلى تغيير لون المنتجات ثم إلى تكوين نسب عالية من الاصماغ والرواسب أثناء فترة التخزين والنقل زيادة علي أثارها الحمضية. وتعتبر الأحماض النافثينية ولا سيما ذات الوزن الجزيئي المتوسط الأكثر ضررا تليها الفينولات الحلقية. لذلك يجب فصل هذه المركبات قبل القيام بعملية التكرير وذلك بغسل النفط بالمحاليل القلوية ثم معالجة هذه الأخيرة بحمض الكبريتيك ليتم الحصول بعد ذلك على الأحماض الحرة.

4.3.1 مركبات عضوية معدنية Organometallic compouds

علاوة على مركبات الكبريت والنيتروجين والأوكسجينالمذكورة أعلاه، توجد مركبات عضوية أخرى تحتوي على بعض المعادن وبشكل خاص الفناديوم (V)، النيكلNi) كذلك الحديد (Fe) والكالسيوم (Ca) والصوديوم (Na). أنظر الجدول 10.1 بنسب ليست بالقليلة تصل أحيانا في بعض الزيوت الخام والقطفات البترولية إلى أكثر من ألف جزء في المليون . هذه المركبات تظهر خاصة في القطفات الثقيلة داخل جزيئات كبيرة مبعثرة، فتتراكم لتشكل في الأخير مركبات تسمى الأسفلتين Asphaltene والمالثين Malthene. بعض هذه المركبات يكون على شكل أملاح لاعضوية في البترول الخام والبعض الأخر على شكل مركبات عضوية معدنية ذائبة أو غروية. وتعتبر هذه المركبات شوائب غير المرغوب فيها تماما في بعض عمليات التكرير مثل عمليات التكسير بالعوامل الحفازة أو عمليات الإصلاح بالعوامل الحفازة، وذلك نظرا لأثرها الضار على هذه العمليات نفسها.الجدول 10.1 يبين بعض خصائص نفوط العالم.

4.1 مركبات أخرى ذات الوزن الجزيئي العالي

توجد هذه المركبات عادة في القطفات الثقيلة جدا للنفوط الخام على شكل مركبات تعريفها الكيمبائي لا زال ضعيفا بحيث أي تحليل يصعب عليه تحديدها إذ تكون في حد ذاتها مزيجا من مركبات ذات أوزان جزيئيه كبيرة. غير أن التجزئة لهذه المركبات تتم حاليا ما يسمى بـــطريقة (سارا Satured Asphaltenes Resins Aromatics (SARA (انظر الشكل 2.1) والتي تعتمد أساسا على اختلاف الذوبان والاستقطاب لهذه المركبات على أساس ميلهم للتفاعل الكيماوي لمختلف

المذيبات العضوية، بحيث تستطيع فصل هذه القطفات الثقيلة إلى مجموعتين كبيرتين مختلفتين دون تحديد دقيق لبنيتهما وهى: الأسفلتين والملتين. الشكل رقم 2.1 يبين بشكل مختصر عملية فصل القطفات الثقيلة. عدة تقنيات تم توظيفها لهذا الغرض من طرف المخابر منها: كروماتوغرافيا للطور السائل، كروماتوغرافيا التحليلية أو كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

وتعتمد طريقة سارا على مرحلتين:

• المرحلة الأولى ترتكز على عزل المكونات الأكثر قطبيا وهي الأسفلتين Asphaltenes من خلال ترسيب مركبات غير قابلة للذوبان في هيدروكربون مشبع ذي الوزن الجزيئي المنخفض وهو الهبتان العادي وهو الأكثر شيوعا. أما الجزء غير القابل للذوبان هو ما يسمى بالماتين Maltenes.

• المرحلة الثانية تنطوي على فصل الماتين maltenes إلى ثلاث مجموعات وهي المشبعة والعطريات والراتنجات Satured Aromatics Resins.

1.4.1 الأسفلتين Asphaltenes

عبارة عن أجسام في شكل صفائح رقيقة آروماتية متعددة الحلقات سوداء اللون ذات لمعان تتميز ببنية مكثفة مربوطة بمجموعات وظيفية مشبعة، لها أوزان جزيئيه تتغير من 1000 إلى 000 100. نسبة وجودها في النفوط تختلف من خام لآخر كما هو واضح في الجدول 10.1. يحتوي الإسفلتين على عناصر غير متجانسة كالكبريت حيث محتواه يكون من0.1 إلى 7%، الأزوت يصل إلى % 1، الأكسجين من 0.5 إلى % 2، ويحتوي الإسفلتين كذلك على معادن كالنيكل ذات محتوى يصل إلى 125 ppm والفناديوم إلى حوالي 1220 ppm أنظر الجدول 10.1.

من خصائص الأسفلتين أنه لا يذوب في البرافينات كالبنتان العادي أو الهكسان الاعادي ولكنه يذوب في الهيدروكربونات الآروماتية النقية مثل البنزول والتلوول. لذا في المخبر يستحصل على الأسفلتين Asphaltenes عن طريق ترسبه بمادة الهبتان العادي، أما الجزء المذاب في هذه العملية يسمى الملتين Malthenes. الشكل2.1 يبين طريقة الوصول إلى هذه المركبات (15).

الأسفلتين لا تمثل فقط القطفة الأقل تطايرا في الخام ولكن تعتبر السبب الرئيسي لكثير من المشاكل وفي كل مراحل الصناعة النفطية بدءاً بعملية الإنتاج في الحقل إلى التكرير مرورا بعملية النقل. نذكر منها على سبيل المثال لا الحصر اندماج الجسيمات المستعلقة للأسفلتين أثناء عملية الإنتاج التي تتشكل في أخر المطاف إلى ترسبات في البئر مسددا بذلك شبكة الأنابيب وبالتالي توقف كامل في الإنتاج. كذلك وبما أن الأسفلتين أجسام صلبة فإنها تشترك بجزء كبير في رفع لزوجة وكثافة النفوط الخام الثقيلة.

أيضاً وجود عناصر كالكبريت والأكسجين والنيتروجين في الأسفلتين تخلق مشاكل أثناء عملية التكرير كمشاكل التلوث وتسمم الوسطاء بالإضافة إلى مشاكل التآكل.

هذه المشاكل المذكورة باختصار جعلت الصناعة النفطية تبحث عن وسائل للخروج منها بالتخلص من هذه الأجسام بالكامل و تحويلها إلى منتجات خفيفة قد توجد لها استعمالات.

صناعيا تتم ما يسمى بعملية استخراج الأسفلتين على شكل أسفلت من الزيت الخام عن طريق استخدام البرافينات الخفيفة مثل البروبان والبيوتان. الشيء الإيجابي في استخدام البرافين الخفيف يكمن في أنه لو استعملت البرافينات ذات الأوزان الجزيئية

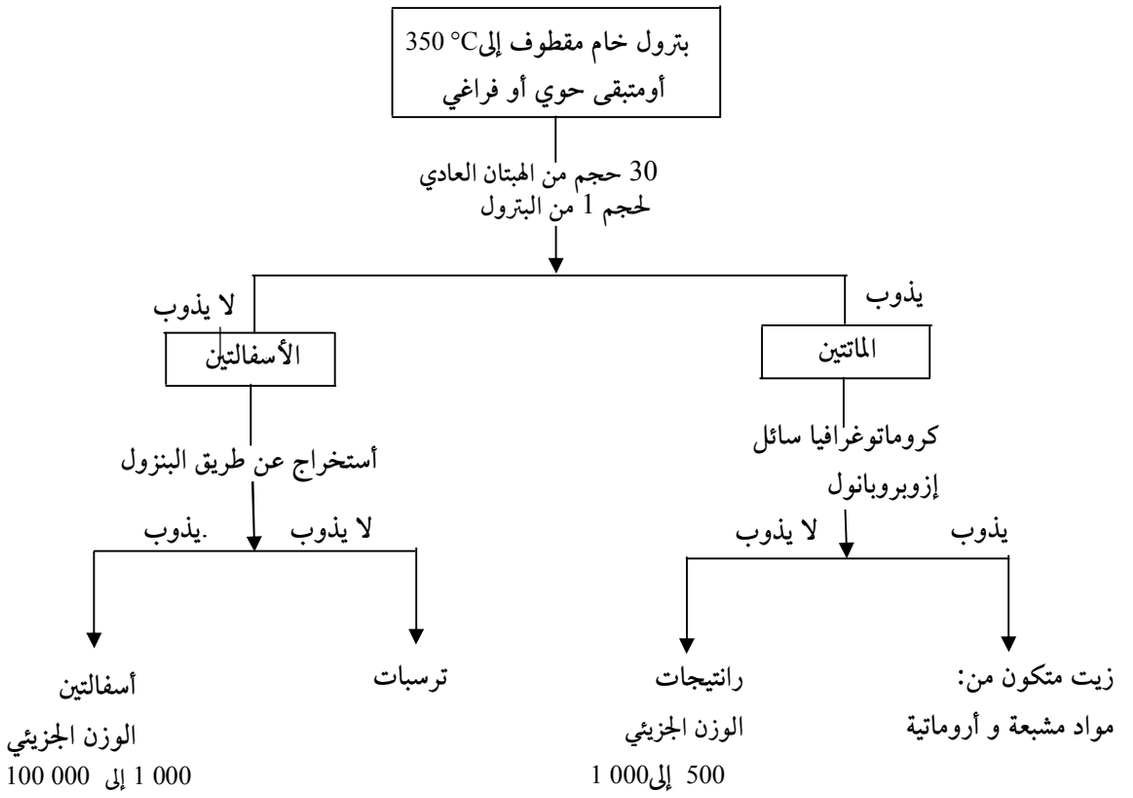
الكبيرة، فإنها تترسب هي الأخرى بالإضافة إلى ترسيب المواد الأسفلتية حيث تنخفض الطبيعة الآروماتية للأسفلتيين. الجزء المترسب من هذه العملية يسمى بالأسفلت، أما الزيت المنزوع من القطفة الأسفلتية يسمى بزيت منزوع الأسفلت De Asphalted Oil (DAO) أو براستوك Bright stock.

لقد كانت الطبيعة الجزيئية للأسفلتين محل عديد من البحوث. ولكن لم تصل هذه البحوث لحد الآن تحديد البنية الحقيقية للأسفلتين،لأنه وببساطة توجد الآلاف من ضروب الجزيئات التابعة لها. لا يوجد ما يسمى بجزئ الأسفلتين و لكن جزيئات في شكل مركبات الأسفلتين تتكون من نواة أروماتية ونافثينية عديدة مكثفة بها أيضا مجموعات قطبية وسلاسل أليفاتية متشعبة.

2.4.1 المالتيـن Maltenes

المالتين هي مجموعة كما سبق ذكرها تتكون من ثلاث مجموعات هيدروكربونية: المشبعة والعطرية والراتنجات.

أ- الهيدروكربونات المشبعة أوالأليفاتية هي عبارة عن هيدروكربونات غير قطبية تتكون أساسا من جزيئات برافينية في سلسلة مستقيمة أو متفرعة والتي قد تحتوي أيضا على حلقات نافثينية (cycloalkanes) or naphthenes.هذه الأخيرة يمكن أن تحتوي على واحد أو أكثر حلقات ذات السلاسل الألكيلة الجانبية.



ألشكل 2.1 طريقة فصل البترول الخام أومتبقى جوي أو متبقى فراغي.

المصدر: J-P. Wauquier, Pétrole , produits pétroliers

ب- العطريات: العطريات هي مركبات حلقية غير مشبعة تحتوي على سلاسل ألكيلية وحتى حلقات نافثينية cycloalkanes. غالبا ما تصنف على أنها عطريات أحادية، ثنائية وثلاثية استنادا إلى عدد الحلقات العطرية الموجودة في

الجزيء.حصولها على أكبر قيمة قطبية مما هو موجود لدى النافثينات والبارافينات، العطريات ذات الأوزان الجزيئية العالية يمكن وجودها في قطفة الراتنج وأيضا في قطفة الأسفلتين.

ج- الراتنجات

أما الراتنجات فهي مواد يستحصل عليها من الملتينات عن طريق الكروماتوغرافيا - سائل بعد فصلها عن الأسفلتين. وهي بحكم التعريف للذوبان فهي تذوب في الألكانات الخفيفة، مثل البنتان والهيبتان، ولكن غير قابلة للذوبان في البروبان. ومن مهامها الرئيسية توزيع جزيئات الأسفلتين والحفاظ على تشتيتها.

تتميز الراتنجات عادة بالطابع الآروماتي الواضح و غالبا ما تحتوي على عناصر غير متجانسة الذرات heteroatoms مثل النيتروجين (N) والأكسجين(O)حيث يمكن أن تصل محتوياتها من % 0.8 إلى % 1. أما محتوى الكبريت (S) فقد يختلف بين 3 و % 8 و قد تشمل أحيانا على النيكل (Ni) و الفناديوم (V). أما الوزن الجزيئي فقد يتغير من 500 إلى 1000.

ومن خلال تعريفها كمجموعة قابلة للذوبان فقد يبدو أنها تتداخل مع كل من المواد الأروماتية والأسفلتين.إلا أن هناك بعض السمات العامة قد تم تحديدها. من ذلك أن نسبة C/H تساوي (1.2-17) أكبر من الأسفلتين (0.9-1.2). هذا ولديها هياكل جزيئية مماثلة للهياكل الأسفلتية لكن مع انخفاض الوزن الجزيئي لأقل من 1000.

الفصل الثاني

تصنيف النفط الخام

تختلف النفوط الخام من منطقة لأخرى ومن حقل لآخر اختلافا واسعا من حيث اللون والمواصفات، إذ يتفاوت لونها من بني مائل إلى الاخضرار إلى سوائل سوداء عالية اللزوجة أو مركبات شبه صلبة، إلا أنها كلها تتشكل من الهيدروكربونات. ولكن هذا الاختلاف يعتمد بالأساس على هيمنة نوع من أنواع الهيدروكربونات السابقة الذكر والتي يتكون منها النفط الخام.

ولهذا فان تصنيف النفوط الخام وتحديد نوع البترول له أهمية بالغة، إذ بموجبه يتحدد اتجاه عمليات التكرير ومواصفات المنتجات البترولية. غير أن طرق التكرير الحديثة تحقق الآن درجة عالية من المرونة من تكرير أنواع مختلفة من الزيوت لإنتاج أي نوع مطلوب من المنتجات وحسب المواصفات المنشودة.

وانطلاقا من هذا، تصنف النفوط الخام إما وفق الطبيعة الكيميائية أي وفق المكونات الهيدروكربونية أو بالاستناد إلى بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية كالكثافة أو وفقا لنسبة الكبريت التي تحتوي عليه أو بالاعتماد على ما يسمى بـ"عامل التخصيص أو التمييز" للزيت الخام Characterization factor (16).

وعلى هذا كان التصنيف الأول يعتمد على ثلاث طرق رئيسية وهي:

1.2 الطريقة الصناعية

وتتعلق بالوزن النوعي و درجة الكثافة الأمريكية API° ، حيث يُصنف النفط الخام إلى خفيف، متوسط وثقيل وهو المقياس المستخدم عالمياً في تحديد جودة البترول الخام وبالتالي فهو ينعكس على سعره التجاري.

يصنف النفط الخام إذا كانت كثافته:

$d_{15}^{15} < 0.828$ زيت خفيف.

$0.828 < d_{15}^{15} < 0.884$ زيت متوسط.

$d_{15}^{15} > 0.884$ زيت ثقيل.

كما يصنف الزيت الخام وفق الكثافته الأمريكية API°:

من 45 - 40 درجة : زيت خفيف.

من 25 - 39 درجة : زيت متوسط.

من 24 - 10 درجات : زيت ثقيل.

من خلال هذا التصنيف وكقاعدة عامة فإن البترول الخام الخفيف يحتوي على كمية هامة من القطفات الخفيفة من البرافينات، قليل من الكبريت والأصماغ. أما البنزين المحصل عليه من هذا النفط فإن عدد أوكتانه ضعيف. أما بالنسبة لزيوت التزييت فإن مردودها سيكون قليلا، إلا أنها ستكون من النوع الجيد.

2.2 الطريقة الكيماوية

ويقصد بهذا التصنيف النفوط الخام المشكلة وفقا للمجموعات الهيدروكربونية المذكورة آنفا. وهو النظام الشائع في تصنيف زيوت الخام علميا وهي تنقسم إلى ثلاث فئات أساسية:

1- زيوت برافينية: مثل زيت بنسلفانيا، وهي التي تسود فيه نسبة كبيرة من الهيدروكربونات البرافينية تزيد على % 50 وهي خالية أو تكاد من المواد الأسفلتينية.

2- زيوت نافثينية: وهي التي تحتوي على نسبة كبيرة من الهيدروكربونات النافتينية.

3- زيوت أسفلتية: وهي التي تحتوي على نسبة كبيرة من الهيدروكربونات العطرية (الآروماتية) أغلبها من المركبات المتعددة الحلقات مربوطة بسلاسل جانبية من البرافينات، وتتميز بوزن نوعي عال ومحتوى كبريت عال أيضا.

ويعتبر هذا التصنيف الكيميائي للنفط الخام تصنيفا نسبيا إذ أن توزيع المركبات الهيدروكاربونية ونسبها في المنتجات النفطية يختلف من الخفيفة إلى المتوسطة إلى الثقيلة. لذلك يكون التصنيف للزيوت الخام حسب هذه الطريقة على الوجه التالي:

- زيوت برافينية/ برافينية: أي أن كلاً من منتجاتها الخفيفة، المتوسطة والثقيلة تتألف من البرافينات.
- زيوت برافينية/ نافثينية: أي أن منتجاتها الخفيفة برافينية والمنتجات المتوسطة والثقيلة أكثرها نافثينية.
- زيوت نافثينية/ برافينية: أي أن منتجاتها الخفيفة نافثينية والمنتجات المتوسطة والثقيلة برافينية (أي شمعية).
- زيوت نافثينية/ نافثينية: أي أن كلاً من منتجاتها الخفيفة، المتوسطة والثقيلة أغلبها نافثينية.

3.2 الطريقة التكنولوجية

وتعتبر شاملة حيث توفر لمهندسي المصافي معلومات هامة حول طبيعة النفط الخام ونمط تكريره ومعالجته في المصافي. وهذه بعض خصائصها المهمة.

أ – المحتوى الكبريتي: ويصنف النفط الخام إلى:

1- خام ذات محتوى كبريت منخفض، إذا كانت نسبة الكبريت فيه لا تزيد عن % 0.6 وزناً (خام جزائري، خام ليبي...) .

2- خام ذات محتوى كبريت متوسط، الذي يحتوي على نسبة من الكبريت تتراوح بين 0.6 إلى % 2 وزناً (عربي خفيف...).

3- خام ذات محتوى كبريت مرتفع، الذي يحتوي على أكثر % 2 وزناً (خام فينيزويلي، عربي ثقيل...).

وجود الكبريت في الزيت الخام يؤثر تأثيرا سلبا على نوعية وجودة مشتقاته من الناحية التجارية وكذلك على عملية التكرير. و فيما يلي بعض الزيوت الخام مصنفة وفقا لطريقتي التكوين الكيماوي والكثافة ونسبة الكبريت الجدول 1.2.

ب- المحتوى البرافيني: وينقسم الزيت الخام إلى ثلاثة أقسام.

1- خام برافيني منخفض، إذا كانت نسبة البرافين فيه أقل من % 1.5 .

2- خام برافيني متوسط، إذا كانت نسبة البرافين تتراوح بين 1.5- 6% .

3- خام برافيني مرتفع، إذا كان المحتوى البرافيني يزيد على % 6 .

الجدول 1.2 بعض الزيوت الخام مصنفة وفقا للتكوين الكيماوي والكثافة ونسبة الكبريت فيها

المنطقة التي ينتمي إليها النفط الخام	التصنيف وفقا للتكوين الكيميائي	التصنيف وفقا لدرجة الكثافة API°	% نسبة الكبريت
زيت خام أمريكى (بنسلفانيا)	برافينى/ برافينى	32.5	0.30
زيت خام أمريكى (تكساس)	برافينى/ نافثينى	28.5	0.37
زيت خام مكسيكى	نافتينى/ نافثينى	14.0	4.30
زيت عربى خفيف	برافينى/ نافثينى	34.5	1.70
زيت كويتى	برافينى/ نافثينى	31.5	2.60
الزيت الفنزويلى الثقيل (تيانا جوانا)	نافتينى/ اسفلتى	24.0	5.46
الزيت الخام الجزائري	برافينى/ برافينى	45.0	0.13
الزيت الليبي (سيدر)	برافينى/ برافينى	37.0	0.47

ج- المحتوى من المنتجات المقطرة بدءا من نقطة الغليان الإبتدائية إلى 350 °C .

حسب هذا المحتوى يصنف البترول إلى ثلاثة أقسام أيضا.

1- بترول ذو محتوى عال إذا كانت نسبة المنتجات المقطرة ≤ 45 % .

2- بترول ذو محتوى متوسط إذا كانت نسبة المنتجات المقطرة تتراوح بين 30-45 % .

3- بترول ذو محتوى منخفض إذا كانت نسبة المنتجات المقطرة ≥ 30 % .

د- المحتوى من زيوت التزييت الأساس: حسب هذا المحتوى يقسم النفط وفق نسبة زيوت الأساس بالنسبة للنفط الخام وكذلك تبعا لمعامل اللزوجة (VI).

1- الفئة الأولى M1 إذا كان محتوى زيوت الأساس في النفط الخام يتراوح بين 15 - 25 % ومعامل اللزوجة VI ≥ 85 .

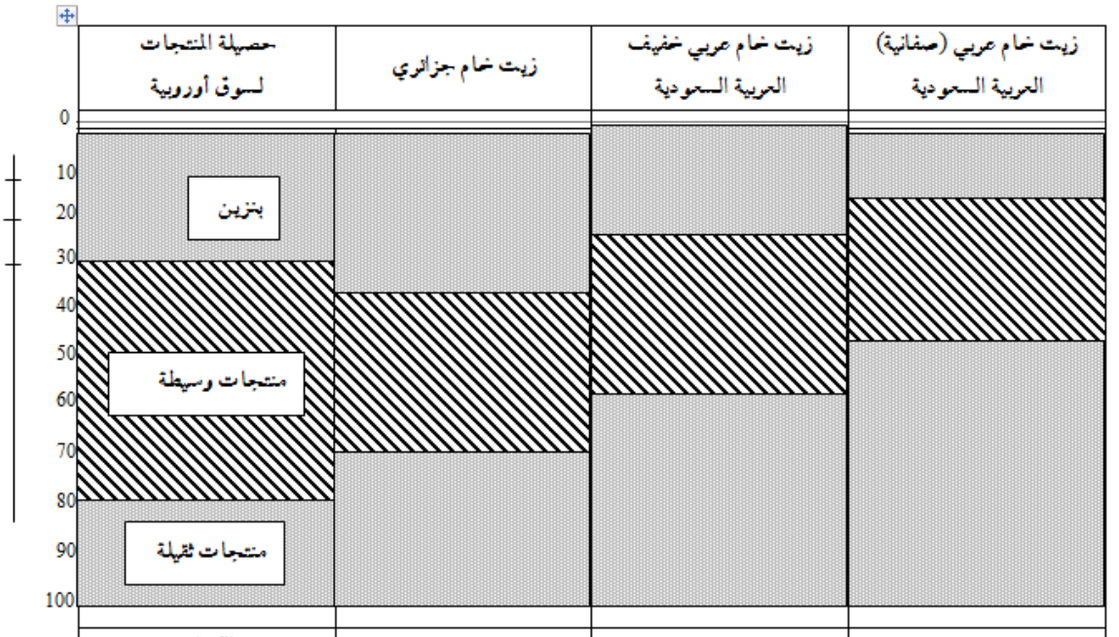
2- الفئة الثانية M2 إذا كان محتوى زيوت الأساس في النفط الخام أقل من 15 % ومعامل اللزوجة VI يقع بين 40 - 85 % .

كذلك يجب القول في هذا الصدد أن الكثافة هي التي تحدد بصفة عامة مردود المنتجات البترولية من بنزين ومواد وسطية وثقيلة. وهذا المردود قد يختلف وفق الكثافة من جهة وحسب طلب السوق من جهة أخرى. هذه بعض الأمثلة لمردودات المنتجات البترولية لخامات مختلفة موضحة في الجدول 2.2.

للتذكير سعر البرميل يعبر عنه في أغلب الأحيان بالدولار الأمريكي (برميل واحد يساوي 159 لتر) للزيت الخام ويتعلق هذا الأخيربعاملين أساسيين وهما:

- الكثافة أو درجة (API°).
- محتوى الكبريت الموجود في الزيت الخام.

الجدول 2.2 حصيلة المنتجات البترولية لبعض النفوط



الكثافة	0,806	0,855	0,893
°API	44	34	27
المحتوى الكبريتي % وزناً	0,2	1,7	2,8

المصدر: IFP, Formation et Industrie (training), 2003

4.2 عامل التمييز أو التخصيص (Kuop) (16)

كما سبق ذكره هناك تصنيف علمي أخر أكثر استعمالاً وانتشارا وهو ما يسمى بعامل التمييز أو التخصيص. ويرجع الفضل في إنشائه إلى مهندسين من شركة "UOP" Universel Oil Products الأمريكية وهم نلسن، واتسن وموروفى Nelson,Watson and Murphy معتمدين في ذلك على ربط عاملين اثنين من معطيات الهيدروكربونيات الصرفة، هما الكثافة ونقطة الغليان. ويقوم هذا الربط على أن كثافة الهيدروكربونات مرتبطة مباشرة بنسبة الهيدروجين إلى الكربون H/C أي الطابع الكيميائي وأن نقاط غليانها هي أيضا مرتبطة بعدد ذرات الكربون.

وانطلاقا من هذا المفهوم تم وضع مخطط بياني، الشكل 1.2 (17) يحمل في الإحداثي السيني (الأفقي) درجة حرارة الغليان وفي الإحداثي الرأسي (العمودي) بدءا من فوق إلى أسفل في اتجاه متزايد الكثافة عند درجة الحرارة 15 °C وفي اتجاه معاكس أي من تحت إلى فوق الكثافة بدرجة °API بحيث تتوزع فيه بشكل منظم ما يقارب 110 مركب هيدروكربوني على شكل منحنيات تبعا للعائلة التي ينتمي إليها الهيدروكربون.

ونلاحظ من خلال هذا المخطط أن كل الهيدروكربونات من عائلة واحدة تتوزع حسب منحنيات خاصة، أي أن البرافينات والايزوميرات في منحنى، والأوليفينات في منحنى أخر، وكذلك النافثينات الصرفة والعطريات الصرفة كل منهما في منحنى. الهيدروكربونات المختلطة التي تحتوي على حلقة مستبدلة بسلسلة برافينية توجد في منحنيات متوسطة. بالنسبة للهيدروكربونات البرافينية العادية ذات السلسلة الطويلة أي ذات الوزن الجزيئي العالي والهيدروكربونات ذات الحلقات المستبدلة بسلاسل برافينية طويلة فإن الكثافة تميل إلى قيمة تقاربية وهي d = 0.856. والواقع أن هذه القيمة المحددة

تتطابق مع كثافة المجموعة $(CH_2)_n$ التي تتدخل في مرات عديدة في الهيدروكربونات البرافينية الكبيرة ذات الصيغة التالية $CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_3$.

وعلى هذا الأساس يمكن معرفة الطبيعة الكيميائية لأي هيدروكربون واستنادا إلى هذا المخطط فان عامل التمييز Kuop يكون كالتالي:

البرافينات الصافية العادية $K = 13$.

البرافينات الصافية المتشعبة (الايزوميرات) $12 < K < 13$.

النافثينات الصافية $K = 11$.

العطريات الصافية $K = 10$.

من ناحية أخرى ولتسهيل فهم هذا المخطط، نلسن، واتسن ومورفى Nelson,Watson and Murphy (16) وضعوا هذه المنحنيات للهيدروكربونات الصرفة على شكل علاقة رياضية بسيطة تجمع بين **درجة** غليان الهيدروكربونات وكثافتها:

واقترحوا الصيغة التالية

$$K_{uop} = \frac{1.216\ \sqrt[3]{T°K}}{d_{15}^{15}}$$

أو

$$K_{uop} = \frac{\sqrt[3]{T°R}}{spgr\ {}^{60}\!/_{60}}$$

حيث: T °R- معدل درجة حرارة الغليان بدرجات رانكين Rankin أي (°F + 460).

T °K – معدل درجة حرارة الغليان بدرجات كلفين Kelvin أي (°C + 273).

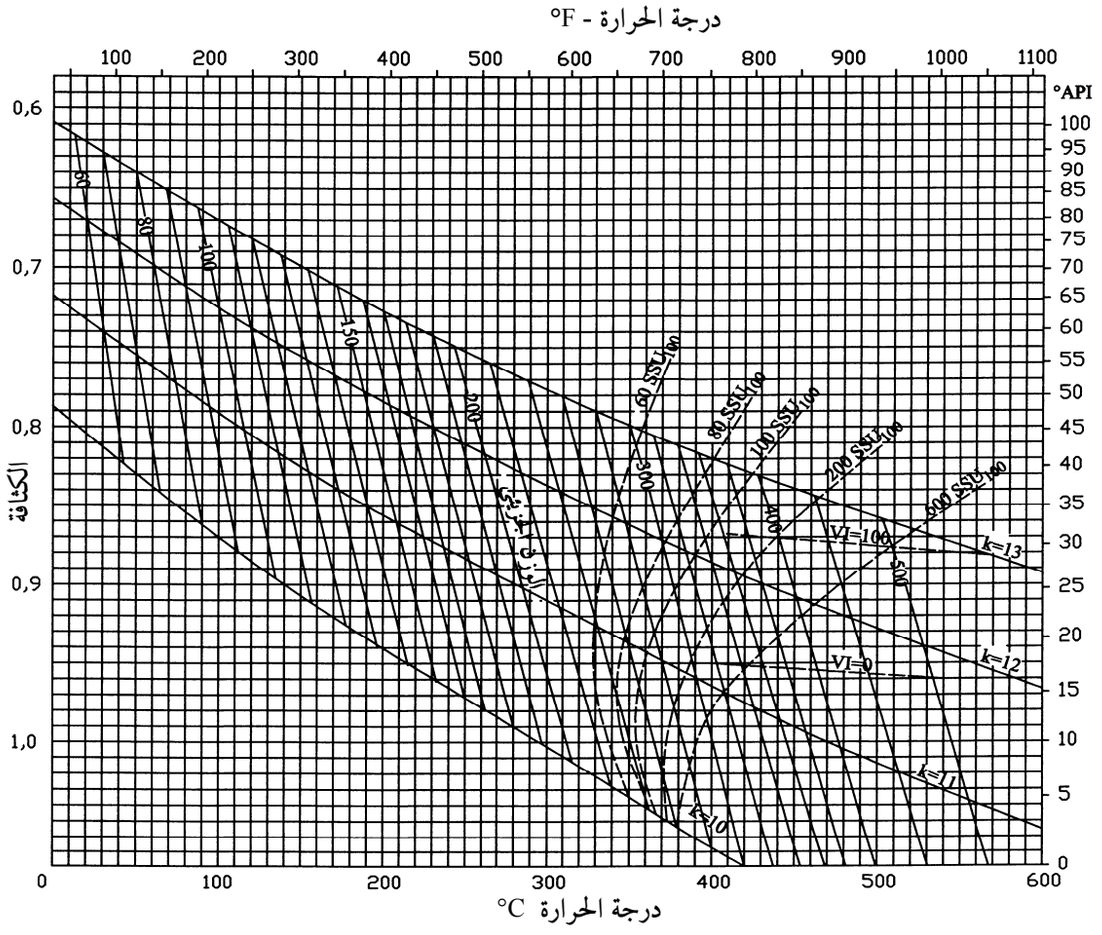
d_{15}^{15} – الوزن النوعي عند درجة حرارة 15 °C.

sp gr ${}^{60}\!/_{60°}$ – الوزن النوعي عند درجة حرارة 60 °F.

ومن جهة أخرى فقد تم إكمال هذا المخطط السالف الذكر برسم بعض الخصائص الفيزيائية الكيميائية على شكل منحنيات توزعت عليها نقاط للهيدروكربونات ذات نفس الخواص. وهكذا وبهذه الطريقة تم الحصول على شبكة من منحنيات متوازية تقريبا، تمثل بعض هذه الخواص كالوزن الجزيئي، العدد الأوكتاني، العدد السيتاني، اللزوجة، عامل اللزوجة ...الخ.

طبعا لقد أنجز هذا المخطط عن طريق استخدام مجموعة لابأس بها من الهيدروكربونات النقية البحتة. ولكن في الحقيقة نحن نتعامل عمليا مع نفوط خام أو قطفات نفطية والتي هي في الواقع تمثل مخالط معقدة تتركب من هيدروكربونات نقية تتمتع بدورها بخصائص فيزيائية كيميائية يمكن أن تحدد كمتوسط معدلات (Mean Average) لهذه الخصائص ولكل مركب هيدروكربوني نقي. لذا في العمليات الحسابية يمكن التعامل مع هذه المخالط على أساس هيدروكربونات صورية تتمتع بخصائص هذه الهيدروكربونات.

لقد أصبح استخدام هذا العامل أكثر انتشارا ليس فقط في معرفة الصيغة الكيميائية للنفط الخام والقطفة البترولية ولكن أيضا في معرفة بعض الخصائص المهمة التي قد يصعب الحصول عليها في المختبر لسبب أو آخر إذا كانت لدينا قيمتا الكثافة ودرجة الحرارة.



الشكل 1.2 مخطط عامل التمييز Kuop (منحنيات بعض الخواص).

الفصل الثالث

الخواص الفيزيائية والكيماوية

للنفط الخام والقطفات النفطية

دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للنفوط الخام أو القطفات البترولية تختلف تماما عن دراسة خصائص جسم نقي أو خليط مركب من هيدروكربونات نقية. والقطفة البترولية، كما سبق ذكرها، عبارة عن مزيج معقد يتكون من مركبات هيدركربونية يشترك كل واحد منها من خلال طبيعته الكيميائية وتركيزه في القيمة الفيزيائية الإجمالية.

بالنسبة للأجسام النقية، فإن أغلبية الخصائص الفيزيائية والكيميائية معروفة ويمكن إيجادها بسهولة في المراجع المتخصصة. أما بالنسبة لمخالط مشكلة من هيدروكربونات نقية فإنه يكفي معرفة قوانين الجمع لمختلف الخصائص لكل هيدروكربون موجود في المخلوط.

أما إذا تعلق الأمر بالقطفة البترولية، فإن المسألة تصبح نوعا ما معقدة. وفي هذه الحالة لايمكن معرفة لا الطبيعة الكيميائية ولا التركيبة ولا عدد الهيدركربونات المكونة لهذه القطفة، لذلك يلجأ في أغلب الأحيان إلى استخدام مخططات مثل مخطط عامل التمييز Kuop أو صيغ أخرى.

وعلى هذا الأساس، فإذا كانت بعض الخواص كالكثافة، الوزن الجزيئي، القدرة الحرارية والمحتوى الحراري تتبع قواعد الجمع، فهي تستنبط حسب صيغ رياضية بسيطة توافق عادة قانونا ترموديناميكيا، فإنه على عكس ذلك، هناك خواص أخرى كاللزوجة، العدد الأوكتاني، نقطة التجمد، ضغط البخار بطريقة "ريد" تستند على صيغ تجريبية والتي هي في الواقع عبارة عن نتائج محصلة من عدة تجارب واختبارات.

1.3 درجة الغليان

1.1.3 درجة غليان جسم صافي

من المعروف أنه عند ضغط P معين فإن درجة حرارة غليان T لجسم ما نقي تكون ثابتة وقد تتغير هذه الدرجة الحرارية عند ما يتغير الضغط. فمثلا درجة حرارة غليان البنزول تكون 80 °C عند ضغط 1 atm، أما إذا تغير الضغط فقد تتغير بدورها درجة حرارة غليان البنزول وفق تغير الضغط.

2.1.3 درجة غليان مخلوط مكون من أجسام نقية

أما في حالة مخلوط سائل مكون من عدة مركبات، فان المشكل يزداد تعقيدا بحيث عند عملية التقطير إن كان التقطير قياسيا ASTM أو كان بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP فإن تحويل المخلوط السائل من حالة سائل إلى حالة بخار يجري في نطاق غليان واسع تبعا لتعدد المركبات واختلاف درجات غليان هذه الأخيرة.

نتائج هذا التحويل تترجم عادة برسم منحنى تقطير يجمع بين درجات الغليان والنسب المؤوية الحجمية (t_v) أوالنسب المؤوية الوزنية (t_w) أو النسب المؤوية الجزئية (t_m) (17). غير أنه وفي هذه الحالة فإنه يجب علينا تعيين معدل درجة الغليان لهذا المزيج الذي من المفروض أنه يكون موافقا نقطة % 50 مقطر من المخلوط. لكن في الواقع أي معدل من الحالات

الثلاث السالفة الذكر لا يمثل معدل درجة حرارة الغليان الحقيقية. لذا، وللقطفات البترولية، جاء مفهوم ما يسمى بمتوسط معدل درجة الغليان (t_{mav}) Mean Average Temperature الذي يسمح بإيجاد بقية الخصائص للخليط وبشكل خاص الوزن الجزيئي. هذا الأخير له علاقة مباشرة مع بقية درجات الحرارة المتوسطة السالف الذكر. لذلك تم تعيينه عن طريق المعدل الحجمي لنقطة الغليان (t_v) (18) وكذلك ما يسمى بدرجة الميل أو الانحدار لمنحنى التقطير Slop S °C % سواء كان التقطير قياسيا (Distillation ASTM) أو بطريقة نقاط الغليان الحقيقية (Distillation TBP) والذي أوضحها ماكسويل Maxwell في الشكل 1.3 و الشكل 2.3 (17) في كتابه Data on Hydrocarbons (19).

ولتحديد معدل درجة حرارة الغليان (t_v) اقترح نيلسن وجماعته طريقة بسيطة وعملية وهي استخدام منحنى التقطير القياسي ASTM بالنسبة للقطفات البترولية، ومنحنى التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP بالنسبة لنفط خام، ثم اختيار نقاط التقطير t_0، t_{10}، t_{20}، t_{50}، t_{90}، t_{100} التي توافق على التوالي درجات غليان % 0، % 10، % 50، % 80، % 90، % 100 من المنتج المقطر حسب الصيغة التالية (18).

إذا كان منحنى التقطير القياسي ASTM يكون المعدل الحجمي لدرجة حرارة الغليان كالتالي:

$$t_v = \frac{t_{10} + 2\,t_{50} + t_{90}}{4}$$

أما إذا كان منحنى التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP فإن المعدل الحجمي لدرجة حرارة الغليان يكون كالتالي:

$$t_v = \frac{t_0 + 4t_{50} + t_{100}}{6}$$

$$t_v \frac{t_{20} + t_{50} + t_{80}}{3}$$

للفهم أكثر نحاول أن نطبق ما قيل آنفا في التمرين التالي (17).

مثال: أحسب معدلات درجة الغليان والوزن الجزيئي لزيت الغاز إذا كانت كثافته 0.840 ونقاط منحنى التقطير التفاضلي ASTM كالتالي: $t_{90} = 345$ °C، $t_{70} = 315$°C، $t_{50} = 272$ °C، $t_{10} = 225$ °C.

الحل: نعين درجة الميل Slop S لمنحنى التقطير:

$$\text{Slop}\ (S) = \frac{t_{70} - t_{10}}{60} = \frac{315 - 225}{60} = 1.5\ °C/\%$$

نعين المعدل الحجمي لدرجة الغليان:

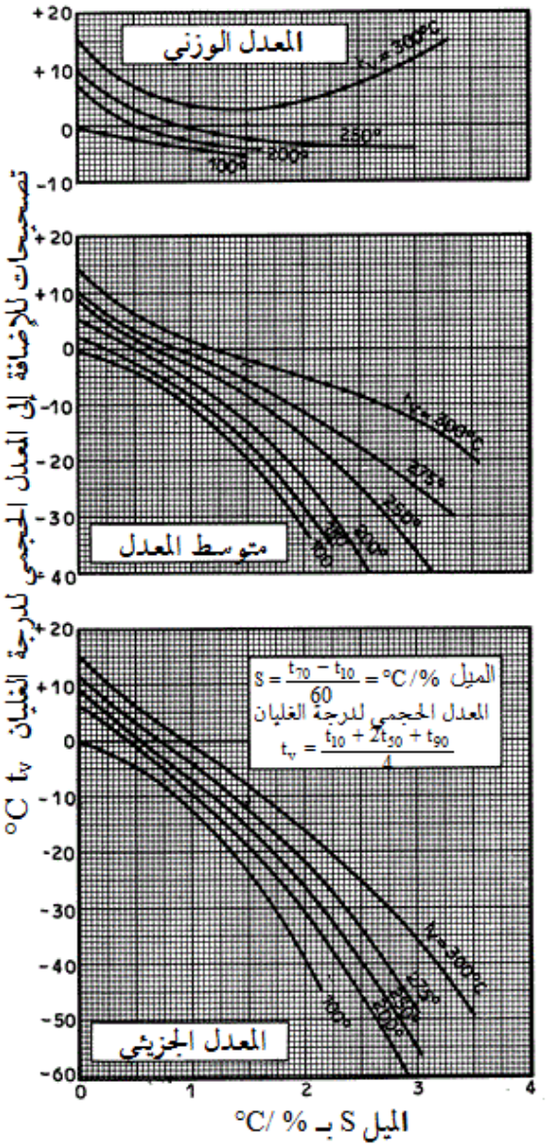
$$t_v = \frac{t_{10} + 2\,t_{50} + t_{90}}{4} = \frac{225 + 2.\,272 + 345}{4} = 278\ °C$$

وبمساعدة مخطط (Maxwell) الشكل 1.3 نحدد مختلف التصحيحات التي تدخل على (t_v) للحصول على مختلف معدلات درجة الغليان لزيت الغاز.

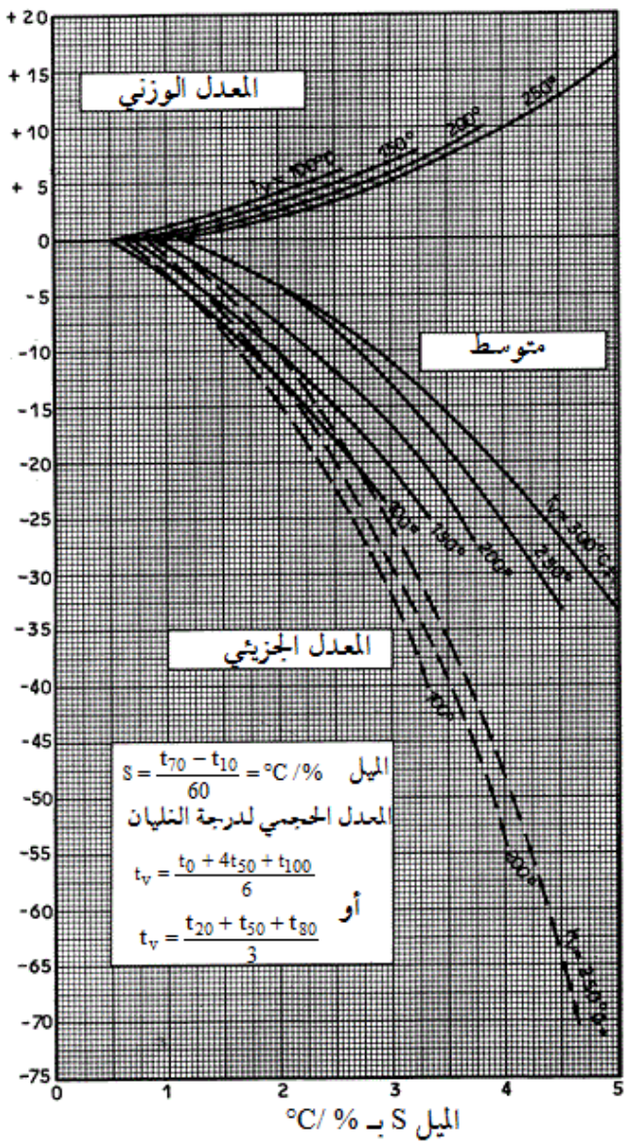
المعدل الوزني لنقطة الغليان $t_w = 278 - 0 = 278$ °C.

المعدل الجزيئي لنقطة الغليان $t_m = 278 - 12 = 266$ °C.

متوسط المعدل لنقطة الغليان $t_{mav} = 278 - 5 = 273$ °C.



الشكل 1.3 تعيين معدلات درجات حرارة الغليان بداء من منحنى A.S.T.M



الشكل 2.3 تعيين معدلات درجات حرارة الغليان بداء من منحنى T.B.P (17).

ولمعرفة الوزن الجزيئي نستخدم مخطط عامل التمييز الشكل 1.2 بحيث نضع قيم الكثافة d ومتوسط معدل درجة الغليان على النقاط المناسبة لنجد:

الوزن الجزيئي: $M = 240$.

عامل التمييز: $K_{uop} = 11.9$.

2.3 الضغط البخاري

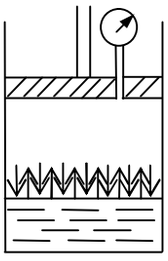
1.2.3 الضغط البخاري لهيدروكربونات صافية

لنفرض نظاما مكونا من أسطوانة – مكبس وفي هذه الأسطوانة يوجد هيدروكاربون صافي سائل كما هو مبين في الشكل. أنظر الرسم المقابل.

في هذا النظام يتشكل فوق الطور السائل حجما، نلاحظ أن عقرب المانوميتر (مقياس ضغط السوائل) بعد تحرك مفاجئ نحو الصفر المطلق للضغط، يرجع ببطء نحو قيمة ثابتة يعبر عنها بـP كيف وقع هذا ولماذا ؟

تفسير ذلك كالأتي: عندما نرفع المكبس من فوق السائل يتشكل فراغ يمتلئ شيئا فشيئا بجزيئات الهيدروكربون التي تخرج من السائل، وبعد وقت معين نلاحظ أن عدد الجزيئات التي تخرج من السائل تساوي عدد الجزيئات التي تدخل، ومعنى هذا أننا حصلنا على توازي حركي يوافق تركيز جزيئي معين في الطور الغازي.

وبهذا يكون غشاء المانوميتر قد تغير شكله تحت تأثير الجزيئات الغازية وأعطى مدلول الضغط P الذي يتناسب طردا مع التركيز الجزيئي في الطور الغازي. ومن جهة أخرى فان هذا التركيز الجزيئي يتصاعد عندما تزداد درجة حرارة النظام. هذه القراءة للضغط على المانوميتر والتي ظهرت بعد التوازن تسمى بضغط البخار للهيدروكربون عند درجة حرارة ما (t)



تعريف الضغط البخاري

هو الضغط الناتج عن إفلات جزيئات من الطور السائل لإحداث طور بخاري في توازن ترموديناميكي عند درجة حرارة (t)، وهو دالة تصاعدية لدرجة الحرارة وخاص بكل جسم هيدروكاربوني نقي. أي كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما ازداد ضغط البخار، لذلك يمكن تمثيل ضغط البخار لأي هيدروكاربون عن طريق رسم منحنى وفقا لدرجة الحرارة.

وقد ثبت في الترموديناميك أن معادلة كلابيرون Clapeyron المطبقة على الغازات المثالية يمكن كتابتها على الشكل التالي والتي توضح علاقة ضغط البخار بدرجة الحرارة:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\ell}{T\left(v_g - v_\ell\right)} \qquad [1.3]$$

$\frac{dp}{dt}$ – معدل تغيير ضغط البخار حسب درجة الحرارة.

ℓ – حرارة التبخر الكامنة cal.

V_g– حجم غرام مولي للبخار cm^3 .

V_l – حجم غرام مولي للسائل cm^3.

T– درجة الحرارة المطلقة °K.

إذا افترضنا أن الحجم المولي للسائل كمية غير معتبرة أمام كمية البخار وأن هذا الأخير يماثل الغاز المثالي.

أي $$V_l \langle\langle V_g \Rightarrow V_g = \frac{RT}{P}$$

R – ثابتة الغازات المثالية.

فإذا وضعنا قيمة V مكان المعادلة (1.3) نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\ell\, dt}{RT^2} \qquad [2.3]$$

وبعد إجراء عملية التكامل نحصل:

$$\ln P = -\frac{\ell}{R}\frac{1}{T} + const \qquad [3.3]$$

وعند تحويل lnP إلى logP وبإعطاء قيمة لثابت الغازات المثالية (R) حيث $R = 1.985\ cal / mol$.

نحصل على المعادلة التالية:

$$\log P = \frac{\ell}{2.303 \times 1.985}\left(-\frac{1}{T}\right) + const = \frac{\ell}{4.571}\left(-\frac{1}{T}\right) + const \qquad [4.3]$$

وبالتالي إذا أخذنا في الاعتبار مجال درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 تصبح معادلة التكامل السابقة كالتالي:

$$\log P_1 - \log P_2 = \frac{\ell}{4.571}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad [5.3]$$

وبهذه الصيغة يمكن حساب ضغط البخار لسائل عند درجة حرارة معينة إذا عرفنا قيمة التبخر المولية، وكذلك حساب ضغط البخار لنفس السائل لدرجة حرارة أخرى.

مثال: أوجد ضغط البخار للبنزول (Benzene) عند درجة الحرارة 60.5°C إذا علمنا أن درجة غليانه في الضغط العادي هي 80.5 °C وحرارة التبخر الكامنة 94.9 cal/g والوزن الجزيئي $M = 78$.

الحل: حسب المعطيات الموجودة لدينا:

$$P_1 = 760\ mm\ Hg$$

$$T_1 = 80.5 + 273 = 353.5\ °K$$

$$\ell = 94.9 \times 78 = 7402.2\ cal / g.mol$$

$$T_2 = 60.5 + 273 = 333.5$$

من هنا نجد:

$$\log 760 - \log P_2 = \frac{7402.2}{4.571}\left(\frac{1}{333.5} - \frac{1}{353.5}\right)$$

$$\lg 760 - \lg P_2 = 0.2748$$

$$-\lg P_2 = 0.2748 - \lg 760$$

$$\lg P_2 = 2.8808 - 0.2748 = 2.6060$$

$$P_2 = 403\ mm\ Hg$$

وفي الواقع وحسب الشكل 3.3 فان $P_2 = 393\ mm\ Hg$، ونتيجة لهذا نلاحظ أن الفرق بين القيمتين لا يتعدى أكثر من 3 % تقريباً.

لذا فان استعمال المعادلة [1.3] لاتكون صالحة إلا في حدود مجال ضيق لدرجة الحرارة وأن حرارة التبخر الكامنة لا تتعلق بدرجة الغليان، وأن أبخرة الهيدروكربونات المدروسة تكون خاضعة لقوانين الغازات المثالية.

ومن ناحية أخرى كما ذكر سابقا يمكن إيجاد ضغط البخار عن طريق منحنيات، وفعلا فقد تم رسم عدة منحنيات باستخدام العلاقة السابقة [3.3] أي،

$$\ln P = \frac{\ell}{R}\frac{1}{T} + \text{const} \qquad [6.3]$$

وعلى هذا الأساس فقد طبقت هذه العلاقة على الهكسان المأخوذ كهيدروكربون مرجعي، وأن ثابت التكامل فيه يساوي الصفر أي const = 0 وبهذا تصبح المعادلة السابقة كالتالي:

$$\ln P_0 = -\frac{\ell}{RT} \qquad [7.3]$$

هذه المعادلة تبين بأنه يمكن الحصول على منحنى خطي لضغط البخار لأي هيدروكربون صافي باستخدام سلم اللوغاريتمات للضغط في الإحداثي العمودي (التراتيب) وسلم درجة الحرارة في الإحداثي الأفقي (الفواصل).

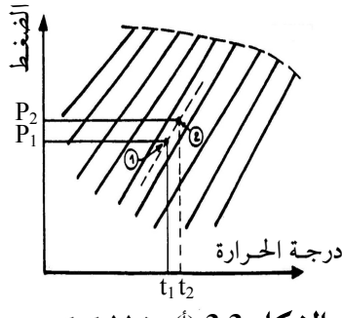
وعلى هذا النحو نحصل على مخطط يعطينا شبكة من المنحنيات متعددة لضغط البخار لعدد من الهيدروكربونات حسب درجة غليانها و يسمي هذا المخطط بـ"مخطط كوكس Cox chart " كما هو مبين في الشكل 3.3 (17).

وقد وضع Maxwell عدة مخططات تمثل رسوم بيانية لضغوط أبخرة لهيدركربونات مختلفة يصل عدد ذرات الكربون إلى 10 في الجزئ (20). كذلك توجد جداول توضح ضغوط الأبخرة وفقا لدرجات الحرارة المختلفة لعدد من السوائل الكثيرة الاستخدام في المختبرات وفي التطبيقات الصناعية.

هذا المخطط الشامل وضع للهيدروكربونات البرافينية بدءا من الهكسان كجسم مرجعي والتي تتميز بعامل التمييز K=12 إلا أن خطوط هذه الهيدروكربونات يقف امتدادها عند نقاطها الحرجة من جهة ونقطة الانصهار من جهة أخرى، كذلك يمكن استعمال هذا المخطط للهيدروكربونات النافثينية والأروماتينية إلا أن منحنياتها تتجه نحو التقوس وذلك لكون العلاقة ℓ/R غير ثابتة أي أن خطوطها تجتاز النقاط الحرجة للهيدروكربونات البرافينية، بالإضافة إلى ذلك فان النقاط الحرجة لهذه الهيدروكربونات تكون مرتفعة بالمقارنة مع مثيلاتها من البرافينات.

يعتبر مخطط (كوكس Cox) أحد المخططات الأكثر انتشارا خاصة في العمليات الحسابية التي لا تحتاج إلى دقة.

من جهة أخرى وبما أن هذا المخطط البياني يمثل خاصية تقريبية فانه يمكن رسم خطوط بيانية تمثل نقاط درجة غليانها وذلك كما هو مبين في الشكل 3.3. المثال التالي يبين بوضوح كيفية استعمال هذا المخطط.



الشكل 3.3 (أ) مخطط كوكس مصغر Cox Chart.

مثال: قطفة بترولية خفيفة درجة حرارة غليانها عند الضغط الجوي 149 °C.

ما هي درجة حرارة غليانها عند ضغط 3 atm؟

الحل: نستعمل مخطط كوكس شكل 3.3 (أ) على محور الإحداثي الأفقي درجات الحرارة t (°C) نجد (t_1) يساوي 149°C، من هذه النقطة نرسم خطا مستقيما موازيا للمحور الرأسي حتى التقاطع مع الخط الأفقي الذي يمثل الضغط الجوي P عند 1 atm أو P_1 ونسمي هذه النقطة (1) A وهي في نفس الوقت تقع على الشعاع أي المنحنى الذي يمثل درجة حرارة 149 °C. من هذه النقطة نستمر في رسم الخط الموازي للشعاع حتى التقاطع مع الخط الأفقي الممثل للضغط 3 atm لنجد

نقطة(2) تسمى B، ثم من هذه النقطة ننـزل إلى المحور الأفقي لدرجات الحرارة لنجد درجة حرارة غليان القطفة المعنية عند 3 atm تساوي 190 °C.

2.2.3 ضغط البخار لخليط مكون من هيدروكاربونات صافية

من المعلوم أن ضغط البخار له ميزة التمتع بخاصية الجمع، وانطلاقا من هذا وللحصول على قيمة ضغط البخار لمخلـوط مكون من هيدروكربونات صافية يجب معرفة التركيز الجزيئي للأجسام المكونة لهـذا المخلـوط كمـا نـص علـى ذلـك قـانون راؤولت Raoult's law بالنسبة للمحاليل المثالية الذي يقول:

أن ضغط البخار (P) لمخلوط ما مكون من أجسام عديدة يساوي حاصل مجموع الضغوط الجزئية ρ_i.

$$p = \sum \rho_i \qquad [8.3]$$

حيث: ρ_i – ضغط البخار الجزئي لمركب (i) في المخلوط.

ومن جهة أخرى، ضغط البخار الجزئي لمركب ما يساوي حاصل ضرب ضغط البخار الحقيقي لهذا المركب كما لـو كـان وحده في حالته النقية عند نفس درجة حرارة المخلوط في تركيزه الجزيئي في المخلوط، أي ρ.

$$\rho_i = P_i \, x'_i \qquad [9.3]$$

لنعتبر مخلوطا مكونا من جسمين A ، B، ضغط البخار الجزئي لكل من الجسمين يكون كالتالي:

$$\rho_A = P_A \, x'_i \qquad [10.3]$$

$$\rho_B = P_B \, x'_B \qquad [11.3]$$

$$x'_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad [12.3]$$

$$x'_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad [13.3]$$

حيث: P_A – ضغط البخار للمركب A لو كان وحده في المخلوط وفي نفس درجة حرارة المخلوط،

P_B – ضغط البخار للمركب B لو كان وحده في المخلوط وفي نفس درجة حرارة المخلوط،

x'_A – التركيز الجزيئي للجسم A؛

x'_B – التركيز الجزيئي للجسم B؛

n_A – عدد المولات (أي جزيئات غرام) للجسم A؛

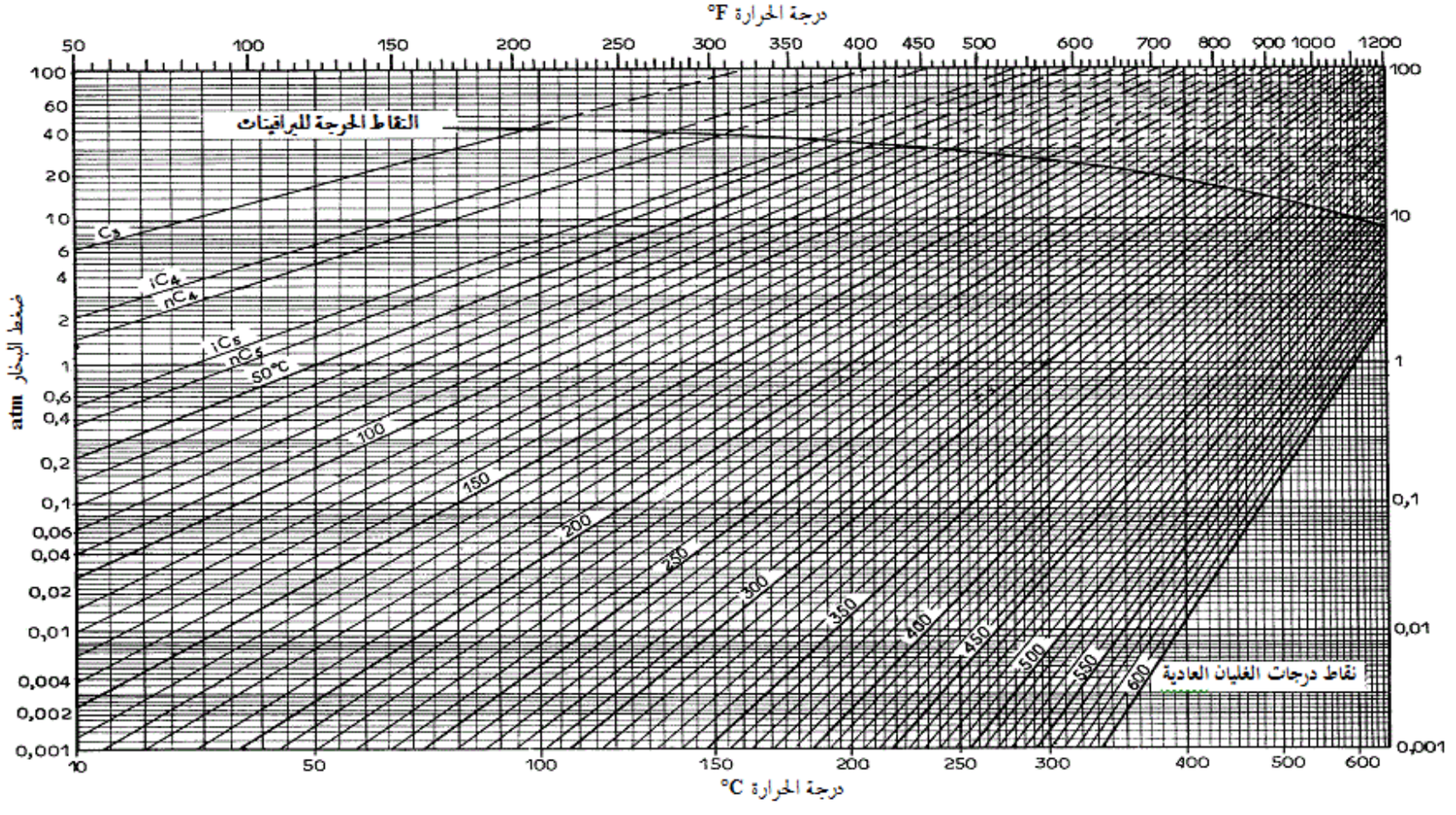
n_B – عدد المولات (أي جزيئات غرام) للجسم B.

إذن p– ضغط البخار الكلي للمخلوط يساوي

$$p = \rho_A + \rho_B \qquad [14.3]$$

أو

$$p = P_A \, x'_A + P_B \, x'_B \qquad [15.3]$$



الشكل 3.3 منحنيات الضغط البخاري للهيدروكربونات البرافينية (Cox Chart) (17)

3.2.3 ضغط البخار لقطفات بترولية

لنعتبر قطفة بترولية جسما واحدا نقيا، وانطلاقا من هذه الفرضية يمكن قياس ضغط البخار لهذه القطفة على أساس جسم نقي، وكما سنرى لاحقا فإن قياس ضغط البخار لقطفة بترولية يتم بطريقة " ريد " يدعى ضغط البخار بطريقة "ريد" Vapor Pressure Reid في جهاز قياسي بسيط يتألف من حيزين حيز التمدد أو غرفة الهواء وحيز للوقود أو غرفة البنزين، وفي درجة حرارة معينة 37.8 °C و 100 °F.

وقياس ضغط البخار بطريقة "ريد" RVP على هذا النحو، يعتبر كأنه ضغط بخار جزئي. ولكن في الواقع قيمة هذا الضغط البخاري تحسب كمجموع الضغوط البخارية الجزئية للهيدروكربونات المكونة لهذه القطفة زائد الضغط الجزئي للهواء. وبما أن حجم حيز التمدد أو حجرة الهواء air Chamber موحد قياسيا وأن كل التجارب تستعمل نفس الحيز أي نفس حجم الهواء فانه يمكن إيجاد علاقة ترابطية بين ضغط البخار بطريقة ريد RVP وضغط البخار الحقيقي TVP للقطفة البترولية (21) .

هذه العلاقة أخرجها ماكسويل "Maxwell" في كتابه (20) وبموجبها يمكن تحديد ضغط البخار الحقيقي لقطفات البنزين إذا عرفنا مسبقا ضغط البخار بطريقة "ريد" ودرجة ميلان منحنى التقطير القياسي (% 5 - % 15) ASTM للقطفة. الشكل 4.3 يوضح هذه العلاقة للبنزينات وفقا لميلان منحنى التقطير وحسب النسبة التالية.

$$1 \le \frac{TVP}{RVP} \le 1.5 \qquad [16.3]$$

حيث: TVP – ضغط البخار الحقيقي.

RVP. – ضغط البخار بطريقة "ريد"

ومن ناحية أخرى وفي حالة غياب نتائج ضغط البخار بطريقة "ريد" للبنزين فإن الشكل5.3 (20) يسمح بتقدير قيمة RVP اعتبارا من معرفة نقاط % 5 و % 20 من منحنى غليان التقطير القياسي (ASTM) وكذلك الشكل 6.3 (20) يسمح حساب ضغط البخار للهيدروكربونات في المجال (0.1 atm – 100). أخيرا، يمكن القول بان الهيدروكربونات المكونة لقطفة بترولية تتمتع وبشكل ملموس بسلوك مثالي في المخلوط، ونتيجة لهذا فإننا نعتبر أن منحنيات ضغط البخار للقطفات البترولية توجد ضمن شبكة مخطط كوكس(COX) يقاس عادة ضغط البخار بطريقة "ريد" بـ g/cm^2 أو psi أو bar .

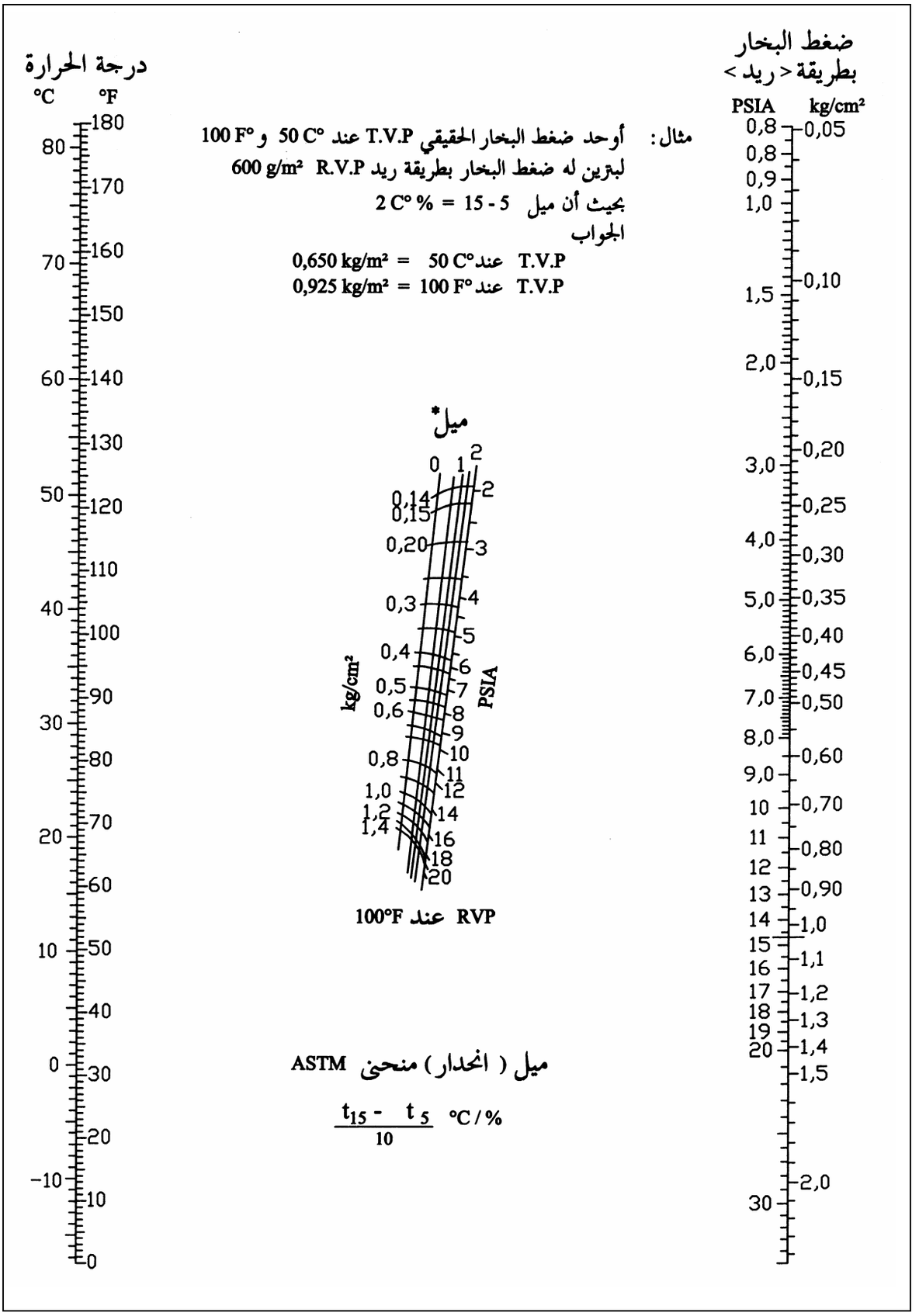
وسواء تعلق الأمر بخليط من الهيدروكربونات الصافية أو قطفات بترولية معقدة، وبما أن ضغط البخار خاصية جمعية فإن ضغط البخار الحقيقي لهذا الخليط أو القطفة يستنبط من قانون راؤولت Raoult's law باستخدام التركيز الجزيئي حسب الصيغة التالية:

$$(TVP)_m = \sum (TVP)_i \; X_i \qquad [17.3]$$

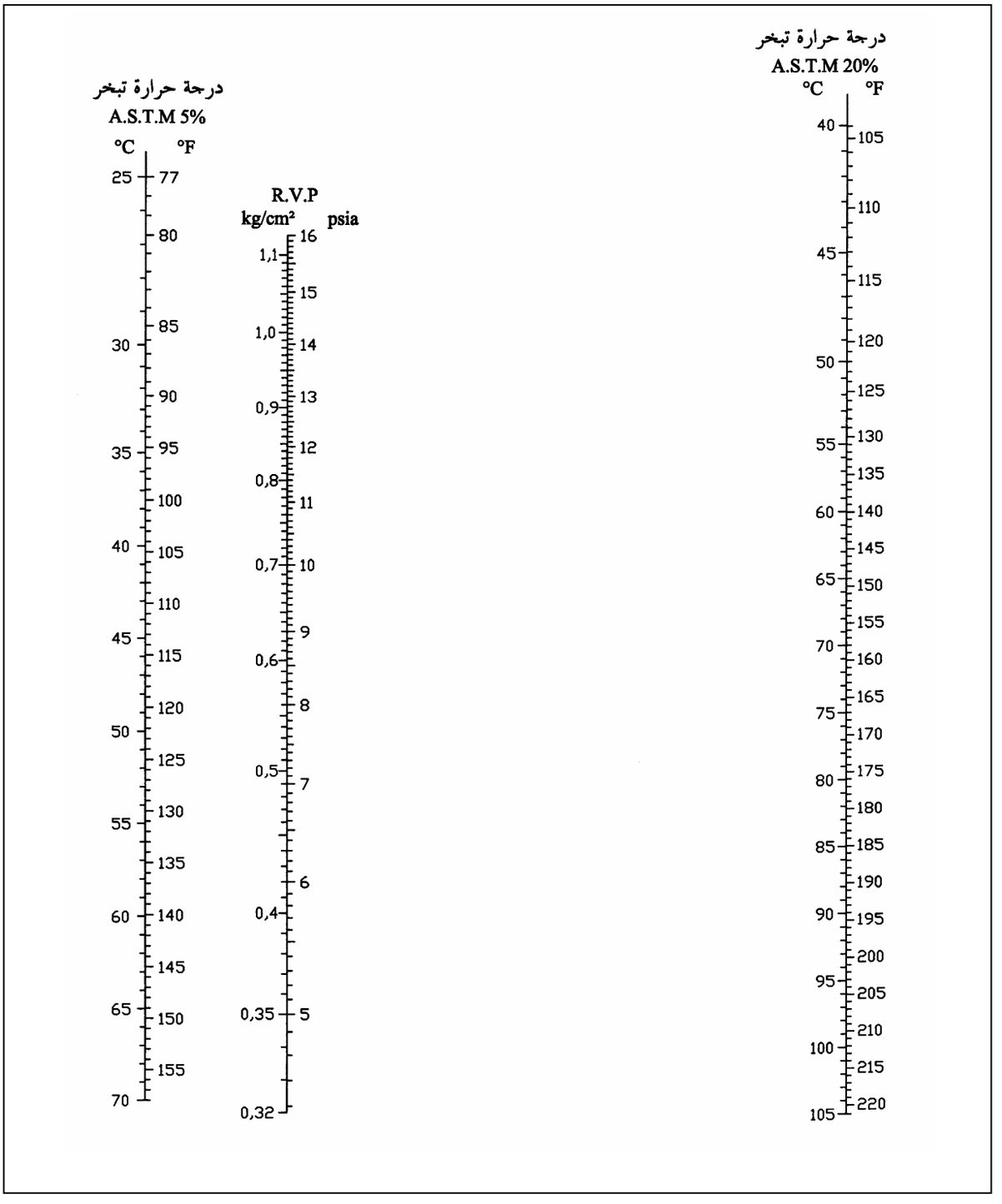
حيث: $(TVP)_m$ – ضغط البخار الحقيقي للخليط عند درجة حرارة t°؛

$(TVP)_i$ – ضغط البخار الحقيقي لمركب ما (i) في الخليط عند درجة حرارة t°؛

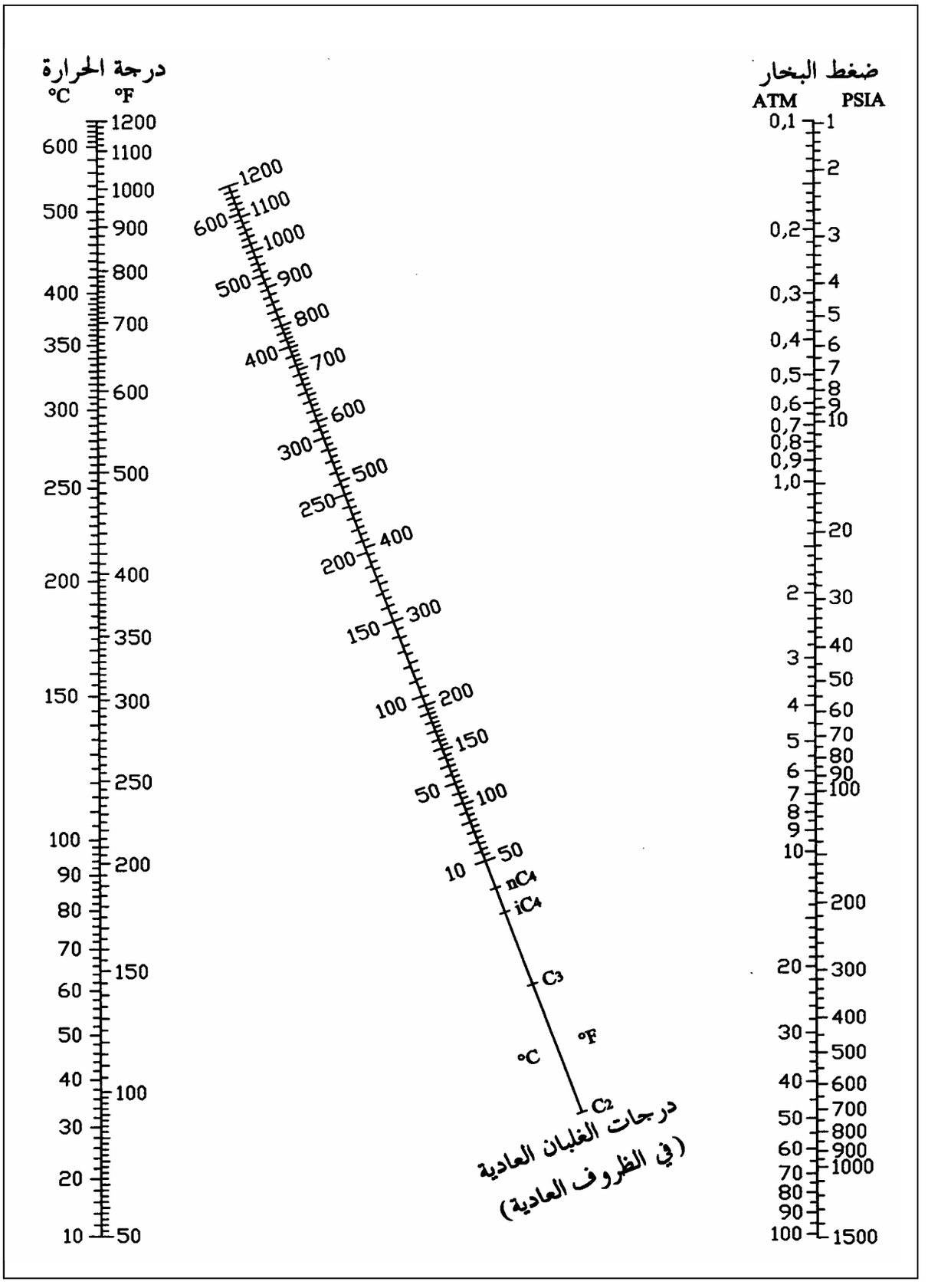
X_i – التركيز الجزيئي للمركب (i) في الخليط.



الشكل 4.3 العلاقة بين ضغط البخار بطريقة ريد RVP وضغط البخار الحقيقي TVP.



الشكل 5.3 تقدير ضغط البخار بطريقة ريد بدءا من نقاط % 5 و % 20 للمنحنى A.S.T.M (20).



الشكل 6.3 ضغط البخار للهيدروكربونات (0.1 – 100 atm) (20).

4.2.3 إضافة البوتان للبنـزين (17)

هي طريقة يلجأ إليها عادة مهندسو مصافي التكرير وذلك من أجل السيطرة على الضغط البخـاري بالزيـادة أو النقصـان من كمية البوتان في البنزين الذي لا يتطابق ومواصفاته، ويكون ذلك إما بالاحتفاظ بكميـة معينـة مـن غـاز البوتـان في بـرج التثبيت وتسمى بعملية التثبيت أو بإضافة كمية معينة من البيوتان في البنزين مباشرة لضبط قيمة ضـغط البخـار RVP وفـق المواصفات العالمية.

لحل هذا المشكل نعتبر المخلوط التالي ثنائي العناصر:

– بنزين يتم تحديده بـالوزن النـوعي، الـوزن الجزيئـي ومنحنـى الـتقطير ASTM والضـغط البخـاري بطريقـة "ريـد". $(RVP)_{gqwoline}$ عند 100°C.

– قطفة البوتان C_4 محددة بتركيبها، الوزن النوعي، الوزن الجزيئي وضغط البخار الحقيقي $(TVP)_4$ عند 100 °C.

لنطبق قانون راؤولت السابق الذكر وهو $(TVP)_m = \sum (TVP)_i \ X_i$ تصبح المعادلة كالتالي:

$$(RVP)_m = \frac{\left(\frac{100\ sp\,gr}{M\,W}\ TVP\right)_{gazol} + \left(\frac{X\,sp\,gr}{M\,W}\ TVP\right)_4}{\left(\frac{100\ sp\,gr}{M\,W}\right)_{gazol} + \left(\frac{X\,sp\,gr}{M\,W}\right)_4} \qquad [18.3]$$

حيث: $(RVP)_m$ – ضغط البخار الحقيقي للخليط؛

X % – الجزء الحجمي للبوتان الذي يضاف إلى 100 حجم بنزين المعتبر كقاعدة.

الجدول 1.3 خصائص خليط البوتان

المركب	%الحجم V	الكثافة d	الوزن W V x d	عدد المول n_i W : M	*RVP100 V x (atm) RVP	n_i x RVP	الوزن الجزيئي M
إيزو بوتان	60	0.563	33.78	0.582	4.92	2.86	58
ع بوتان	40	0.584	23.36	0.402	3.5	1.41	58
المجموع	100	0.571	57.14	0.984	4.35	4.27	58

*R.V.P.100 أي ضغط البخار بطريقة "ريد" مأخوذ عند درجة 100 °F وتساوي 37.8 °C.

مثال: ليكون بنزين كثافته 0.740 و متوسط المعدل لنقطة الغليان t_{mav} = 115 °C ، ضغط البخـار بطريقـة "ريـد" RVP يساوي 350 g/cm^3 . المطلوب رفـع هـذه القيمـة إلى 700 g/m بإضـافة خلـيط متكـون مـن 60 % حجمـا مـن إيزوبوتـان (isobutane) و 40 % بوتان عادي (n butane). السؤال ما هو الحجم أو النسبة من خلـيط C_4 الـذي يجـب أن يضـاف إلى البنزين لضبط ضغطه البخاري ؟

الحل: لنبدأ بحساب العناصر الضرورية لتطبيق قفانون راؤولت ويعني هذا أننا نحسب عدد الجزيئات لكل عنصر:

• بالنسبة للبنزين: لدينا $d = 0.740$ و $t_{mav} = 115\ °C$ إذن يؤخذ الوزن الجزيئي من مخطط عامل التمييز K_{uop} الشكل 1.2 أي $M = 110$.

$RVP = 350$ atm والميلان $S = 1.6$ عن طريق الشكل 3.3 نجد ضغط البخار الحقيقي $TVP_{gasoline} = 370\ g/cm^2$.

• بالنسبة لخليط البنزين مع البوتان: $RVP = 700$ atm والميلان $S = 2.0$ عن طريق الشكل 3.3 نجد ضغط البخار الحقيقي $RVP = 770\ g/cm^2$.

• بالنسبة لخليط البوتان:

ملاحظة: مجموع الأضغطة البخارية الحقيقية تساوي الضغط البخاري الحقيقي المساوي لـ 4.35 atm يوافق 4 500 g/cm^2 عند 100 °F.

نطبق المعادلة السابقة حسب قانون راوولت .

$$770 = \frac{\left(\frac{100 \times 0.74}{110}\right) 370 + \left(\frac{x \times 0.571}{58}\right) 4\,500}{\left(\frac{100 \times 0.74}{110}\right) + \left(\frac{x \times 0.571}{58}\right)}$$

نجد: $x = 7.3\ \%$.

ملاحظة: فإذا كان تركيب خليط البوتان غير معروف فإننا نفترض أن القطفة مركبة من بوتان عادي C_4، لذا نعتبر خصائص البوتان العادي قريبة من خصائص بقية البوتانات أي :

الضغط البخاري لقطفة البوتان عند (100 °F) كالتالي $(TVP)_4 = 4\,000\ g/cm^2 = 52$ psi

الوزن النوعي $sp\ gr = 0.58$.

الوزن الجزيئي $MW = 58$.

حيث
$$\frac{sp\ gr}{MW} = \frac{0.58}{58} = \frac{1}{100}$$

انطلاقا من هذا، الصيغة السابقة تأخذ الشكل التالي:

$$X = 10000 \left(\frac{sp\,gr}{MW}\right)_{gazol} \frac{(TVP)_m - (TVP)_{gazol}}{(TVP)_4 - (TVP)_4} \qquad [19.3]$$

وإذا طبقنا هذه الصيغة على المثال السبق يصبح $x = 8.3\ \%$ بدل 7.3 %.

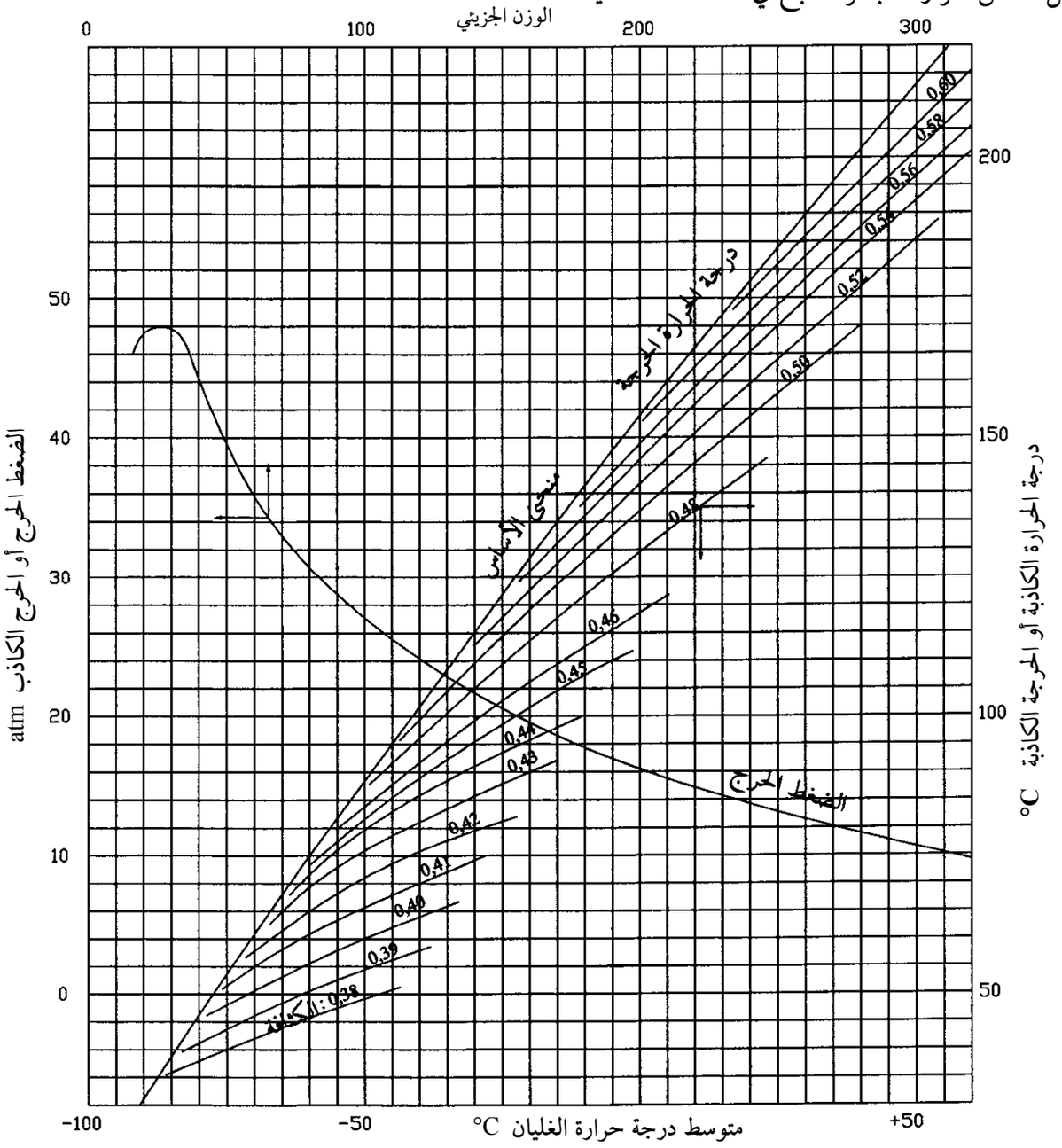
ملاحظة: إضافة البوتان إلى البنزين الأساسي يغير وبشكل ملموس عددا لابأس به من مواصفات البنزين مثل الكثافة، الرقم الأكتاني ...الخ

3.3 الخواص الحرجة للهيدروكربونات

من المعلوم أن ضغط البخار للمحاليل والمخالط خلافا للهيدروكربونات الفردية الصافية لا يتعلق فقط بدرجة الحرارة ولكن أيضا بالتركيب الجزيئي للطورين السائل والبخاري. وفي مجال الضغوط العالية وخاصة في عملية التكسير الحراري أو الهدرجة، فان الغازات الحقيقية لا تخضع لقوانين راؤولت-دالتون. وفي هذه الحالات فان الضغوط المحصلة عليها عن طريق الحسابات أو المخططات يجب أن تكون خاضعة لتصحيحات مدققة بمساعدة بعض الخواص كالنقاط الحرجة، ومعامل

الانضغاطية Compressibility factor ومدلولات التطاير Fugacity.

وقد سبق أن بينا في مخطط (Cox chart) أن شبكة منحنيات ضغوط البخار للهيدروكربونات البرافينية تنتهي عند نقطة تسمى بالنقطة الحرجة والتي تتمثل في عاملين أساسيين هما درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج، والتي بدءا منها لا يمكن ملاحظة تغيير أي من الطورين إلى طور أخر، أي من سائل إلى غاز والعكس بالعكس وهذا يعني أنه عند هذه النقطة بالذات هناك تطابق كامل للخواص الفيزيائية لكل من الطور السائل والطور البخاري كالكثافة ودليل الانكسار وغيرهما وبشكل خاص حرارة التبخر تصبح في هذه الحالة لا قيمة لها.



الشكل 7.3 الضغط الحرج للهيدروكربونات البرافينية ودرجة الحرارة الحرجة (أو الحرجة الكاذبة) للهيدروكربونات والقطفات الخفيفة (17).

Maxwell أوضح في أشكال متعددة كيف تتوزع النقاط الحرجة (درجة الحرارة الحرجة، الضغط الحرج) بشكل منتظم لكل العائلات الهيدروكربونية. الشكل 7.3 (17) يبين طريقة إيجاد الخواص الحرجة أو شبه الحرجة للهيدروكربونات البرافينية والقطفات الخفيفة.

توجد أيضا جداول للإحداثيات الحرجة لبعض المواد في المراجع المتخصصة.

ومن ناحية أخرى وبالنسبة لحالة الغازات الحقيقية، فقد اقترح فان درفالز Van der Wals (22) (23) معادلة والتي تعد من أشهر معادلات الحالة النظرية مبنية على فرضيات خاصة بالسلوك الجزئي للغازات وتنطبق بدقة في مجالي البخار و السائل وعند حدود النقطة الحرجة وأعلاها وهي:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \qquad [20.3]$$

أو

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \qquad [21.3]$$

حيث: $\frac{a}{v^2}$ – تصحيح الضغط الداخلي الناتج عن طريق قوى الجذب الموجودة بين جزيئات الغاز؛

b – تصحيح الحجم غير المضغوط.

R – الثابت العام للغازات.

T – درجة الحرارة في (°K).

v – حجم الجزيء أي (V/n) و n عدد المولات بالغاز؛ (المول. الجزيء الغرامي mole).

يستنتج من المعادلة [21.3] أنه عند درجة حرارة مختزلة أو ضغط عال فإن كل الغازات تتحول إلى سائل غير أنه لكل غاز من هذه الغازات درجة حرارة معينة يتوقف عندها الارتفاع في الضغط وبالتالي لا يكفي لتحويل هذه الغازات إلى سائل. درجة الحرارة هذه تسمى درجة الحرارة الحرجة T_c ويسمى الضغط المناسب لهذه الدرجة بالضغط الحرج P_c وكذلك بالنسبة للحجم فيطلق عليه بالحجم الحرج V_c.

ولحل هذه المعادلة المشكلة من خمسة (5) بارامترات (الإحداثيات الحرجة T_c، P_c، v_c والعاملان a و b) يجب تحديد قيمتين من هذه البارامترات وهما عادة درجة الحرارة الحرج T_c و الضغط الحرج P_c. أما العاملان (a وb) والحجم الحرج v_c فإن قيمهم تحسب. ولهذا فقد تبين أن الإحداثيات الحرجة الخاصة بدرجة الحرارة والضغط T_c، P_c تتوافق فقط والمعطيات التجريبية، أما الحجم فقيمته تكون عادة مبالغا فيها.

أما العاملان (a و b) فقد تم حسابهما كالتالي:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \qquad [22.3]$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$$

حيث:

$$\Omega_a = \frac{27}{64} \text{ و } \Omega_b = \frac{1}{8}$$

إذن $a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$ $b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}$ $R = \frac{8\, P_c v_c}{3\, T_c}$ [23.3]

وانطلاقا مما قيل فإنه عندما يكون كل من درجة الحرارة T والضغط P والحجم V في معادلة فاندرفالز أجزاء من لإحداثيات الحرجة فإننا نحصل على ما يسمى بنظام الإحداثيات المختزلة المبينة أدناه:

للإشارة كلمة ًمختزل » تعني أن أي إحداثي (T و P و v) هو عبارة عن نسبة من القيمة الحرجة لهذا الإحداثي.

أ – درجة الحرارة المختزلة $T_r = \frac{T}{T_c}$ [24.3]

ب– الضغط المختزل $P_r = \frac{P}{P_c}$ [25.3]

ج– الحجم المختزل $V_r = \frac{V}{V_c}$ [26.3]

حيث: T – درجة الحرارة المطلقة؛ T_r- درجة الحرارة المختزلة ؛ T_c- درجة الحرارة الحرجة.

P – الضغط المستعمل في المنظومة؛ P_r - الضغط المختزل؛ P_c - الضغط الحرج.

V- الحجم المستعمل في المنظومة؛ V_r- الحجم المختزل؛ V_c- الحجم الحرج.

ولذلك وبعد إعطاء الثوابت a ، b ، R بقيمها المذكورة أنفا تصبح معادلة فان درفالز بالصيغة التالية:

$$\left(P_r + \frac{3}{v_r^2}\right)\left(3\, v_r - 1\right) = 8\, T_r \qquad [27.3]$$

يستنتج من هذا أنه عندما يكون كل من درجة الحرارة المختزلة والضغط المختزل متطابقين لغازين متشابهين فإن قيمة حجميهما تكون أيضا متطابقة أي $v_r = f\left(T_r, P_r\right)$.

لذلك فإن الحالة التي يوجد فيها مادتان نقيتان متشابهتين ولهما قيم متطابقة في درجة الحرارة المختزلة T_r والضغط المختزل P_r والحجم المختزل V_r تسمى هذه الحالة ًبقاعدة الحالات المتناظرة (24).

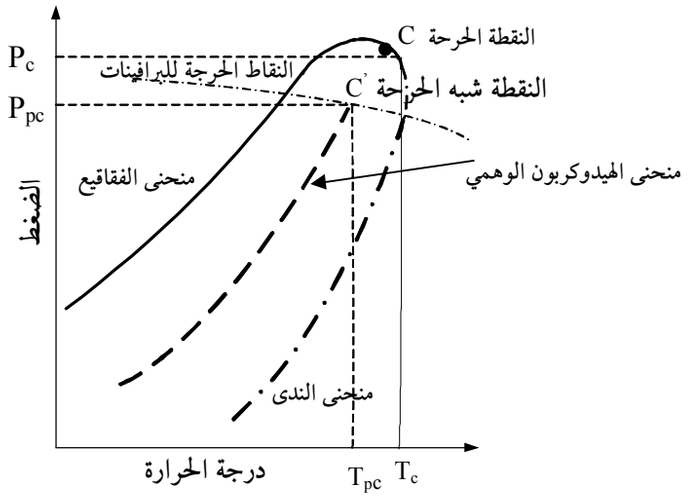
ملاحظة: للمزيد من الشرح حول هذا الموضوع يرجى الرجوع إلى المراجع الخاصة بالديناميكا الحرارية Thermodynamics .

1.3.3 القطفات البترولية

إن دراسة حالة اتزان سائل– بخار لقطفة بترولية، توضح لنا بأن هذه الأخيرة مثل الهيدروكربونات النقية لها أيضا نقطة حرجة C والتي تعبر عن عدم تغير الطور. هذه النقطة تمثل في الواقع التقاء منحنى الفقاقيع مع منحنى الندى، وتقع عادة في مكان أعلى من النقاط الحرجة للهيدروكربونات البرافينية، مثل ما هو مبين في مخطط Cox. الشكل 8.3 بين أيضا الإحداثيات الحرجة القطفات البترولية وهي: درجة الحرارة الحرجة T_c والضغط الحرج P_c.

وبنفس الطريقة التي استعملت سابقا وهي أننا نعتبر أن القطفات البترولية هيدروكربونات نقية تتمتع بنفس الخواص التي

تتمتع بها هذه الأخيرة. لذا فإننا نرى أن منحنى ضغط البخار يتوسط منحنى الفقاقيع ومنحنى الندى كما هو مبين في الشكل 8.3، ولا يتعدى النقاط الحرجة الهيدروكربونات البرافينية بل يقف عندها في نقطة حرجة أخرى C تسمى بالنقطة الحرجة الكاذبة أو (شبه الحرجة Pseudo-critical point) للقطفة البترولية كما هو مبين في الرسم. وبدءا من هذه النقطة، نعين ما يسمى بإحداثيات حرجة صورية جديدة تعرف بالإحداثيات الحرجة الكاذبة أو شبه الحرجة وهي على التوالي: درجة الحرارة الكاذبة T_{pc}، الضغط الكاذب P_{pc}.



الشكل 8.3 النقاط الحرجة وشبه الحرجة لخليط .

لتحديد هذه الإحداثيات الكاذبة بالنسبة لمخلوط مكون من عدد محدد من مركبات اقترح W. B. Kay التجميع البسيط التالي (25):

إذا كان الطور في حالة سائل

$$P_{pc(m)} = \sum P_{ci} x'_i \qquad [28.3]$$

$$T_{pc(m)} = \sum T_{ci} x'_i$$

حيث: x'_i – الكسر الجزيئي لمركب (i) في الطور السائل.

P_{ci} – الضغط الحرج لمركب (i) في الطور السائل.

T_{ci} – درجة الحرارة الحرجة (i) في الطور السائل.

أما في حالة الطور الغازي فيكون التجميع كالآتي:

$$P_{pc(m)} = \sum P_{ci} y'_i \qquad [29.3]$$

$$T_{pc(m)} = \sum T_{ci} y'_i$$

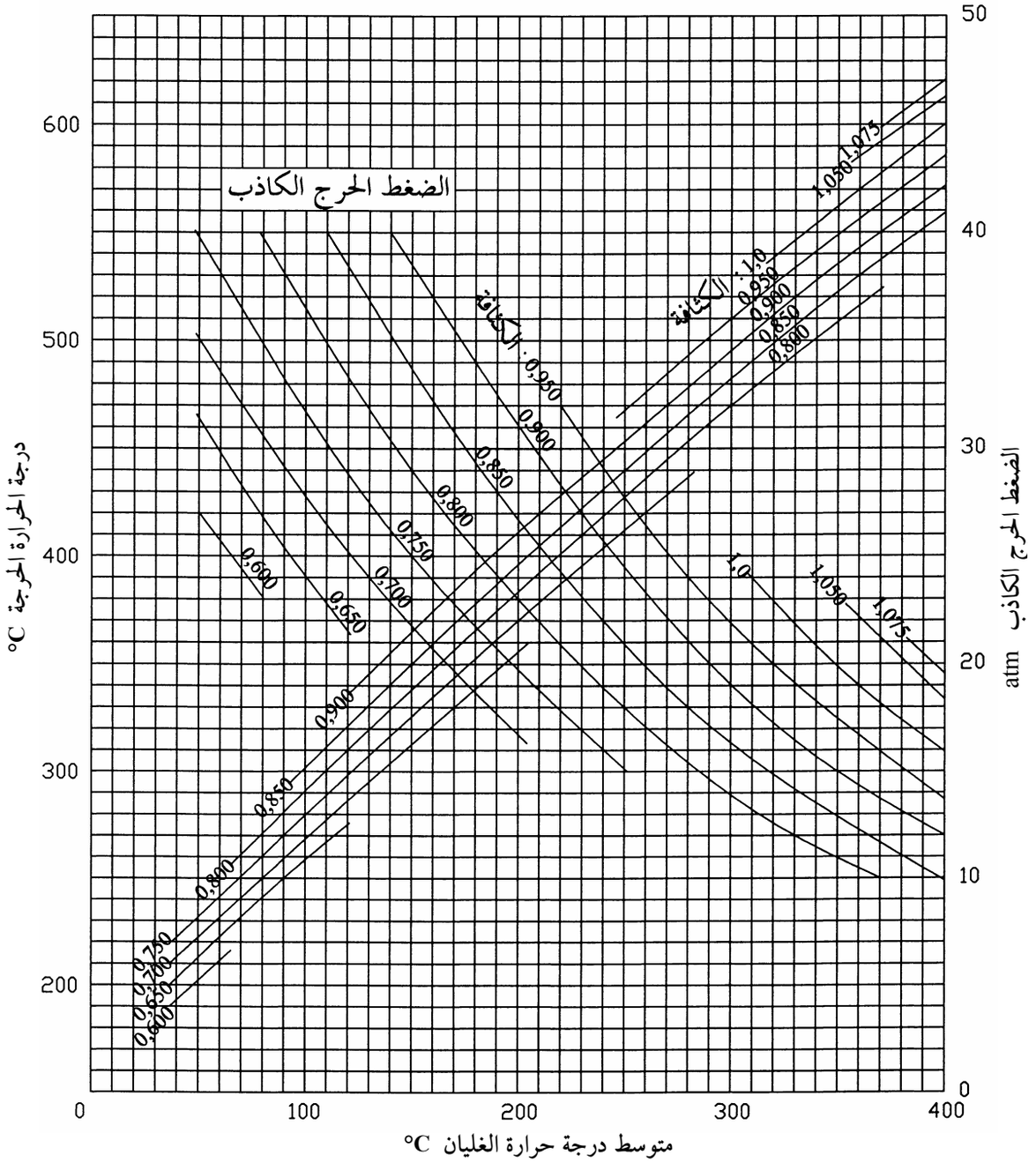
حيث: y'_i – الكسر الجزيئي لمركب (i) في الطور الغازي.

P_{ci} – الضغط الحرج لمركب (i) في الطور الغازي في (atm).

T_{ci} – درجة الحرارة الحرجة (i) في الطور الغازي في (°K) .

أما بالنسبة لقطفة بترولية معقدة فإننا نستعمل الأشكال 9.3، 10.3 المقترحة من طرف Hougen، Watson، Smith (26) (27) والتي تعتمد على عوامل كثيرة من بينها درجة الغليان المتوسطة، الكثافة وعامل التمييز K_{UOP}، والتي تسمح بتعيين

النقاط الحرجة الحقيقية للقطفات البترولية.



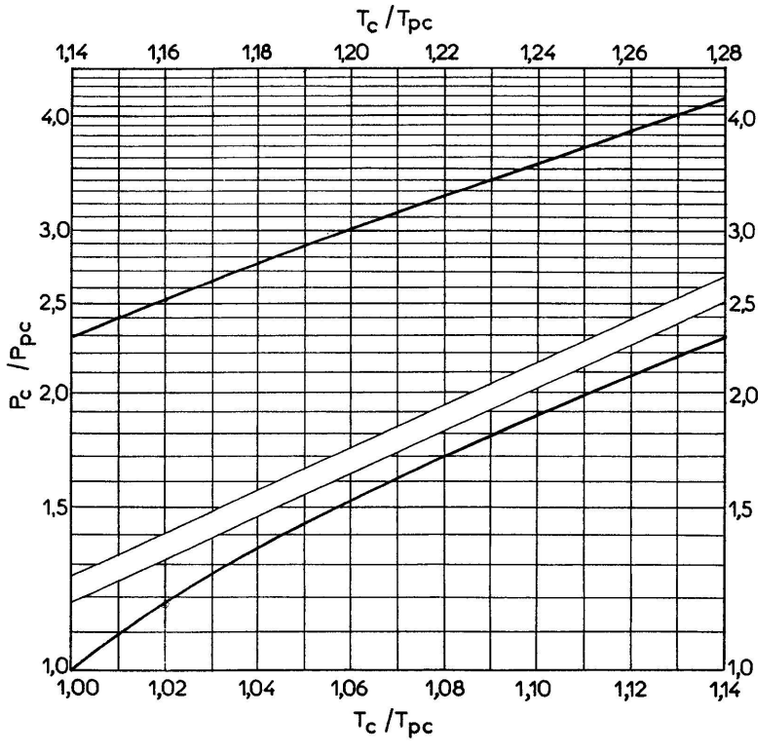
الشكل 9.3 درجة الحرارة الحرجة أو الحرجة الكاذبة للقطفات البترولية (17).

ملاحظة : اختيار متوسط درجات حرارة الغليان يكون كالتالي:

درجة الحرارة الحرجة الحقيقية: المعدل الوزني لنقطة

درجة الحرارة الحرجة الكاذبة: المعدل الوزني لنقطة

الضغط الحرج الكاذب: متوسط معدل درجة



الشكل 10.3 الضغط الحرج الحقيقي للقطفات البترولية المحددة

بـ P_c/P_{pc} وفق T_c/T_{pc} (Smith, Watson, Hougen) (17).

مثال: زيت الوقود له كثافة 0.850 ودرجة ميلان منحنى التقطير الفجائي ASTM يساوي % 1.5 °C والمعدل الحجمي لنقطة الغليان 280 °C. السؤال ما هي الإحداثيات الحرجة والكاذبة (شبه الحرجة) ؟

الحل: نبدأ بتحديد مختلف درجات حرارة الغليان بمساعدة مخطط تحديد متوسطات حرارة الغليان أنظر المخططين رقم 1.3و 2.3 ووفقا لدرجة الميلان % 1.5 °C ، نقرأ:

المعدل الوزني لنقطة الغليان t_w = 281°C.

المعدل الجزيئي لنقطة الغليان t_m = 268 °C.

متوسط معدل نقطة الغليان t_{mav}= 274 °C.

من جهة أخرى يكون اختيار الإحداثيات الحرجة وشبه الحرجة وفق معدلات درجات الحرارة كالتالي:

درجة الحرارة الحرجة كدالة للمعدل الوزني لنقطة الغليان $t_c = f(t_p)$.

درجة الحرارة شبه الحرجة كدالة للمعدل الجزيئي لنقطة الغليان $t_{pc} = f(t_m)$.

الضغط شبه الحرج كدالة لمتوسط معدل نقطة الغليان $P_{pc} = f(t_{max})$.

إذن حسب هذه المعطيات وعن طريق الشكل 9.3 يمكن إيجاد الحالات التالية إذا عرفنا أن الكثافة تساوي 0.850 بحيث إذا كان:
المعدل الوزني لدرجة حرارة الغليان t_w = 281 °C تكون درجة الحرارة الحرجة t_c = 468 °C.

المعدل الجزيئي لدرجة حرارة الغليان t_m = 268 °C تكون درجة الحرارة شبه الحرجة t_{pc} = 455 °C.

متوسط معدل درجة حرارة الغليان t_{mav} = 274 °C يكون الضغط شبه الحرج P_{pc} = 18.7 atm.

أما بالنسبة للضغط الحرج الحقيقي فيمكن إيجاده عن طريق استخدام المخطط 10.3 ولكن بعد حساب العلاقة التالية:

$$\frac{T_c}{T_{pc}} = \frac{468 + 273}{455 + 273} = \frac{741}{728} = 1.018$$

ومن ثم عن طريق الشكل 10.3 نستخرج العلاقة

$$\frac{P_c}{P_{pc}} = 1.17$$

وبذلك يكون الضغط الحرج الحقيقي لزيت الوقود يساوي $P_c = 18.7 \times 1.17 = 21.8$ atm.

انطلاقا من هذا فإن الضغط شبه الحرج لزيت الوقود سيكون فوق منحنى النقاط الحرجة للبرافينات النقية بقليل وذلك لأن معامل المميزة يساوي 11.85.

ومن ناحية أخرى يمكن حساب الإحداثيات الحرجة t_c، p_c للقطفات البترولية حسب الصيغ التجريبية التالية (28):

$$t_c = 1.05\, t_{mav} + 160 \qquad [30.3]$$

حيث : -t_{mav}- متوسط معدل درجة حرارة الغليان للهدروكربون أو القطفة البترولية في (°C).

t_c– درجة الحرارة الحرجة للقطفة البترولية في (°C).

أما الضغط الحرج فإنه يمكن إيجاده بالصيغة التالية

$$P_c = C\frac{T_c}{M} \qquad [31.3]$$

حيث : M – الوزن الجزيئي للقطفة البترولية

C – ثابتة بالنسبة للبرافينات تساوي 5 – 5.3؛ للنفتينيات 6؛ للعطريات 6.5 –7 وللمنتجات النفطية 5.5.

4.3 مدلولات التطاير Fugacity

كما هو معلوم من خلال معادلتي رؤول ودالتون، فإن تركيز كل مركب في الطورين البخاري والسائل عند الاتزان مرتبط بالعلاقة:

$$P_i\, x'_i = \pi\, y'_i \qquad [32.3]$$

حيث: P_i – ضغط البخار المشبع للمركب (i)، في (atm)؛

x'_i – الكسر الجزيئي للمركب (i) في الطور السائل مول % ؛

π – الضغط الكلي للمنظومة، في (atm)؛

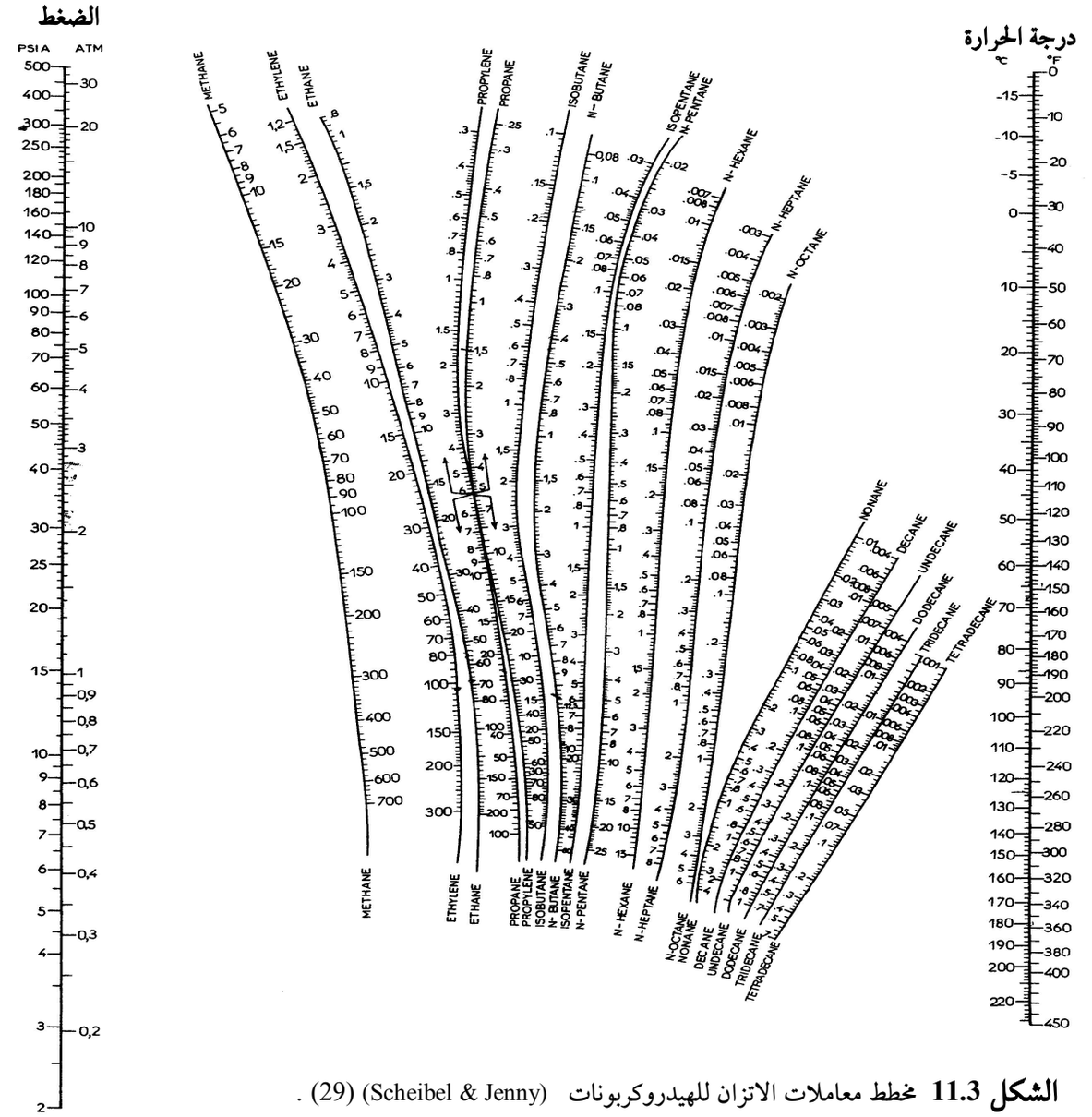
y'_i – الكسر الجزيئي للمركب (i) في الطور البخاري مول % .

من هذه العلاقة نجد التالي:

$$\frac{y'_i}{x'_i} = \frac{P_i}{\pi} = K \qquad [33.3]$$

حيث: K – ثابت الاتزان بين طوري البخاري والسائل،

انطلاقا من هذه العلاقة فإن قيم K في المنظومة المثالية يساوي نسبة ضغط الأبخرة المشبعة للمركب المعني على ضغط المنظومة ويبين توزيع المركب المعني بين طوري السائل والبخاري. ويمكن إيجاد K باستعمال مخطط شيبل و جاني Scheibel & Jenny الشكل 11.3 (29).



الشكل 11.3 مخطط معاملات الاتزان للهيدروكربونات (Scheibel & Jenny) (29) .

وهذا يعني أنه عند حالة الاتزان تكون نسبة تركيز المركب بين طوري البخاري والسائل ثابتة عند درجة حرارة وضغط معينين. هذه العلاقات المذكورة تصلح فقط للمحاليل والغازات المثالية، أما في حالة المنظومة الحقيقية أي لامثالية فإن المعادلة [32.3] لا تعطي القيم المرجوة لثابت الاتزان K. لذلك توجد طريقتان لإيجاد K إحداهما تعتمد على القيام بتجارب عديدة لعدد هام من المخالط لإيجاد هذا الثابت. والثانية، نظريا وتعتمد على ما يسمى بمدلولات التطاير (f) Fugacity.

حيث المعادلة [32.3] تأخذ الصيغة الجديدة.

$$f_i^l P_i x_i' = f_i^v \pi y_i' \qquad [34.3]$$

حيث: f_i^l – تطاير المركب (i) في الطور السائل النقي؛

f_i^v – تطاير المركب (i) في الطور البخاري النقي.

ومن هذا المنطلق نجد أن ثابت الاتزان K يساوي

$$K = \frac{f_i^l P_i}{f_i^v \pi} \qquad [35.3]$$

ومن ناحية أخرى: حالة الاتزان بين طوري البخاري والسائل يمكن تحديدها بالتساوي بين مدلول التطاير لكل مركب في الطورين.

حيث:

$$f_i^l = f_i^v \qquad [36.3]$$

أي

$$f_i^l = \phi_i^l x_i' P_i \qquad [37.3]$$

$$f_i^v = \varphi_i^v y_i' \pi$$

أين φ_i- معامل التنشيط للمركب في الطورين البخاري والسائل حيث يمكن استبدال المعادلة [31.3] عن طريق ثابت الاتزان لتصبح كالتالي:

$$K_i = \frac{y_i^l}{x_i^l} = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} \qquad [38.3]$$

من جانب آخر علاقة التطاير للضغط تسمى معامل التطايرة وتساوي :

$$f^v = \gamma \ P \qquad [39.3]$$

حيث أن γ – يسمى معامل التطاير إذ يحقق قاعدة الحالات المتناظرة ويعتمد أساسا على الإحداثيات المختزلة أي درجة الحرارة المختزلة والضغط المختزل حيث تم رسم الشكل 12.3 تبعا (T_r - P_r) (30).

عندئذ معامل مدلولات التطاير يكون كالتالي:

$$\gamma = \frac{f^v}{p} \qquad [40.3]$$

مثال1: أوجد مدلولات التطايرة لقطفة بنزين (الوزن الجزيئي M = 100) عند درجة الحرارة t = 350 °C والضغط في المنظومة $\pi = 40 atm$.

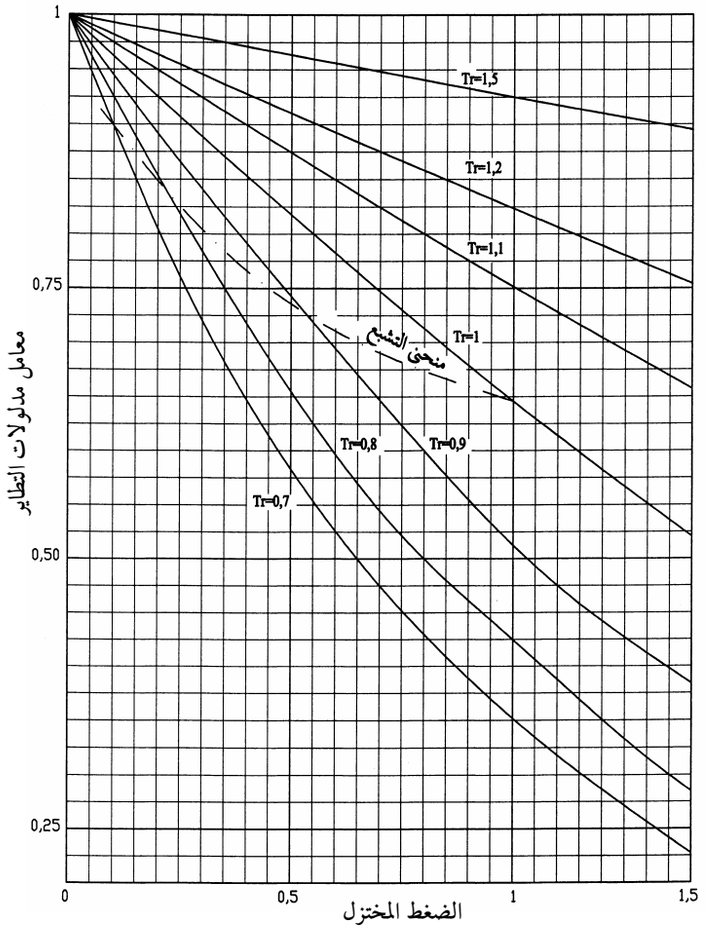
الإحداثيات الحرجة لهذه القطفة هي كالتالي: $P_c = 35$ atm ؛ $t_c =$ 315 °C.

الحل: نبدأ بإيجاد الإحداثيات المختزلة:

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{350+273}{315+273} = 1.06$$

$$P_r = \frac{\pi}{P_c} = \frac{40}{35} = 1.14$$

وحسب الشكل 12.3 وفقا للإحداثيات المختزلة نجد معامل التطايرة حسب المعادلة [40.3] يساوي $\gamma = 0.68$.
إذن مدلول التطايرة تساوي $f = \gamma\pi = 0.68 \cdot 40 = 27.2$ atm.



الشكل 12.3 معامل مدلولات التطايرالعام للهيدروكربونات (30).

مثال 2: أحسب ثابت الإتزان K للهكسان العادي عند 180 °C و 8 atm.

الإحداثيات الحرجة $t_c = 234.7$ °C، $P_c = 29.9$ atm. ضغط الأبخرة المشبعة $P = 12.77$ atm.

الحل: نحدد مدلول تطايرة أبخرة الهكسان $f_h^v\pi$ عند 180 °C و 8 atm.

ثم نحسب أولا الإحداثيات المختزلة؛

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{180 + 273}{234.7+273} = 0.89$$

$$P_r = \frac{\pi}{P_c} = \frac{8}{29.9} = 0.27$$

وعن طريق الشكل 12.3 ووفق المعطيات $T_r = 0.89$ و $P_r = 0.27$ نجد معامل التطايرة $\gamma = 0.86$ ؛ ومن هنا:

$$f_h^v \pi = \gamma\pi = 0.86 \times 8 = 6.88 \quad atm$$

نحدد تطايرة الهكسان العادي السائل عند 180 °C و ضغط الأبخرة المشبعة P = 12.77 atm.

لنحسب الضغط المختزل:

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{12.77}{29.9} = 0.427 \approx 0.43$$

وعن طريق الشكل 12.3 ووفق المعطيات $T_r = 0.89$ و $P_r = 0.43$ نجد معامل التطاير $\gamma = 0.78$.

إذن مدلول التطايرة للهكسان السائل عند درجة الحرارة $t = 180$ °C وضغط أبخرته المشبعة P = 12.77 atm، يساوي مدلول تطايرة أبخرته عند نفس الظروف، أي $f_h^l P = 0.78 \times 12.77 = 10.68$ atm .

من هنا نحسب ثابت الإتزان K للهكسان العادي كالتالي:

$$K = \frac{f_h^l P}{f_h^v \pi} = \frac{10.68}{6.88} = 1.55$$

5.3 معامل الانضغاطية Compressibility factor "Z "

نعلم مسبقاً أن سلوك الغاز المثالي يتبع القانون العام المعروف بقانون بويل- ماريوت Boyle-Maryotte الذي يعطي العلاقة بين الحجم، الضغط ودرجة الحرارة P,V,T للغازات المثالية حسب الصيغة التالية:

$$PV = nRT \qquad [41.3]$$

حيث : P - ضغط الغاز، V - حجم الغاز، n - عدد مولات الغاز، R - الثابت العام للغازات المثالية وقيمته حسب الوحدات المستعملة، T - درجة الحرارة. هذه العلاقة تطبق بدقة على الغازات المثالية والأبخرة إلى ضغط يساوي 3 atm أي أن سلوكها يقترب من سلوك الغاز المثالي. ولكن عند الضغوط العالية أكثر من 3atm ودرجة الحرارة المنخفضة، فان هذا السلوك ينحرف بشدة عن معادلة الحالة للغاز المثالي، وهنا يصبح الكلام عن ما يسمى بالغاز الحقيقي Real gas.

وفي هذه الحالة تطبق قوانين الغازات اللامثالية مثل قانون فان در فالز السالف الذكر أو إدخال عوامل تصحيحية مثل عامل الانضغاطية "Z" والذي يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$PV = znRT \qquad [42.3]$$

أي

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

من خلال هذه المعادلة نلاحظ أنه إذا كان $\mu \neq 1$ فهذا يعني أن هناك انحرافا عن سلوك الغاز المثالي وأن μ هو مقياس لانحراف العلاقة الحقيقية عن معادلة الحالة للغاز المثالي.

وحسب قاعدة الحالات المتناظرة فإن معامل الانضغاطية"Z" هو تقريبا نفس المعامل لكل الغازات بشرط أن يكون كل من الضغط ودرجة الحرارة محسوبين وفق الظروف الحرجة هما نفس الضغط ودرجة الحرارة.

لذلك، لإيجاد قيمة هذا المعامل تستخدم الإحداثيات المختزلة التالية:

- درجة الحرارة $$T_r = \frac{T}{T_c} \qquad [43.3]$$

- الضغط المختزل $$P_r = \frac{P}{P_c}$$

والحقيقة أن معامل الانضغاطية يعتمد بالأساس على طبيعة المادة، درجة الحرارة والضغط. ويمكن إيجاده عن طريق التجربة أو عن طريق خرائط الانضغاطية العامة.

لذا عن طريق المخطط البياني العام لمعامل الانضغاطية المبين في الشكل 13.3 (31) نقرأ قيمة معامل الانضغاطية وفق الإحداثيات المختزلة إذا كانت المادة المعالجة هي غاز صافي أو وفق الإحداثيات شبه المختزلة إذا كانت المادة المعالجة هي خليط من الهيدروكربونات الغازية.

أما لمخلوط غازي فإن معامل الانضغاطية يمكن إيجاده بمساعدة الصيغة التالية:

$$z_m = \frac{z_1 n_1 + z_2 n_2 + \cdots + z_n n_n}{n_1 + n_2 + \cdots + n_n} \qquad [44.3]$$

حيث: z_1، z_2، ... z_n - معامل الانضغاطية للمركبات المكونة للمخلوط؛

n_1، n_2، ... n_n - العدد الجزيئي لهذه المركبات.

مثال: أوجد الحجم النوعي لأبخرة الكحول الأثيلي (إيثانول) عند درجة جرارة 154.4 °C وضغط 6.8 atm، إذا كان للكحول الأتيلي الإحداثيات الحرجة التالية: $t_c = 243$ °C ، $P_c = 63.8$ atm.

الحل : عن طريق المعادلات السابقة نحسب الإحداثيات المختزلة t_r و P_r.

$$T_r = \frac{154.4 + 273}{243 + 273} = \frac{427}{516} = 0.82$$

$$P_r = \frac{6.8}{63.3} = 0.10$$

وعن طريق الشكل 13.3 نجد قيمة معامل الانضغاطية $z = 0{,}92$ ثم نحسب الحجم النوعي:

$$V = \frac{z\,RT}{P} = \frac{0.92 \text{ x } 82.07 \text{ x } 472}{6.8} = 4740 \ \ cm^3/mol$$

من جهة أخرى، عند حساب حجم أبخرة أو غازات مارة عبر مقطع من البرج في وحدة الزمن ($V\ m^3/s$)، تستعمل المعادلة التالية الواسعة الانتشار.

$$V = 22.4 \ \frac{t+273}{273} \ \frac{1}{P} \ \frac{1}{3600} \ \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (m^3/s) \qquad [45.3]$$

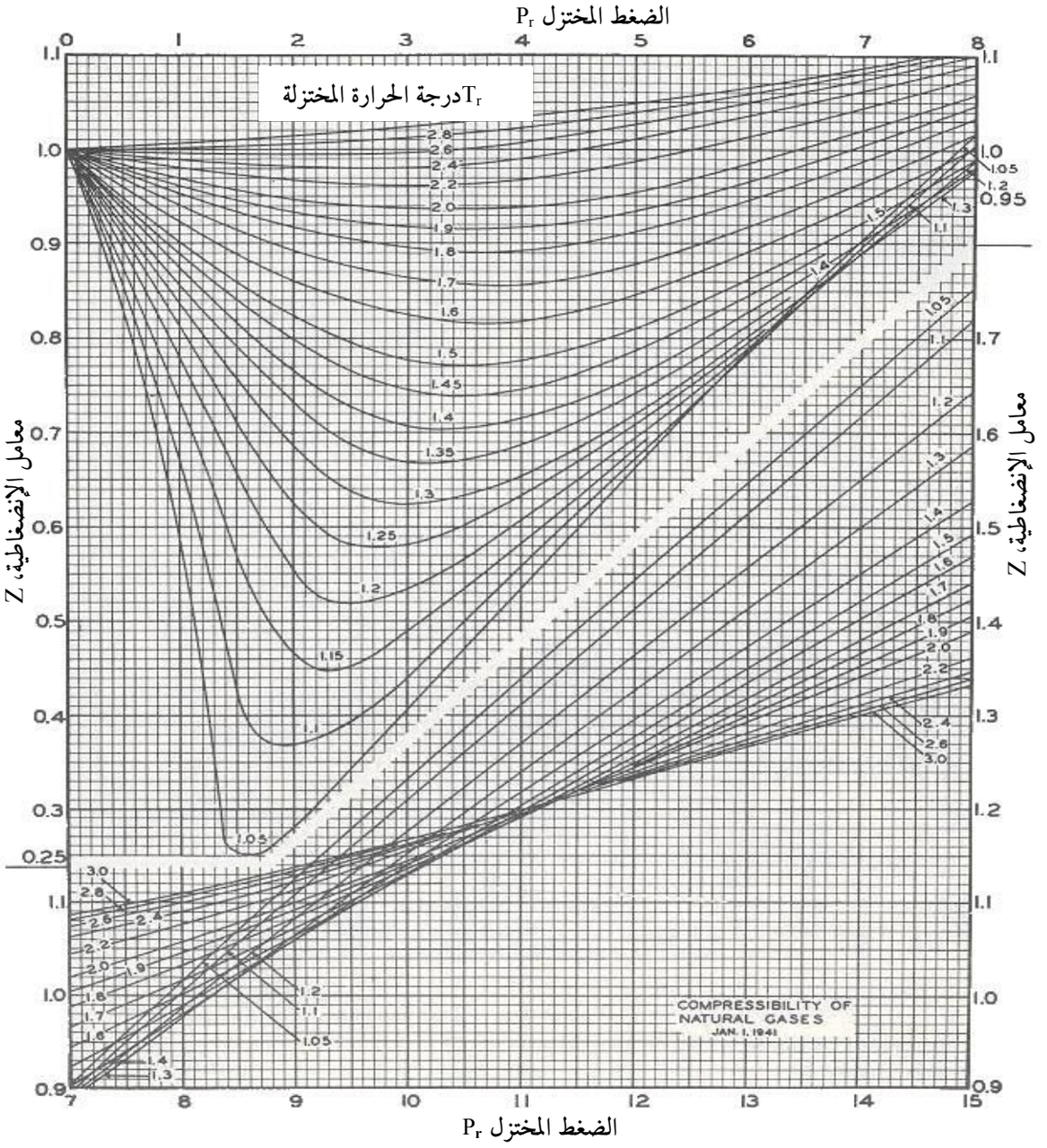
حيث : t – درجة الحرارة في المنظومة (°C)؛

G_i – كمية الأبخرة أو الغازات (kg/h).

M_i – الوزن الجزيئي للمركبات المكونة لهذه الأبخرة أو الغازات؛

إذا كانت هذه الأبخرة أو الغازات موجودة تحت ضغط أكثر من 4 atm فإنه يجب إضافة معامل الانضغاطية "Z" في المعادلة السابقة

$$V = 22.4 \ \frac{t+273}{273} \ \frac{1}{P} \ \frac{1}{3600} \ z \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (m^3/s) \qquad [46.3]$$



الشكل 13.3 المخطط العام لمعامل انضغاطية الغاز (31) .

6.3 الكثافة والوزن النوعي Density and Specific weight or gravity

يعتبر الوزن النوعي والكثافة من أهم الخواص المستخدمة عند دراسة تركيبة البترول والمنتجات البترولية، وهما من المقادير السهلة المنال في المختبرات عن طريق تجارب قياسية. كذلك تمتاز هاتان الخاصتان بأن لهما أهمية خاصة عند حساب وزن أو كتلة المنتجات بالقياس المباشر.

يطلق اصطلاح كثافة السائل أو الغاز Density على كمية المادة الموجودة في وحدة الحجم.

ولتعيين كثافة مادة ما يجب قسمة كتلة جسم (m) على حجمه (v) حسب المعادلة التالية:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad kg / m^3 \qquad [47.3]$$

ووحداتها تحدد من المعادلة نفسها:

في النظام الدولي للوحدات: (SI) متر،كيلوغرام، ثانية (MKS).

إذا أخذنا 1kg كوحدة للكتلة، $1m^3$ كوحدة للحجم، فإنه يعبر عن وحدة الكثافة kg/m^3 كما هو مبين فوق أما في النظام الفرنسي للوحدات : سنتيمتر،غرام، ثانية. – (CGS).

إذا أخذنا 1gr كوحدة للكتلة، $1cm^3$ كوحدة للحجم، فإنه يعبر عن وحدة الكثافة بـ g/cm^3 . يطلق اصطلاح الوزن النوعي " Specific weight " للسائل أو الغاز على وزن وحدة حجمه.

ولتعيين الوزن النوعي لمادة ما يجب قسمة وزن جسم ما G على حجمه V، ويرمز

$$\gamma = \frac{G}{V} \qquad [48.3]$$

G – وزن السائل أو الغاز في (gr) أو (kg)؛

V – حجم السائل أو الغاز في (cm^3) أو (m^3).

1.6.3 كثافة السوائل

غير أنه في الحالات التطبيقية يستخدم للمنتجات البترولية اصطلاح الكثافة النسبية d_4^{20} وهي نسبة الكثافة المختبرة إلى كثافة الماء النقي عند درجات الحرارة القياسية. ودرجات الحرارة القياسية المستعملة بالنسبة للماء 4 °C +، وبالنسبة للمنتجات البترولية 20 °C + .

إذن، الكثافة النسبية d_4^{20} هي نسبة وزن حجم للمادة المختبرة عند درجة الحرارة (t) إلى وزن نفس الحجم من الماء النقي عند درجات الحرارة القياسية. وتعرف أيضا بالكتلة الحجمية (Masse volumique).

وقد تم اختيار درجة الحرارة القياسية للماء (4 °C +) لأن كثافة الماء النقي عند هذه درجة الحرارة تساوي 1.000 تقريبا في فرنسا تقاس الكثافة عند درجة الحرارة 20 °C ويرمز لها بـ d_4^{20} .

$$\frac{\text{كثافة المادة المختبرة عند } 20°C}{\text{كثافة الماء النقي عند}} = d_4^{20} \qquad [49.3]$$

في البلاد الانجلوسكسونية تستعمل درجات الحرارة القياسية لكل من المادة المختبرة و الماء النقي 60 °F أي 15.56 °C ويعبر عنها أيضا بالوزن النوعي Specific gravity.

$$\frac{\text{كثافة المادة المختبرة عند } 60°F}{\text{كثافة الماء النقي عند } 60°F} = \text{Sp gr}^{60}\!/_{60} \qquad [50.3]$$

وبما أن كثافة الماء النقي عند 60 °F تساوي 1.0095 g/cm^3 فإنه للحسابات الهندسية يؤخذ عدد 1.000 بصورة تقريبية. ويستخدم كل من مفهومي الكثافة النسبية والوزن النوعي في الصناعة النفطية حيث تنطبق عليهما قيمتهما العددية.

باستثناء بعض الحسابات التي تتطلب تدقيقا كبيرا يمكن المزج بين الوزن النوعي $\text{Sp gr}^{60}\!/_{60}$ والكثافة النسبية d_4^{15}. والحقيقة هناك علاقة بين الاصطلاحين

$$d_4^{20} = 0.9904 \ \text{SpGr}^{60}\!/_{60}$$

أو

$$\text{SpGr}^{60}\!/_{60} = 1.002 \ d_4^{15} \qquad [51.3]$$

ملاحظة: يتطابق مفهوم الكثافة على الكتلة الحجمية.

يستعمل أيضا في الصناعة النفطية لتعيين الكثافة اصطلاحا حدده المعهد الأمريكي للبترول بدرجات °API (الحروف الأولى من اسم المعهد الذي وضع هذا السلم American Petroleum Institute) بعبر به عن الوزن النوعي أو ما يسمى بالكثافة المعيارية أو القياسية للنفط الخام والمنتجات النفطية. وهو سلم يشبه تقريبا درجات بومي Baume وتعين الكثافة القياسية هذه بدرجات °API حسابيا من العلاقة التالية.

$$°\text{API} = \frac{141.5}{\text{spgr}^{60}\!/_{60}} - 131.5 \qquad [52.3]$$

وقد وضعت هذه المعادلة لتوضيح الفروق البسيطة في كثافة النفوط الخام والمنتجات البترولية لأنها في أغلب الأحيان تكون أقل من واحد. وحسب المعادلة أعلاه فإن الزيت ذي الوزن النوعي يساوي 1.000 تبلغ كثافته 10 بدرجات °API . وتبعا لذلك تتمتع القطفات ذي الأوزان النوعية المنخفضة بدرجات °API عالية والعكس بالعكس.

وقد تم إدخال هذين المعاملين 141.5 و 131.5 في درجات °API لتعويض الخطأ الناجم عن تدريج (أي المعايرة) المكثافات الأولي التي تم وضعها في الخدمة والمدرجة حسب درجات بومي.

ودرجات بومي Baumé لا يزال يستخدم لحد الآن وهو طريقة فرنسية لتحديد تركيز الحامض في المحلول المائي

$$\text{Baume} = \frac{140}{\text{densite}} - 130 \qquad [53.3]$$

هناك جداول تسمح بالانتقال من درجات °API إلى سلم الوزن النوعي والعكس أيضا أنظر الملحق في آخر الكتاب يعتبر كل من الوزن النوعي و الكثافة من الصفات الفيزيائية الرئيسية لمعرفة ضروب النفط ومنتجاته. وتعتمد أساسا على نطاق غليان القطفات البترولية ونسبة وجود هذه القطفات في هذا النطاق وكذلك على نوع الهيدروكربونات السائدة في

تركيبها. كما أن الوزن النوعي يعكس على سوقه التجاري.

ومن المعروف أن كثافة البرافينات أقل من كثافة النافثينات التي لها نفس عدد ذرات الكربون في الجزيء وكثافة النافتينات بدورها أقل مما للهيدروكاربونات الآروماتية.

ولكثافة البترول والمنتجات البترولية علاقة عكسية مع درجة الحرارة. فهي تقل بارتفاع درجة الحرارة والعكس صحيح. ويجري تغيير الكثافة عند تغير درجة الحرارة طبقا لمعادلة خطية وضعها مندلييف وفق الصيغة التالية (23).

$$d_4^t = d_4^{20} - \alpha\ (t-20) \qquad [54.3]$$

أو

$$d_4^{20} = d_4^t + \alpha\ (t-20)$$

حيث: d_4^t - الكثافة النسبية عند درجة حرارة معينة t °C.

α - المعامل الحراري للكثافة ويتغير بتغير كثافة المنتجات البترولية.

الجدول 2.3 يعطي قيم α وفقا لكثافة المنتج البترولي.

الجدول 2.3 تصحيح كثافة المواد البترولية السائلة عن طريق المعامل (α) حسب درجات الحرارة

d_4^{20}	α	d_4^{20}	α
0.7000 - 0.7099	0.000897	0.8500 - 0.8599	0.000699
0.7100 - 0.7199	0.000887	0.8600 - 0.8699	0.000686
0.7200 - 0.7299	0.000870	0.8700 - 0.8799	0.000673
0.7300 - 0.7399	0.000857	0.8800 - 0.8899	0.000660
0.7400 - 0.7499	0.000844	0.8900 - 0.8999	0.000647
0.7500 - 0.7599	0.000831	0.9000 - 0.9099	0.000633
0.7600 - 0.7699	0.000818	0.9100 - 0.9199	0.000620
0.7700 - 0.7799	0.000792	0.9300 - 0.9399	0.000594
0.7900 - 0.7999	0.000778	0.9400 - 0.9499	0.000581
0.8000 - 0.8099	0.000765	0.9500 - 0.9599	0.000567

مثال: كثافة النفط الخام عند 22 °C تساوي d = 0.8130، ما هي كثافته عند 20 °C.

الحل: كما ذكر أنفا فان الكثافة تقل بارتفاع درجة الحرارة حسب المعادلة

$$d_4^t = d_4^{20} - \alpha\ (t-20)$$

$$d_4^{20} = 0.8130 - \alpha\ (22-20)$$

حيث : $0.8130 < d < 0.850$.

وحسب الجدول ، 2.3 α يساوي 0.000752.

إذن كثافة النفط الخام تساوي $d_4^{20} = 0.8130 - 0.000752 \times 2 = 0.8115$

أي

$$d_4^{20} = 0.8115$$

كذلك تتغير كثافة سائل بتغير درجة الحرارة وفقا للشكل 14.3 الذي يستخدم عادة للهيدروكربونات والقطفات البترولية كيفما كان تركيبها الكيمائي.

مثال: ما هي كثافة منتج بترولي عندF° 600، إذا كانت كثافته القياسية عند F° 60 تساوي API° 29.3 .

الحل: الشكل 14.3 يعطي الكثافة أو الوزن النوعي حسب درجة الحرارة t°C.

في هذه الحالة الكثافة القياسية تعادل الوزن النوعي Specific gravity وبذلك نحول

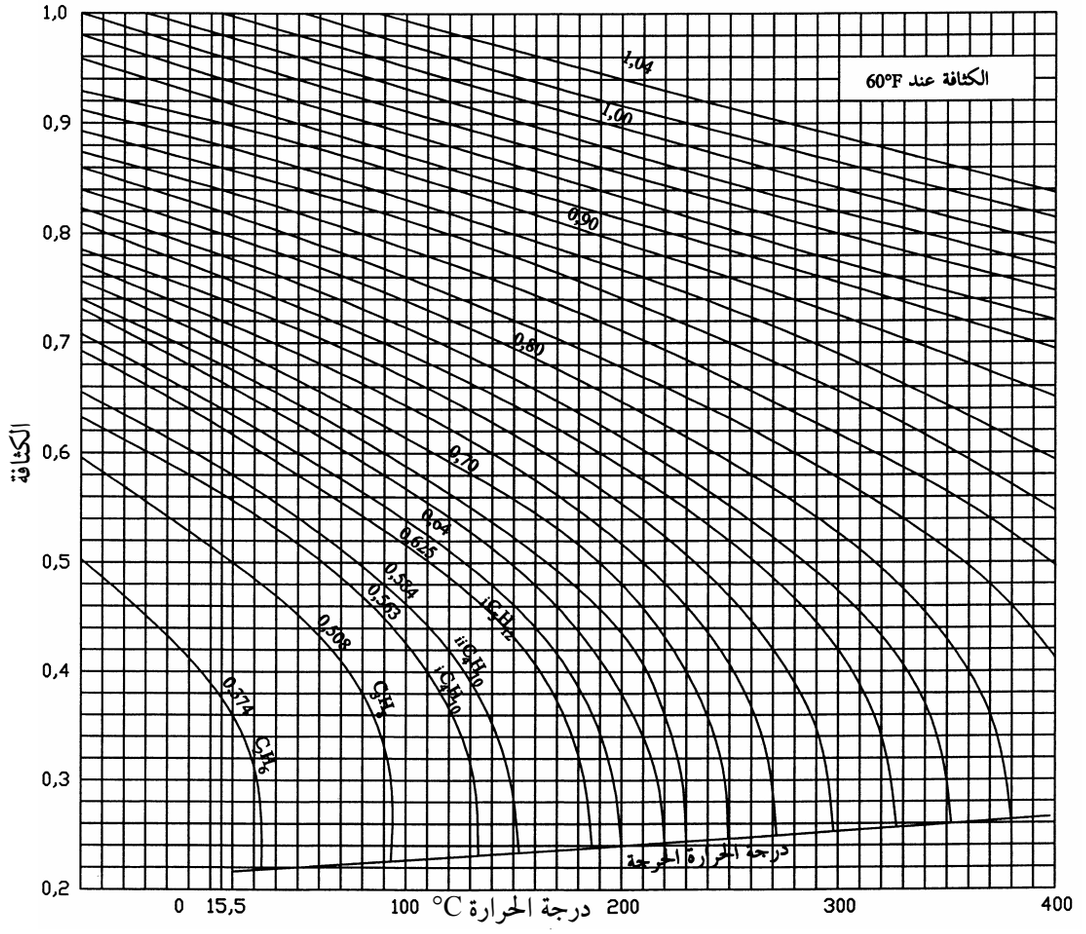
$$d = 29.3\ °API = 0.880$$

$$t = 600\ °F = 316\ °C$$

$$t = 60\ °F = 15.56\ °C$$

وعن طريق الشكل 14.3 وانطلاقا من نقطة 316 °C في الإحداثيات الأفقية نقرأ على منحنى الكثافة $d_{15,5} = 0.880$ الموافقة لكثافة المنتج البترولي والتي تساوي على الإحداثيات الرأسية $d = 0.678$.

إذن كثافة المنتج البترولي عند 316 °C تساوي $d = 0.678$.



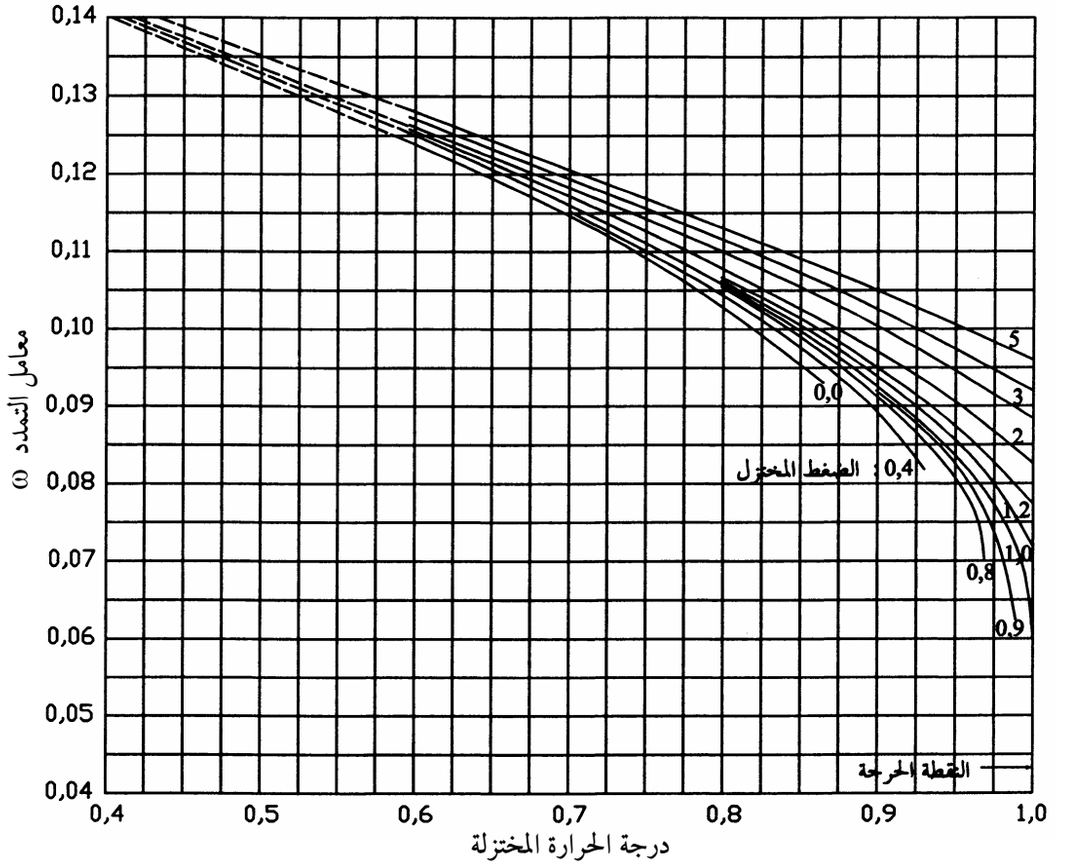
الشكل 14.3 تغيير الكثافة للهيدروكربونات أو القطفات البرافينية في الطور السائل وفق درجة الحرارة .

1.1.6.3 معامل التمدد

ومن جهة أخرى عند حرارة مرتفعة يجب مراعاة تأثير الضغط، لذلك وضع واتسن و غمسون Gamson و Wastson مخططا (الشكل 15.3) يحدد قيمة معامل التمدد ω وفقا للإحداثيات المختزلة أو شبه المختزلة للضغط ودرجة الحرارة كما في العلاقة التالية (32).

$$\frac{d_1}{\varpi_1} = \frac{d}{\varpi} \qquad [55.3]$$

مثال: زيت الوقود كثافته 0.845 = ومتوسط معدل درجة غليانه حسب منحنى t_{mav} = 290 °C ASTM ما هي كثافته عند t = 380 °C وتحت ضغط P = 50 atm.



الشكل 15.3 معامل التمدد ω للسوائل حسب الإحداثيات المختزلة (17).

و من خلال الشكل 15.3 نجد معامل التمدد ω = 0.141 وحسب العلاقة

أي $$\frac{d_1}{\omega_1} = \frac{0.845}{0.141} = 6$$

إذن $$\frac{d}{\omega} = 6$$

نستعمل نفس الطريقة بالنسبة للظروف التالية :

عند $t = 360\ °C$ ، $P = 50\ atm$ تكون الإحداثيات المختزلة كالتالي:

$$T_r = \frac{T}{T_{pc}} = \frac{380 + 273}{744} = 0.878$$

$$p_r = \frac{p}{p_{pc}} = \frac{50}{17} = 2.94$$

الشكل 15.3 يعين لنا معامل التمدد وهو $\omega = 0.102$.

إذن كثافة زيت الوقود في هذه الحالة تكون $d = 6 \times 0.102 = 0.612\ g/cm^3$.

ومعنى هذا أنه لو لم نأخذ بعين الاعتبار الضغط لكانت الكثافة عند درجة الحرارة 380 °C حسب المخطط رقم 14.3 تساوي 0.550 ، وهذا أقل بكثير من الرقم السابق.

2.1.6.3 متوسط الكثافة

يحسب متوسط الكثافة (الوزن النوعي) لمخلوط المنتجات البترولية كمقدار وزن متوسط نظرا لكونهما خاصيتين جمعيتين حسب الصيغة التالية:

$$d_m = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2 + \cdots + v_n d_n}{v_1 + v_2 + \cdots + v_n} = \frac{\sum v_i d_i}{\sum vi} \qquad [56.3]$$

وبما أن $G = dv$ و فان المعادلة يمكن كتابتها بالشكل التالي:

$$d_m = \frac{G_1 + G_2 + \cdots + G_n}{\frac{G_1}{d_1} + \frac{G_2}{d_2} + \cdots + \frac{G_n}{d_n}} = \frac{\sum G_i}{\sum \frac{G_i}{d_n}} \qquad [57.3]$$

حيث : G - وزن المركب (i)

v - حجم المركب (i)

d - كثافة المركب (i)

$i = 1, 2, ..., n$.

وبما أن التركيز الوزني $x_i = \frac{G_i}{G_m}$ فإنه يمكن كتابة العلاقة التالية:

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_n = 1 \qquad [58.3]$$

إذن كثافة الخليط تساوي :

$$d_m = \frac{1}{\frac{x_1}{d_1} + \frac{x_2}{d_2} + \ldots + \frac{x_n}{d_n}} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_i}} \qquad [59.3]$$

2.6.3 كثافة الغازات والأبخرة

بالنسبة لكثافة الغازات والأبخرة، يستخدم كل من مفهومي الكتلة الحجمية masse volumique ويعبر عن وحدتها بـ kg/m^3 ويرمز لها بـ ρ_g أو الكثافة النسبية مقارنة بالهواء ويرمز لها بـ d.

إذن الكتلة الحجمية لغاز أو بخار هو كمية هذا الغاز في وحدة الحجم في الظروف العادية للحرارة والضغط:

أي (الضغط: $P = 760\ mm\ Hg$ ؛ ودرجة الحرارة: $t = 0\ °C$) .

وحسب فرضية أفوقادرو فإن مولا واحدا أي غرام مول واحد (الوزن الجزيئي الغرامي الواحد) لأي غاز يشغل حجما موليا في الظروف العادية (درجة حرارة 0 °C وضغط 760 mm Hg) يساوي 22.414 لتر أو كيلوغراما مولا واحدا لأي غاز يشغل حجما موليا يساوي $22.414\ m^3$ وفي نفس الظروف.كذلك تنص الفرضية على أن الأحجام المتساوية من الغازات المختلفة تحتوي في نفس درجة الحرارة والضغط على نفس العدد من الجزيئات. لذا فان كتلة هذا الغاز m تساوي وزنه الجزيئي M .

إذن الكتلة الحجمية لأي غاز ρ_g تساوي قسمة الوزن الجزيئي لهذا الغاز على الحجم المولي في الظروف العادية: أي عند $P = 1\ atm$، $t = 0\ °C$.

$$\rho_g = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{الحجم المولي}}$$

أو

$$\rho_g = \frac{M}{22.414}\ \left(kg/m^3\right) \qquad [60.3]$$

أين : M - الوزن الجزيئي

وفي النظام الانجلو- سكسوني وفي نفس الظروف العادية

$$\rho_g = \frac{M}{359}\ \left(\text{lb/cu ft}\right) \qquad [61.3]$$

تنطبق هذه العلاقة على أي هيدروكاربون غازي أو على مخلوط مكون من مركبات غازية. ولتعيين الكثافة النسبية لغاز ما يجب قسمة كتلة حجم هذا الغاز (m) عند ظروف معينة من درجة الحرارة والضغط على كتلة نفس الحجم من الهواء (m_1) عند نفس الظروف.

$$d = \frac{m}{m_1} \qquad [62.3]$$

ومن جهة أخرى إذا اعتبرنا الغاز مثاليا وفي نفس الظروف الحرارية والضغط العادية Normal conditions أي عند $P = 1\ atm$، $T = 273.16\ °K$، $V = 22.414\ m^3$، فإن الكتلة m تساوي الوزن الجزيئي للغاز M. في هذه الظروف كتلة 22.414 من الهواء تزن 28.9 kg معنى هذا أن الكتلة الحجمية للهواء أي Masse volumique تساوي $1.293\ kg/m^3$.

أي: $28.9\ kg = 22.414\ m^3 \times 1.293\ kg/m^3$.

كيف توصلنا إلى هذه النتيجة ؟

نحن نعرف أن الهواء يتكون من:

79 % من N_2 حيث الوزن الجزيئي M =28؛

21 % من O_2 حيث الوزن الجزيئي M = 21.

إذن $m_1 = 0.79 \times 28 + 021 \times 32 = 28.84 \approx 28.9 \ \ kg$

وحسب التعريف السابق فان كتلة أي غاز m تساوي وزنه الجزيئي M .

لذا فان الكثافة النسبية لغاز ما تساوي $d = \frac{M}{28.9}$ [63.3]

ومن جهة أخرى وعند درجة حرارة كلفن المطلقة T (°K) والضغط P (atm) فإن كثافة الغاز في (kg/m^3) يكون حسابها حسب الصيغة التالية:

$$\rho_g = \rho \ \frac{273}{t + 273} \ P \qquad [64.3]$$

وبما أن الكتلة الحجمية لأي غاز تساوي $\rho = \frac{M}{22.414}$ فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة كالآتي:

$$\rho_g = \frac{M}{22.4} \frac{273}{t + 273} P \qquad [65.3]$$

أو $\rho = \frac{273}{22.4} \ \frac{MP}{T}$ أي $\rho = 12.2 \ \frac{MP}{T}$ [66.3]

والآن لندرس كيف تحسب كثافة الغازات المثالية واللامثالية.

1.2.6.3 كثافة الغازات المثالية

كما سبق ذكره أنفا، كل الغازات أو أبخرة الهيدروكربونات تكون تحت ضغط أقل من 3 atm لها سلوك مثالي وتنطبق عليها معادلة الغازات المثالية التالية:

$$PV = nRT \qquad [67.3]$$

وحسب التعريف العام لكثافة الغازات (الكتلة الحجمية) الذي ينص كالتالي:

حيث: V_m - الحجم المولي للمركب $\rho_g = \frac{M}{V_m}$ [68.3]

M - الكتلة أو الوزن الجزيئي

وحسب المعادلة [67.3]، فان V_m يساوي

$$V_m = \frac{RT}{P} \qquad [69.3]$$

إذن كثافة الغاز المثالي هي:

$$\rho_g = \frac{PM}{RT} \qquad [70.3]$$

حيث: M – الوزن الجزيئي في .(g-mole)؛ P- الضغط في (atm)؛ T- درجة الحرارة المطلقة في .K°؛

V – الحجم في cm^3 فإن R - ثابت الغازات المثالية في هذه الحالة يكون R = 0.08205 .

وحسب المعادلة [67.3] فإن

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{22.4}{273.2} = 0.08205$$

وإذا كان: M - الوزن الجزيئي في .(kg-mole)؛ P– الضغط في(atm) ؛ T- درجة الحرارة المطلقة في .K°؛ V– الحجم في cm^3 فإن R - ثابت الغازات المثالية. في هذه الحالة يكون R = 82.05.

وفي النظام الانجلو–سكسوني إذا كان M- (lb mole) ، P- (psi) ، V- (cu ft) ، T- (°R) في هذه الحالة يكون R = 10.73.

2.2.6.3 كثافة الغازات الحقيقية (اللامثالية) :

كذلك إذا كانت هذه الغازات أو أبخرة الهيدروكربونات موجودة تحت ضغط أكثر من 3 atm، فإنها تسلك سلوكا غير مثالي (non ideal) أي واقعيا. وتنطبق عليها قوانين الغازات اللامثالية كقانون فانديرفالز Vander Waals التالي الذي سبق ذكره.

$$(p + \frac{a}{v^2})\,(v - b) = RT$$

حيث: (a) و (b) ثوابت خاصة بالغاز أو قانون معامل الانضغاطية الذي يكتب كالتالي:

$$PV = znRT \qquad [71.3]$$

حيث: z- معامل الانضغاطية ويمكن إيجاده باستخدام المخطط المعمم 13.3 بعد حساب الإحداثيات المختزلة T_r و P_r.

غير أنه في حالة خليط أبخرة، يتكون هذا الأخير، بالإضافة إلى هيدروكاربونات نقية، من بخار الماء ومن غازات أخرى لا تنتمي إلى فئة الهيدروكاربونات مثل H_2، O_2، N_2 ، يجب الأخذ بعين الاعتبار أن هذه الهيدروكربونات توجد تحت ضغط جزئي محدد بـ $P\sqrt{y_{HC}}$ وليس كما هو معروف بالطريقة الكلاسيكية Py_{HC} . ماكسويل يقترح طريقة لإيجاد الكثافة بعد حساب الحجم المولي V_m.

المثال التالي يوضح هذه الطريقة.

مثال: غاز طبيعي يتكون بالمائة موليا من 7 % نيتروجين، 83 % ميثان، 5 % ايثان، 3 % بروبان و 2 % بيوتان. أحسب كثافة هذا الغاز (الكتلة الحجمية) عند درجة الحرارة 50 °C وتحت ضغط 70 atm بحيث تفصل القطفة الهيدروكاربونية عن النيتروجين (17).

لذلك بالنسبة للميتان وبما أن الغاز يقع تحت ضغط 70 atm أي أكثر من 3 atm، فإنه يعتبر غاز حقيقي، لذا تنطبق عليه المعادلة [71.3] وحسب المعادلة العامة لكثافة الغاز [69.3]، فانه يجب حساب الحجم المولي V_m:

$$V_m = \frac{RT}{P}\left(y_{HC}\, z_{HC} + y_a\, z_a + y_b\, z_b + L\right) \qquad [72.3]$$

فإذا كان معامل الانضغاطية للقطفة الهيدروكربونية والغازات الأخرى هو ... $z_{HC}, z_a, z_b,$ وفي حالة الغازات الدائمة يكون : $z_a = z_b = L = 1$ تصبح المعادلة [72.3] كالآتي :

$$\left[1 - y_{HC}\left(1 - z_{HC}\right)\right] V_m = \frac{RT}{P} \qquad [73.3]$$

$$V_m = \frac{RT}{P}\left[1 - y_{HC}\left(1 - z_{HC}\right)\right] \qquad [74.3]$$

إذن لنحسب الإحداثيات المختزلة للقطفة الهيدروكربونية في مثالنا هذا وهما P_r و T_r.

$$T_r = \frac{273 + 50}{273 - 65.4} = \frac{323}{2076} = 1.557$$

$$P_r = \frac{70}{45.6}\sqrt{0.93} = 1.483$$ الحل

المواد	% موليا Y_i'	الوزن الجزيئي M	الوزن G	القطفة الهيدروكربونية			
				الضغط الحرج	درجة الحرارة	% P_{cr}	% T_{cr}
النيتروجين	7	28	196	-	-	-	-
الميتان	83	16	1328	45.8	-82.4	3800	- 6839
الإيتان	5	30	150	48.2	32.2	241	161
االبروبان	3	44	132	42	96.8	126	290
البيوتان	2	58	116	37.4	152.2	75	304
القطفة الهيدروكربونية	93	18.55	1726	45.6	-65.4	4242	6084
المجموع	100	19.22	1922				6084

ملاحظة: قيم درجة الحرارة الحرجة للهيدروكربونات معطاة بدرجة °K وتوجد في الكتب الخاصة بالثرموديناميكية.

وحسب هاتين القيمتين يمكن إيجاد معامل الانضغاطية للقطفة الهيدروكاربونية z_{HC} حسب الشكل 13.3 وهو يساوي 0.9، أما z للنيتروجين فهو يساوي 1 إذن الحجم المولي يكون حسب المعادلة [74.3] كالتالي

$$V_{av} = \frac{0.08205 \times 323}{70}\left[1 - 0.93\ (1 - 0.9)\right] = 0.36\ \ m^3$$

$$\rho = \frac{19.22}{0.36} = 53.4\ \ kg/m^3$$

ملاحظة: قيم و للمركبات المذكورة معطاة في الجدول المذكور أعلاه.

تحسب قيمة معدل الضغط الحرج للقطفة الهيدروكاربونية وفق المعادلة [28.3] و [29.3] كالتالي:

أي $$P_{cr} = \frac{\sum \%P_{cr}}{\sum y'_i}$$

نفس الحساب بالنسبة لمعدل درجة الحرارة الحرجة

أي $$T_{cr} = \frac{\sum \%T_{cr}}{\sum y'_i}$$

3.2.6.3 طرق قياس الكثافة (الوزن النوعي)

توجد عدة طرق لقياس كثافة (الوزن النوعي) للنفط والمنتجات البترولية:

1- طريقة المكثاف (Hydrometer) ويعتبر من أبسط وأسرع الطرق المستخدمة للقياس التقريبي للكثافة. وهو يعمل على أساس قانون أرخميدس المعروف. وقد وضع سلم درجاته بحيث يتناسب وكثافة الماء عند 4 °C. ويتم قياس المنتج البترولي بغمس الجهاز في مخبار زجاجي Eprouvette الحاوي على المادة عند درجة حرارة (t). ويقرأ الوزن النوعي (الكثافة) عند تطابق سطح السائل مع تدرج السلم. والواقع أن دقة التعيين عن طريق هذت الجهاز ليست بالكبيرة ولا تبلغ إلا 0.001 بالنسبة للمنتجات المنخفضة اللزوجة و 0.015 للمنتجات اللزجة. ويستعمل لهذا الغرض مجموعة من المكاثيف ذات تدرج مختلف.

2- طريقة قنينة الكثافة Specific gravity bottel أو Picnometer و تعطى دقة أكثر في تعيين الكثافة إلى 0.0001. و تعتمد الطريقة على مقارنة وزن المنتج البترولي المأخوذ في حجم معين مع وزن نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة.

3- طريقة الأنبوب الشعري Capillary tube وهي أكثر دقة من الطرق السالفة الذكر في قياس الكثافة وتعتمد على مقارنة وزن حجم معين من المنتج البترولي في الأنبوب الشعري مع وزن نفس الحجم من الماء النقي في نفس الأنبوب الشعري عند نفس درجة الحرارة. ويستعمل هذا الجهاز خاصة للمنتجات البترولية ذات الكثافة المنخفضة كالغازلين مثلا.

4- طريقة الكثافة الإلكترونية وهي تعيين فترة التذبذب لسائل في أنبوب ذي الشكل U.

7.3 الوزن الجزيئي Molecular Weight

يعتبر الوزن الجزيئي من الخواص الفيزيوكيميائية الأساسية للنفط والقطفات البترولية. ويستخدم بكثرة عند حساب الحرارة الكامنة للتبخر، حجم الأبخرة البترولية، الضغط الجزئي، الطبيعة الكيميائية للقطفات البترولية....الخ.

ويتوقف حساب الوزن الجزيئي للبترول والقطفات البترولية بصورة أساسية على معرفة الوزن الجزيئي للمركبات الداخلة فيها وعلى النسب المكونة لها. ونظرا لتمتعه بخاصية الجمع فإن الوزن الجزيئي لمخلوط ما يكون حسب الصيغة التالية:

$$M_m = x'_1 M_1 + x'_2 M_2 + \cdots + x'_n M_n \qquad [75.3]$$

$$M_m = \sum_{i=1}^{n} x'_i \, M_i \qquad [76.3]$$

أو

حيث : – الوزن الجزيئي للمركب

x'_i – الكسر الجزيئي للمركب (i)

x_i – التركيز الوزني للمركب (i)

ومن ناحية أخرى يمكن إيجاد الكسر الجزيئي أو التركيز الوزني من المعادلة التالية:

$$x_i \, M_m = x'_i \, M_i \qquad [77.3]$$

$$x_i = \frac{x'_i \, M_i}{M_m} \quad \text{أو} \quad x'_i = \frac{x_i M_m}{M_i} \qquad [78.3]$$

ويمكن إيجاد الوزن الجزيئي للمخلوط عن طريق مجموع العدد الجزيئي الغرامي (أي عدد المولات) إذا عرفنا أن الكسر الجزيئي يساوي

$$x'_i = \frac{n_i}{N}$$

ويكون ذلك حسب الصيغة التالية:

$$M_m = \sum_{i=1}^{n} \frac{n_i}{N_i} \, M_i \qquad [79.3]$$

أما إذا عرفنا التركيز الوزني والوزن الجزيئي للمركبات المكونة لمخلوط ما فإن الوزن الجزيئي يكون حسب المعادلة التالية:

$$M_m = \frac{x_1 + x_2 + \cdots + x_n}{\frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \cdots + \frac{x_n}{M_n}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{x_i}{M_i}} \qquad [80.3]$$

$$M_m = \frac{1}{\frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} + \cdots + \frac{x_n}{M_n}} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{M_i}} \qquad [81.3]$$

أو

حيث: x_i - التركيز الوزني Concentration massique.

كذلك يحسب الوزن الجزيئي لمخلوط القطفات البترولية بالجمع كمقدار وزني متوسط :

$$M_m = \frac{G_1 + G_2 + \cdots + G_n}{\frac{G_1}{M_1} + \frac{G_2}{M_2} + \cdots + \frac{G_n}{M_n}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} G_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{G_i}{M_i}} \qquad [82.3]$$

حيث : G_i– وزن المركب (i).

M_i- الوزن الجزيئي للمركب (i).

ومن ناحية أخرى كلما ارتفعت درجة حرارة الغليان للقطفة البترولية يزداد الوزن الجزيئي لها. وتجدر الملاحظة أنه عند نفس درجات الغليان تمتاز قطفات الأنواع البرافينية من النفط بأكبر وزن جزيئي وقطفات الأنواع النافتينية الأروماتية بأقل وزن جزيئي. أما القطفات ذات القاعدة النافتينية فإنها تشغل مكانا وسطا.

وبعبارة أخرى: $M_{par} > M_{nap} > M_{aro}$

ووفقا لما قيل آنفا فإنه توجد علاقة معينة بين درجات الغليان والوزن الجزيئي للقطفات البترولية وقد حدد فينوف Voinov (23) هذه العلاقة عن طريق الصيغة التالية:

$$M = a + bt_m + ct_m^2 \qquad [83.3]$$

حيث : t- متوسط درجة حرارة الغليان للقطفة البترولية.

a ،b ،c - ثوابت تتعلق بعامل التمييز K_{UOP} مبينة في الجدول 3.3.

الجدول 3.3 قيم الثوابت a، b، c المتعلقة بعامل التمييز K_{UOP}

K_{uop}	10	10.5	11	11.5	12
a	56	57	59	63	69
b	0.23	0.24	0.24	0.225	0.18
C	0.0008	0.0009	0.0010	0.00115	0.0014

حيث عامل التمييز K_{UOP} يساوي

$$K_{uop} = \frac{\sqrt[3]{T_m\,°R}}{sp\ gr^{60}/_{60}} \qquad [84.3]$$

أو

$$K_{uop} = \frac{1.216\sqrt[3]{T_m\,°K}}{d_{15}^{15}}$$

T °R- درجة الحرارة المتوسطة للغليان المعبر عنها بدرجات رانكين Rankine .

T °K- درجة الحرارة المتوسطة للغليان المعبر عنها بدرجات كلفين Kelvin.

Sp g- $^{60}/_{60}$ °F specific gravity à 60 .

d_{15}^{15}- الكثافة عند 15 °C.

وللقطفات البترولية الخفيفة كالبنزين الخفيف والبنزين الثقيل فينوف يقترح المعادلة التالية

$$M = 60 + 0.3t + 0.001\,t_m^2 \qquad [85.3]$$

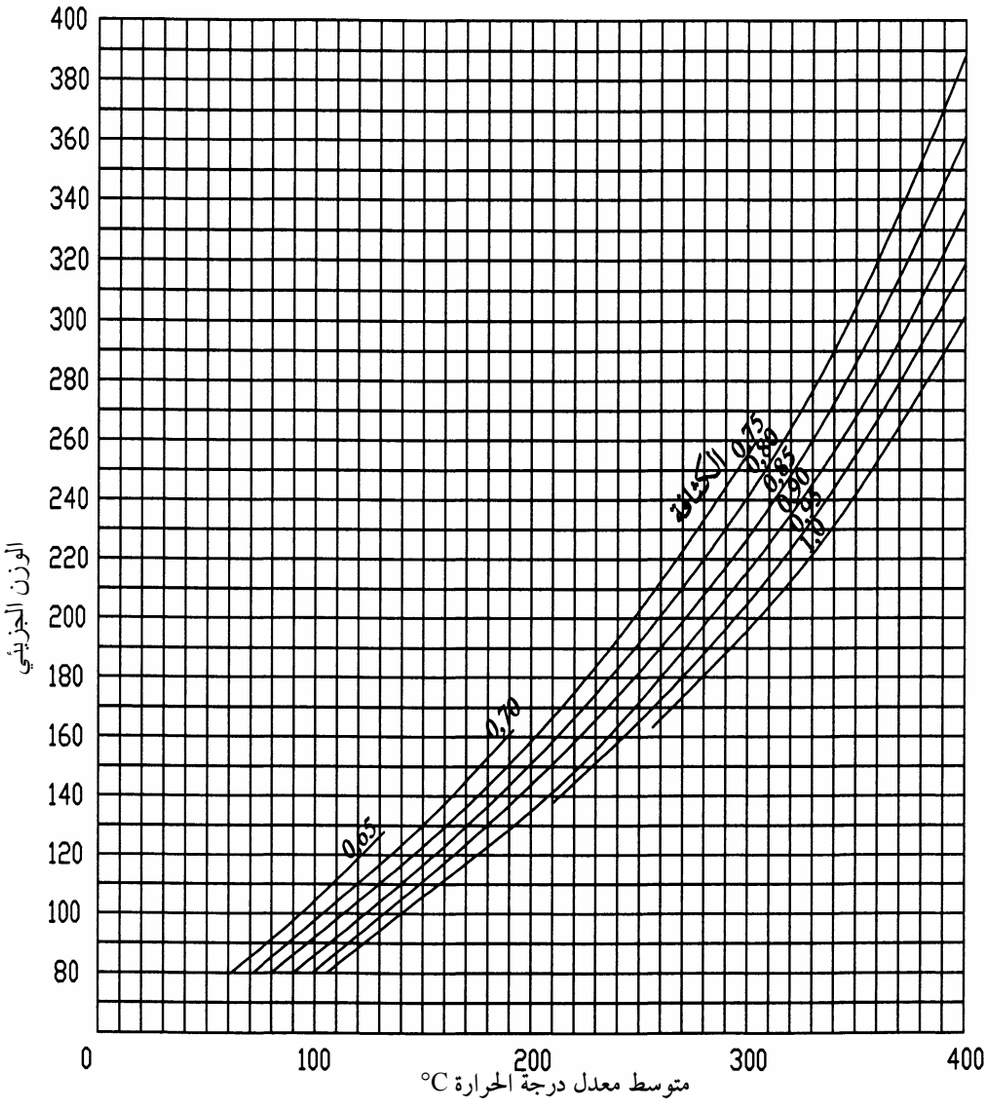
كذلك توجد طرق أخرى لتعيين الوزن الجزيئي للقطفة البترولية تعتمد على مخططات تتدخل فيها قيم فيزيائية مختلفة.

من هذه المخططات مخطط عامل المميزة K_{UOP} رقم 1.2 والمخطط رقم 16.3 حيث يمكن تحديد الوزن الجزيئي لقطفة بترولية إذا تم معرفة الكثافة ومعدل درجة حرارة الغليان للقطفة المعينة.

وتحدد العلاقة بين الوزن الجزيئي وكثافة القطفات البترولية ذات اللون الأكمد أي (غير شفاف) مثل البترول الخام والقطفات المتبقية وفق الصيغة التالية التي اقترحها (كريك) Kraigue (23).

$$M = \frac{44.29\ d_{15}^{15}}{1.3 - d_{15}^{15}} \qquad [86.3]$$

حيث : d_{15}^{15} – كثافة القطفة البترولية.



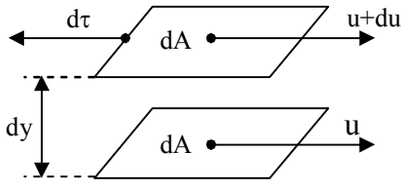
8.3 اللزوجة Viscosity

المعروف أن كل مائع (غاز أو سائل) حقيقي يتمتع بخاصية المقاومة عند إزاحة إحدى طبقاته بالنسبة لطبقة أخرى تحت تأثير قوة خارجية، هذه الخاصية أو هذه المقاومة هي نتاج الاحتكاك الداخلي لجزيئات السائل، ويعبر عن هذا الاحتكاك الداخلي بمعامل الاحتكاك واصطلاحاً باللزوجة.

ومن جهة أخرى عرف نيوتن Newton اللزوجة بالمعامل النسبي (Proportional coefficient) المختص بمائع، يقع بين السرعة النسبية وقوة الاحتكاك الموازية للجريان.

وتعرف اللزوجة بثلاث مفاهيم: اللزوجة الدينامكية أو المطلقة، الكينماتية والنسبية (17) .

1.8.3 اللزوجة الدينامكية أو الحراكية أو المطلقة



لنفرض عنصرين ممثلين بسطحين متحركين وبسرعتين مختلفتين على التوالي، u و u + du، وبتأثير قوة على كل واحد منهما كما هو موضح في الشكل التالي (17):

نلاحظ أن احتكاك هذين السطحين يولد قوة dF تعاكس اتجاه السرعة الموازية لحركة السطحين، بحيث تحاول تأخير حركة أحدهما بالنسبة إلى الآخر. فإذا كانت مساحة السطحين تسمى بـ dA والبعد بين السطحين بـ dy فإن العلاقة بين القوة المعاكسة والقوة الضرورية للإبقاء على الحركة حسب نيوتن تكون كالتالي:

$$dF = -\mu\, dA \frac{du}{dy} \qquad [87.3]$$

حيث: μ – معامل الاحتكاك أو اللزوجة الدينامكية (المطلقة) أو التحريكية.

$\frac{du}{dy}$ - تفاضل السرعة بالنسبة للبعد أي مشتقة سرعة المائع مأخوذ عموديا بالنسبة لاتجاه التدفق.

علامة ناقص "-" تدل على أن اتجاه قوة الاحتكاك معاكس لاتجاه الحركة ومن ناحية أخرى

$$\frac{dF}{dA} = \tau \qquad [88.3]$$

حيث: τ – تسمى إجهاد القص

القص: يعني الإزاحة الموازية بين سطحين متوازيين يتحركان باتجاهين متعاكسين.

إذن $$dF = \tau\, dA \qquad [89.3]$$

من هنا يمكن أن نعرف اللزوجة **الدينامكية** (أو**المطلقة**) بأنها نسبة إجهاد القص إلى تدرج السرعة. هذه النسبة تبقى ثابتة بالنسبة للسائل النيوتوني:

أي

$$\mu = \frac{\tau}{\frac{du}{dy}}$$

أو

$$\mu = \frac{\frac{dF}{dA}}{\frac{du}{dy}}$$

أو

$$\mu = \frac{dF}{dA}\,\frac{dy}{du} \qquad [90.3]$$

إذن اللزوجة الدينامية (المطلقة) تساوي:

$$\mu = \frac{F}{A}\,\frac{dy}{du} \qquad [91.3]$$

ملاحظة: يقال سائل نيوتوني من حيث خواصه اللزوجية، ولإيجاد الوحدات الخاصة باللزوجة الدينامية نحدد أبعـاد هـذه اللزوجة كالآتي:

$$\mu = \frac{\text{Force x Lenght}}{\text{Area x Speed}} \qquad [92.3]$$

حيث: (F) القوة Force

(dy) الطول Length

(A) المساحة Area

(du) السرعة Speed

$$F = ma = \text{masse x accélération}$$

$$F = M\,L\,T^{-2} = M\,L\,/\,T^2$$

$$A = L^2$$

$$dy = L$$

$$du = L\,/\,T$$

حيث :(m) كتلة masse

(a) تسارع acceleration

إذن أبعاد اللزوجة الديناميكية تكون كالأتي:

$$\mu = \frac{MLT^{-2}L}{L^2\,LT^{-1}}$$

[93.3] $$\mu = \frac{ML}{T^2}\ \frac{1}{T^2}\ \frac{LT}{L} = \frac{M}{LT} = \frac{1\text{gr- masse}}{\text{cm} \times \text{seconde}}$$ أو

وانطلاقا من هذا نجد أن وحدة قياس اللزوجة الديناميكية في النظام الدولي (CGS) (س.غ.ث) أي سنتمتر، غرام، ثانية للوحدات هي البواز Poise (P_o) أو السنتي بواز centiPoise (cP_o).

والبواز عبارة عن قوة قدرها دين واحد 1dyne تحرك سطحا مساحته $1cm^2$ وبسرعة 1 cm / s بالنسبة لسطح آخر مساحته $1cm^2$ يقع على بعد 1cm بالنسبة للسطح الأول.

في النظام س غ ث CGS البواز يساوي:

[94.3] $$1\ \text{Poise} = \frac{\text{gramme} - \text{masse}}{\text{cm} \times \text{sec}}$$

وبما أن هذه الوحدة تبدو كبيرة، فإنه يستخدم عادة الجزء من المائة من البواز أي السنتي بواز، $cPo = 10^{-2}$ Poise مثال، الماء عند الدرجة 20 °C له لزوجة تساوي = 1cPo .

وفي النظام المتري للوحدات (M K H) (م. ك. س) متر، كيلوغرام، ساعة:

[95.3] $$\frac{1\ \text{kg-masse}}{\text{m} \times \text{h}} = \frac{1\ 000\ \text{g}}{100\ \text{cm} \times 3\ 600\ \text{s}} = 0.00278\ \text{Po} = 0.278\ \text{cPo}$$

وفي النظام الإنجليزي:

$$\frac{\text{lb masse}}{\text{ft} \times \text{hr}} = \frac{454}{30.48 \times 3600} = 0.00413\ \text{Po} = 0.413\ \text{cPo}$$

أو

$$1\text{cPo} = 2.42 \frac{\text{lb} - \text{masse}}{\text{ft x hr}}$$

2.8.3 اللزوجة الكينماتية (الحركية) Kinematic viscosity

كلمة الكينماتية أو الحركية تعني خاص بالحركة المجردة.

اللزوجة الكينماتية (الحركية) عبارة عن ناتج قسمة اللزوجة الديناميكية أو المطلقة للسائل على كثافته ρ عند نفس درجة الحرارة

[96.3] $$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

أبعادها تحدد كالآتي:

[97.3] $$\nu = \frac{M\ L^{-1}\ T^{-1}}{\frac{M}{L^3}} = \frac{M}{L\ T}\ \frac{L^3}{M} = \frac{L^2}{T}$$

ووحداتها الأساسية في النظام (CGS س.غ.ث) هي الستوك Stoke (St) والسنتي ستوك centistoke (cSt) أي:

$$\nu = \frac{\frac{gr - masse}{cm\,s}}{\frac{g}{cm^2}} = \frac{cm^2}{s} = 1Stoke\ (St) \qquad [98.3]$$

أما السنتي ستوك : 1 centiStoke (cSt) = 10^{-2} Stoke.

أما في النظام المتري (M K H م.ك.س)

$$1\ \frac{m^2}{h} = \frac{10^4\ cm^2}{3600\ s} = 2.778\ St = 277.8\ cSt$$

في الحسابات الصناعية يستعمل الوحدات التالية:

$$m^2 / h = 277.8\ cSt$$

$$ft^2 / hr = 25.8\ cSt$$

الوحدة المستعملة بكثرة حاليا للمنتجات البترولية هي: m^2 / s أو mm^2 / s أي سنتي ستوك cSt.

3.8.3 اللزوجة النسبية

هي عبارة عن النسبة بين لزوجة سائل ما إلى لزوجة الماء المقطر عند درجة حرارة 20 °C، وهو تعريف شبيه بتعريف الكثافة، والحال هذا فان لزوجة الماء المقطر عند هذه الدرجة تساوي 1 cPo كما سبق ذكره.

وإذا كان كل من اللزوجة الديناميكية والكينماتية عبارة عن قيم فيزيائية يعبر عنها بوحدات مطلقة يمكن استخدامها للأغراض الحسابية، فان اللزوجة النسبية عبارة عن قيم نسبية ذات فائدة عملية للمنتجات البترولية. وفعلا تستخدم اللزوجة النسبية للحصول أساسا على النوعية التجارية لزيوت التزييت.

توجد أجهزة عديدة لتعيين اللزوجة في الصناعة النفطية تعمل كلها على مبدأ قياس زمن التدفق اللازم لكمية قياسية من المنتج البترولي بتأثير وزنه خلال فتحة قياسية في الجهاز، وكل جهاز معين بوحدات خاصة تتطابق وزمن التدفق وتعرف بوحدات اللزوجة التحكمية وهي كالتالي:

– جهاز أو (ملزاج) سايبولت يونفرسال Saybolt Universal viscosimeter، وهو يقيس زمن التدفق بثواني سايبولت يونفرسال Second Saybolt Universal SSU_{100} عند درجة حرارة 100 °F إذا كان السائل سريع التدفق نسبيا.

– جهاز أو (ملزاج) سايبولت فورول Saybolt Furol viscosimeter (fuel and road oil ويستعمل عندما يكون السائل لزجا نوعا ما، في هذه الحالة يحتوي الجهاز على فتحة أوسع وعندئذ يقاس زمن التدفق عند درجة حرارة 210 °F بثواني سايبولت فورول Second Saybolt Furol SSF_{210}. ويستخدم هذا الجهاز لقياس اللزوجة السيبولية لزيوت الطرق الإسفلتية [1]، وهو من صنع شركة يونفرسال للمنتجات الزيتية لذلك فهو معتمد بصورة رئيسية في الولايات المتحدة الأمريكية.

– جهاز أو (ملزاج) ريدوود Redwood viscosimeter، يعتمد على نفس المبدأ السابق الذكر وتقاس اللزوجة بثواني ريدوود Second Redwood، ويستعمل بصورة رئيسية في بريطانيا ودول الكومنويلث.

[1] المقصود بفيورول : مزيج من زيوت الوقود وبيتومين الطرق أي Furol : Fuel and Road Oils

– جهاز أو (ملزاج) إنغلر Engler viscosimeter، يستخدم أساسا في أوروبا، وتقاس اللزوجة بـدرجات إنغلـر degree Engler وتسمى أحيانا باللزوجة الاصطلاحية.

ويطلق على درجات إنغلر النسبة بين الزمن الذي يستغرقه تدفق 200 ml من المنتج البترولي عند درجة حرارة الاختبار في ملزاج إنغلر وبين الوقت الذي يستغرقه تدفق نفس الحجم من الماء المقطر عند درجة حرارة 20 °C حسب الصيغة التالية:

$$°E = \frac{\tau_1}{\tau_{20}} \qquad [99.3]$$

حيث: τt – زمن التدفق لـ 200 ml من المنتج البترولي عند درجة حرارة (t).

τ20 – زمن التدفق لنفس الحجم من الماء المقطر عند درجة حرارة 20 °C.

ما يجدر ذكره في هذا المقام هو أن هذه الأجهزة تستخدم حاليا فقـط للقطفـات الثقيلـة كـالزيوت السـوداء أو مـواد ذات لزوجة عالية نوعا ما وذلك لصعوبة جريانها في أجهزة ذات الأنبوب U.

توجد كذلك أجهزة أخرى تسمى بالملازج الشعرية وتعتمد نفس المبدأ في طريقة قياس اللزوجة بالأجهزة السـابقة الـذكر ولكن بدقة أكثر. أساس هذا القياس هو معرفة درجة ميوعة سائل يجري خلال أنبوب شـعري معقـوف علـى شـكل U مـن نمط "كانن– فانسك" Canon-Fenske أو "أسـتوالد" Ostwald أو "أوبلوهـد" Ubbelohde وتسـتخدم هـذه الأجهـزة بكثـرة في المختبرات والمعاهد لقياس اللزوجة الكينماتية للمنتجات النفطية طبقا للعلاقة التالية:

$$\nu = Ct \qquad [100.3]$$

حيث: ν– اللزوجة الكينماتية، (cSt)

t– زمن التدفق (s)

C– معامل المعايرة الثابت للأنبوب وهو خاص بكل ملزاج يسلم من طرف صانع الملزاج.

ولقياس اللزوجة الكينماتية يغمر الأنبوب الشعري داخل حمام مائي ثابت درجة الحرارة، أي مزود بمسخن ومنظم درجـة الحرارة. وعند الحصول على درجة حرارة الاختبار، يقاس زمن التدفق لحجم معين مـن السـائل محـدد بـين علامـتين عليـا وسفلي. ثم تحسب اللزوجة الكينماتية حسب العلاقة السابقة.

وقد اقترح المكتب الوطني الأمريكي للمقاييس National Bureau of Standards (NBS) اسـتخدام الصـيغ التاليـة لإيجـاد اللزوجة الكينماتية إذا كان السائل المعني لزجا.

$$\nu_t = 7.41\,E_t \;;\; \nu_t = 0.0731\,E_t - \frac{0.0631}{E_t} \;;\; \nu_t = 0.219\,t - \frac{149.7}{t} \qquad [101.3]$$

حيث: t- زمن التدفق في ثواني سايبولت يونفرسال (SSU) .

Et- درجات إنغلر (°Engler).

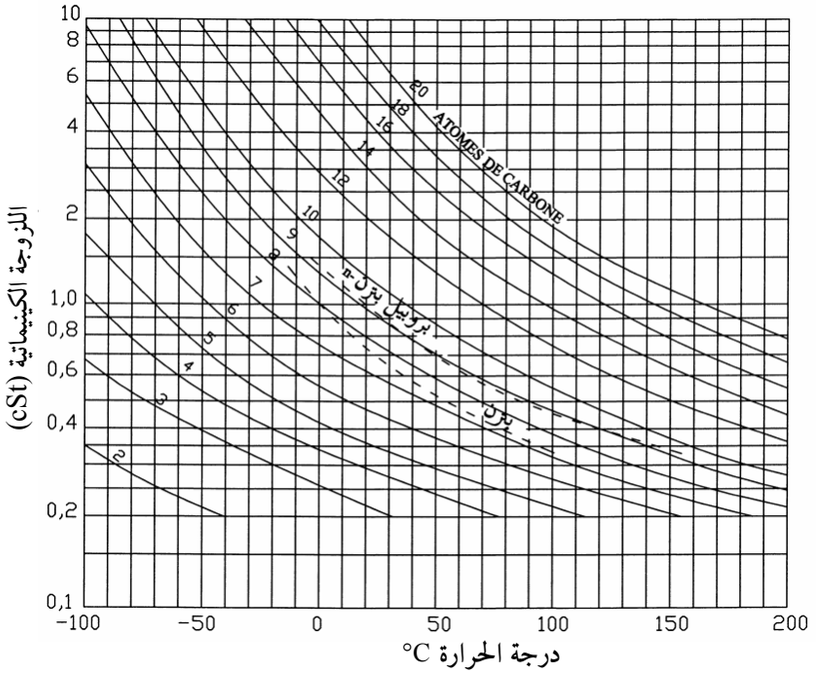
بالإضافة إلى هذا وضعت الجمعية الأمريكية لاختبار المواد ASTM مخططات تسمح بتحويل الوحدات المختلفـة القياسـية اللزوجة إلى وحدة السنتي ستوكس (أنظر المخطط في الملحق) وذلك لتسهيل الحسابات.

تعتبر اللزوجة من الخصائص المهمة في تصنيع زيوت التزييت بحيث يمكن عن طريقها تحديد الأنواع المختلفة لهذه الزيوت، ثم اختبار الزيت الملائم لأغراض واستعمالات معينة ومحددة. كذلك يعتمد عليها في تصنيف زيوت الوقود Fuels-Oils. وأخيرا تستخدم كمعيار يحدد من خلاله نوعية ضخ المنتجات البترولية ونموذج الجريان في القنوات والأنابيب.

4.8.3 لزوجة الهيدروكربونات النقية

بالنسبة للزوجة الهيدروكربونات النقية فقد تم تحديدها وفق عدد ذرات الكربون الذ يملكه الهيدروكربون، الشكل 17.3 (17).

يبين لزوجة بعض المركبات البرافينية والأروماتية الصرفة حسب عدد ذرات الكربون. لمعرفة أكثر عن هذا الموضوع يمكن الرجوع إلى المرجع Handbook of Natural Gas Engineering حيث يزود الباحث عن لزوجة كل من الهيدروكربونات النقية السائلة والبخارية.



الشكل 17.3 اللزوجة الكينيماتية للمواد الهيدروكربونية السائلة.

5.8.3 لزوجة الأبخرة

أما بالنسبة للغازات أو الأبخرة فان اللزوجة تتغير بتغير درجة الحرارة والضغط معا. الشكل 18.3 يبين لزوجة الأبخرة تحت ضغط 1 atm وفق الوزن الجزيئي فقط ولا تأثير هنا للتركيبة الكيميائية (33).

أما إذا كان الضغط أكبر من 1 atm فإن المخطط يأخذ شكلا آخر كما هو مبين في الشكل 19.3(34) الذي يعطي العلاقة بين لزوجة بخار تحت الضغط P واللزوجة عند ضغط 1atm حسب الإحداثيات المختزلة أو شبه المختزلة.

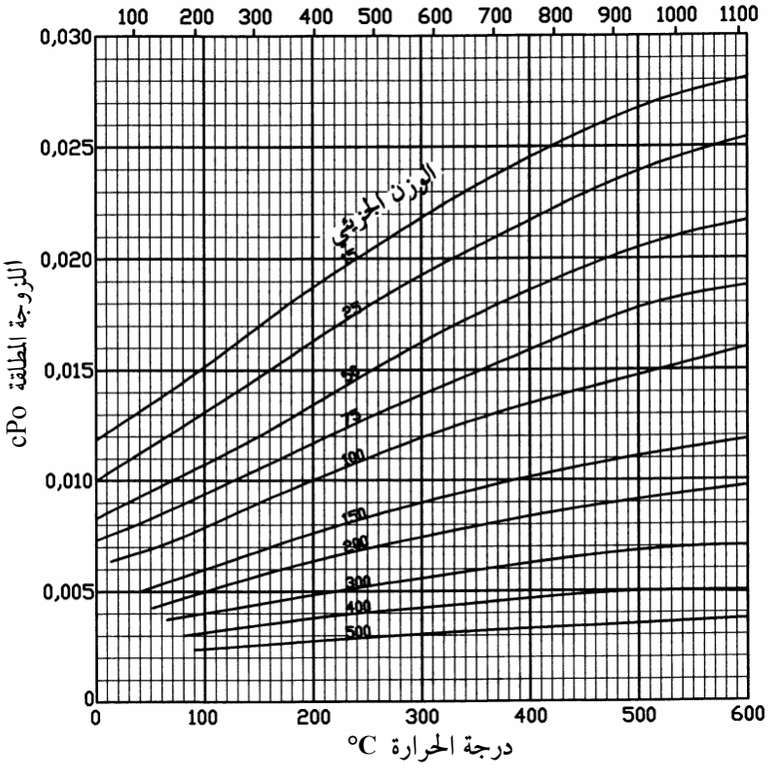
$$P_r = \frac{P}{P_{cr}}$$

أي

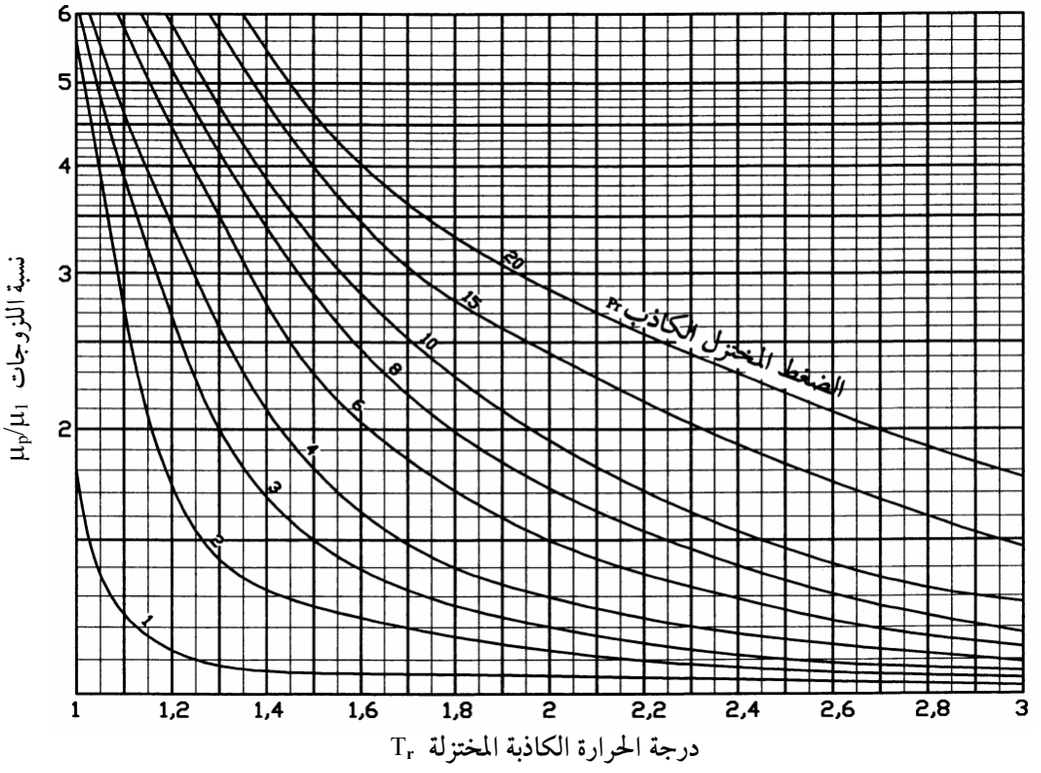
$$T_r = \frac{T}{T_{cr}}$$

حيث: T_r- درجة الحرارة المختزلة، T_{cr}- درجة الحرارة الحرجة، T- درجة الحرارة الموجودة في المنظومة،

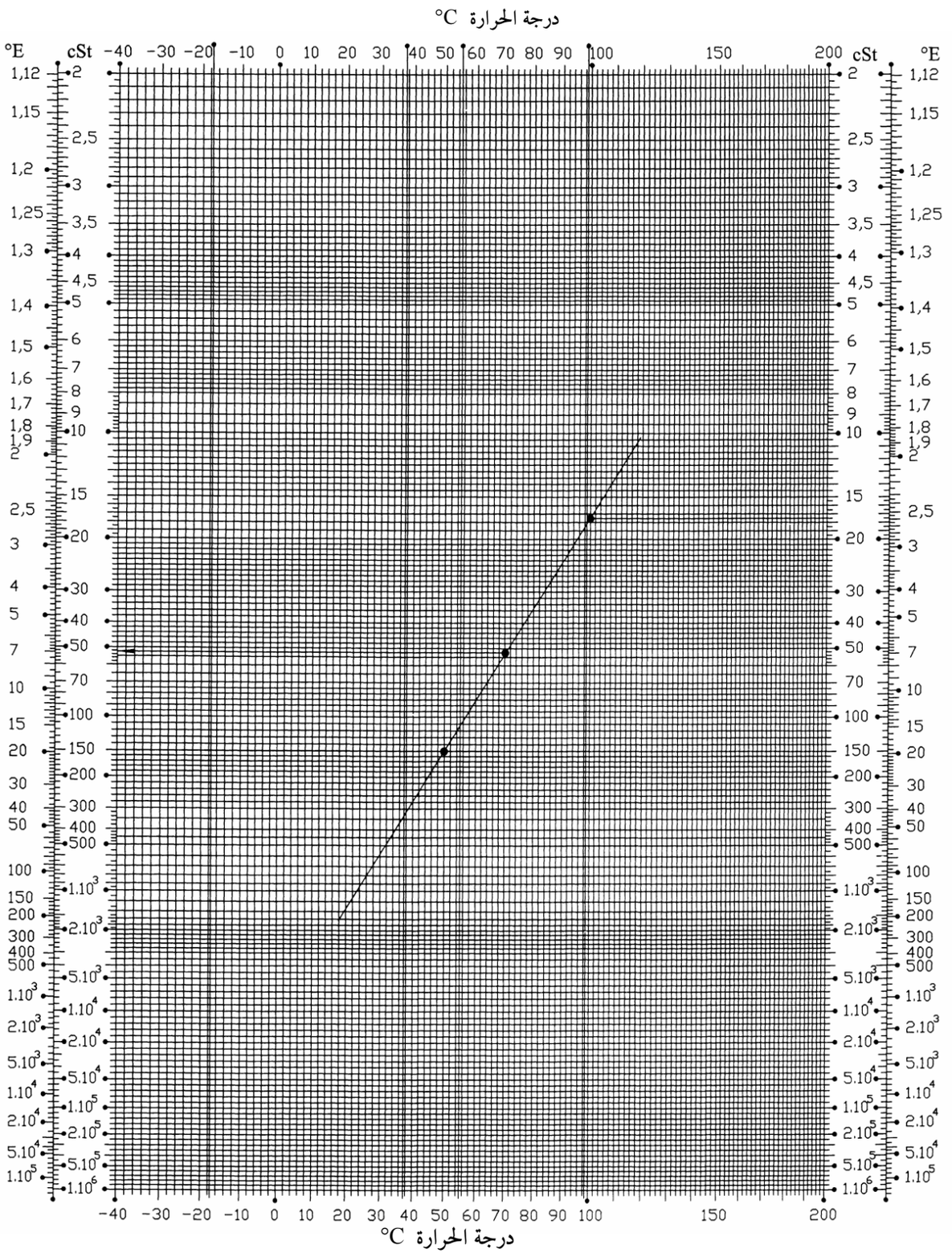
P_r- الضغط المختزل، P_{cr} - الضغط الحرج ، P - الضغط الموجود في المنظومة.



الشكل 18.3 لزوجة الهيدروكربونات الغازية تحت ضغط atm 1



الشكل 19.3 لزوجة الهيدروكربونات الغازية تحت الضغط.



الشكل 20.3 العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة (28).

ومن جهة أخرى لإيجاد لزوجة خليط من الغازات في الضغط الجوي ماكسويل يقترح صيغة الجمع التالية:

$$\mu_m = \frac{\sum N_i \mu_i \sqrt{M_i}}{\sum N_i \sqrt{M_i}} \qquad [102.3]$$

حيث: Ni- التركيب المولي لمركب (i)،

MI- الوزن الجزيئي لمركب (i)؛

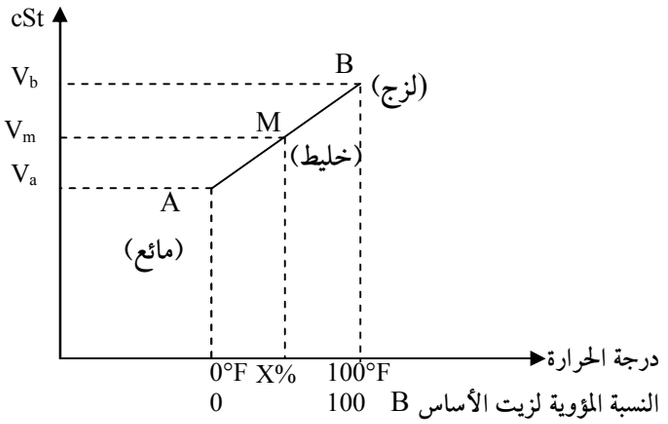
μ- اللزوجة الديناميكية لمركب (i).

6.8.3 لزوجة المخالط أو القطفات البترولية

علاقة اللزوجة بدرجة الحرارة يعتبر أمرا في غاية الأهمية، إذ تنخفض لزوجة سائل بارتفاع درجة الحرارة وتزداد بانخفاضها مثلها مثل الكثافة. لذلك توجد مخططات على شكل خطوط بيانية تربط العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة بشكل عام، وترسم هذه المخططات عادة على ورق بياني لوغاريتمي نحصل من خلالها على العلاقة على شكل خطوط مستقيمة. وبذلك يمكن قراءة اللزوجة عند أي درجة حرارة، أو العكس أي قراءة درجة الحرارة للحصول على أي لزوجة. الشكل 20.3 (28).

الشكل 21.3 (17) يربط كل منهما العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة على شكل خطوط بيانية مستقيمة تمثل تغير اللزوجة الكينماتية (cSt) درجتين حراريتين مختلفتين أو أكثر تسمح بمعرفة نوعية الهيدروكربون أو القطفة البترولية.

مثال: إذا كانت لزوجة قطفة زيتية عند درجة حرارة 100 °C و 50 °C تساوي على التوالي 2.6 °E و 20 °E. عين لزوجة الزيت بوحدات °E عند درجة حرارة 70 °C.



الشكل 21.3 استخدام المخطط اللوغاريتمي ASTM.

الحل: من خلال الشكل 20.3 (28) نرسم خطا بيانيا يجمع بين اللزوجتين عند 50 °C و 100 °C، ثم من درجة 70 °C نرسم خطا عموديا يتقاطع مع الخط البياني، من نقطة التقاطع نرسم خطا أفقيا إلى أن يتقاطع مع سلم الوحدات عندئذ تقرأ اللزوجة وهي 7.1°E أو 54 cSt.

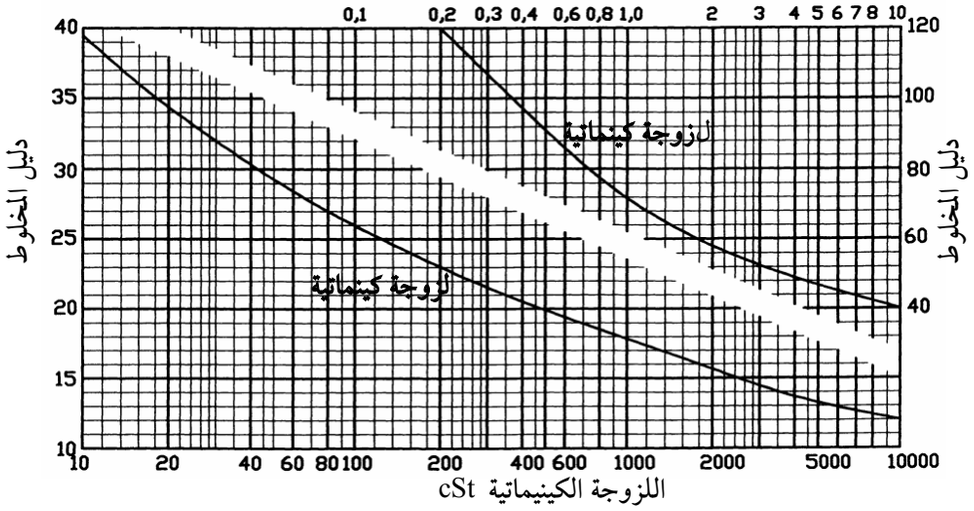
اللزوجة خاصية لا تتمتع بخاصية الجمع، لذلك لا يمكن حساب لزوجة خليط مكون من منتجين نفطيين كمقدار وزني متوسط. وعند وجود اختلاف كبير بين لزوجة هذين المنتجين تكون لزوجة الخليط المحسوبة من المعادلة الخطية أكبر من اللزوجة المعينة بالتجربة وعلى أساس النتائج التجريبية تم اقتراح عدة صيغ تسمح من خلالها تعيين لزوجة خليط ما.

أولا- الشركة الأمريكية لاختبار المواد ASTM (35) أوصت باستخدام المخطط البياني اللوغاريتمي "لزوجة –درجة الحرارة" الشكل 21.3.

وقد اقترحت استعمال الجزء (0–100°F) الخاص بدرجات الحرارة كسلم للنسبة المئوية للمركب الأكثر ميعاً في الخليط. وفي هذه الحالة ولقياس لزوجة خليط مكون من منتجين نفطيين A وB، نضع عند نقطة 0°F لزوجة المركب الأكثر لزجا (va) وعند نقطة 100 °F لزوجة المركب الأكثر ميعا (vb) (أي لزوجة منخفضة) بحيث يكون قياس كل من اللزوجتين في

نفس درجة الحرارة. ثم توصل النقطتان بخط مستقيم لنحصل على نقطة تمثل لزوجة المخلوط وفقاً لتركيبه حيث x % تمثل النسبة المئوية للمركب الأكثر لزجاً. هذه الطريقة تعطي نتائج جيدة عندما يكون للمنتجات النفطية معامل لزوجة (VI) متقاربة

ثانيا- ماكسويل يقترح استخدام ما يسمى بطريقة المزج وهي تعويض اللزوجات بقيم معاملها التي تتمتع بخاصية الجمع. الشكل 22.3 (15) يحدد الصلة بين اللزوجة الكينماتية ومعامل المزج. وبهذه الطريقة نحصل أولاً على قيم معامل المزج ثم على لزوجة الخليط بالسنتي ستوكس.



الشكل 22.3 دليل المخلوط للزوجة الكينماتية.

ونبقى مع تعيين لزوجة المخالط. فقد تم وضع مخطط اللزوجة البياني المسمى بمخطط مولين قورفيتش Moline Gourvitch الشكل 23.3 (23)، وعن طريقه يمكن حل إشكاليتين اثنتين وهما:

الأولى: تعيين لزوجة المخلوط لمركبين اثنين بنسبتين محددتين وبلزوجتين مختلفتين مأخوذتين في نفس درجة الحرارة.

الثانية: تعيين النسبة بين المركبين في المخلوط للحصول على منتج ذي لزوجة معينة في درجة حرارة معينة.

المثالان يبينان بوضوح كيفية استعمال هذا المخطط.

مثال 1: خليط متكون من مركبين A و B.

المركب A له لزوجة $\nu 50 = 12$ cSt.

المركب B له لزوجة $\nu 50 = 60$ cSt .

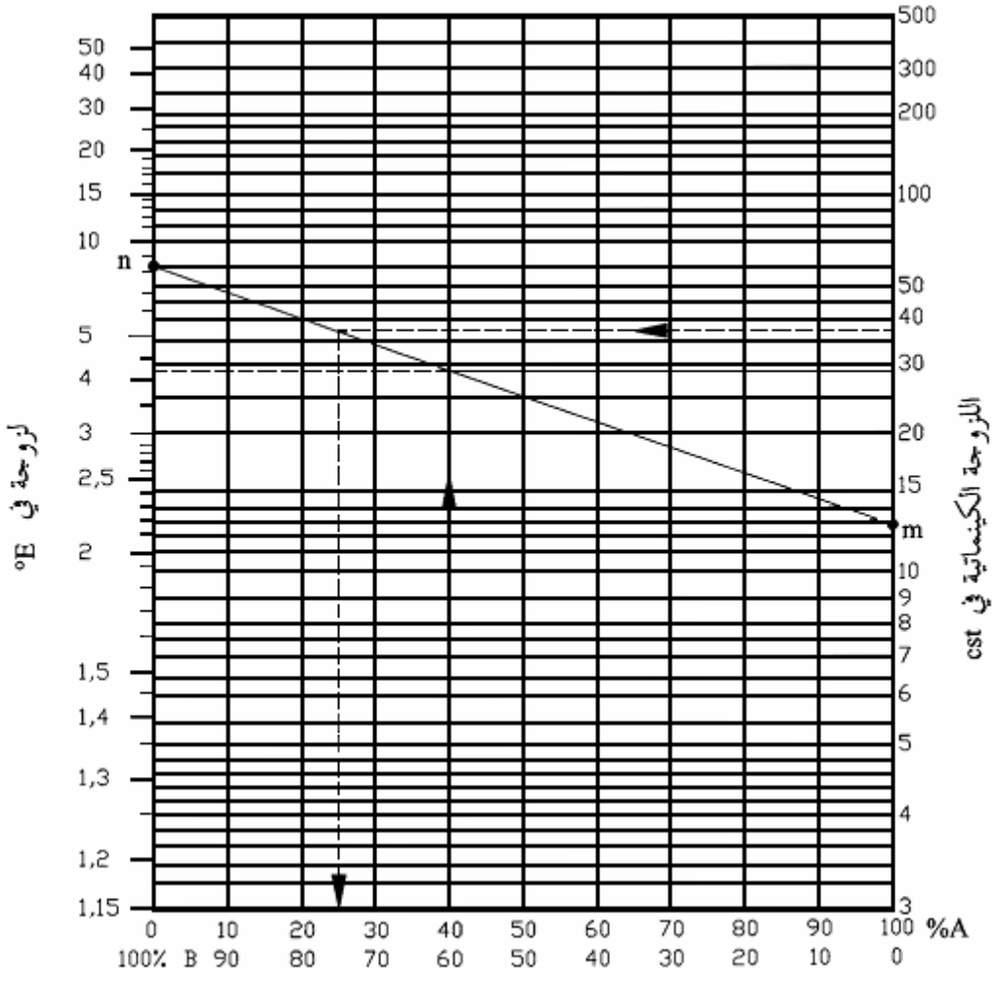
أوجد لزوجة هذا الخليط عند درجة حرارة 50 °C متكون من 40 % حجماً من زيت A و 60 % حجماً من زيت B.

الحل لتعيين لزوجة هذا المخلوط، وعن طريق الشكل 23.3 توضع نقطة (m) على الإحداثي العمودي المقابل لنسبة 100 % للزيت الذي لزوجته $\nu 50 = 12$ cSt، ونقطة (n) على الإحداثي العمودي المقابل لنسبة 100 % للزيت الذي لزوجته $\nu 50 = 60$ cSt ثم توصل النقطتان بخط مستقيم وبعد ذلك توضع نقطة على المحور الأفقي تمثل النسبة المئوية لكل من المنتجين مركب A = 40 % ومركب B = 60 % ويرسم خط عمودي حتى يتقاطع مع الخط المستقيم (mn) في نقطة (c).

ثم رسم من النقطة c خط مواز للمحور الأفقي إلى أن يتقاطع مع المحور العمودي فان نقطة التقاطع تعطينا قيمة لزوجة المخلوط وهي v50 = 30 cSt أنظر الشكل 23.3 .

مثال 2 : حدد النسبة المؤوية للمركبين A و B للحصول على مخلوط ذي لزوجة، عند درجة الحرارة 50 °C، v50 = 40 cSt.

الحل: لإيجاد لزوجة هذا المخلوط، ودائما عن طريق الشكل. 23.3، تحدد النسبة بين المركبين بالطريقة الآتية: يوصل خط مستقيم من اللزوجة المطلوبة إلى أن يتقاطع مع المستقيم الأول (الموجود في المثال الأول)، ثم يسقط من نقطة التقاطع عمود على المحور الأفقي، نقطة تقاطع هذا العمود مع المحور الأفقي يعطي مباشرة النسبة بين المركبين وهي على التوالي % 25 بالنسبة للمركب (A) و % 75 بالنسبة للمركب (B).



الشكل 23.3 مخطط مولين غورفيتش Moline Gourvitch للزوجة المخاليط.

الفصل الرابع

الخواص الحرارية للنفط ومشتقاته

قبل التطرق إلى الحديث عن الخواص الحرارية يجدر بنا التحدث عن بعض المفاهيم الخاصة بالحرارة.

مبدأ الحرارة Heat

الحرارة شكل من أشكال الطاقة الداخلية في حالة انتقال. وهي عبارة عن عملية انتقال طاقة من جزء من المنظومة لآخر أو من منظومة لأخرى بفعل فرق درجات الحرارة. ويطلق عليها في أغلب الأحيان بالطاقة الحرارية. وانتقال الطاقة من جسم أكثر حرارة إلى جسم أقل حرارة يتم بمعية جسيمات أي جزيئات لها أكبر طاقة (24).

1.4 الظواهر الفيزيائية أو تغيير الحالات

من المعروف أن كل جسم أو مادة متكونة من ذرات أو هي تجميع ذرات يتكون منها ما يسمى بجزيئات. وقد تظهر المادة على أشكال أو حالات مختلفة: صلب، سائل أو غاز. هذه الحالات تتميز حسب شدة تحريك أو خلط الذرات، وكلما كان التحريك عاليا كلما كانت المادة متجهة أكثر إلى الحالة الغازية. وتغيير هذه الحالات يكون على حساب كمية الحرارة الموجبة أو السالبة المزودة بها هذه المادة (ENSPM).

وبصفة عامة للحرارة ظاهرتان فيزيائيتان:

الظاهرة الأولى: إمداد جسم ما بحرارة حيث ينتج عنه:

1- رفع درجة الحرارة لهذا الجسم

2- وإحداث تغيير في الحالة الفيزيائية لهذا الجسم، وفي هذه الحالة يترتب عنها:

أ- إما انصهار جسم صلب

ب- أو تبخر سائل

الظاهرة الثانية: سحب حرارة من جسم ما وينتج عنه:

1- انخفاض في درجة الحرارة لهذا الجسم

2- تغيير أيضا في الحالة الفيزيائية لهذا الجسم، وفي هذه الحالة يكون التغيير:

أ- إما بتكثيف بخار

ب- أو تصلب سائل

من جهة أخرى ولأسباب تخص الحسابات يجب التمييز بين:

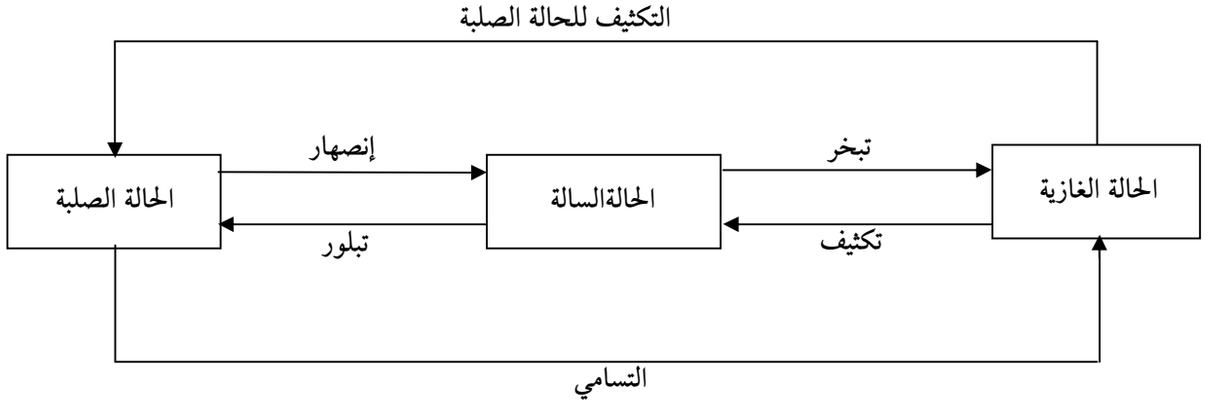
• **الحرارة المحسوسة** هي عبارة عن تزويد جسم ما بحرارة أو سحبها منه والتي ينتج من خلالها تغيير في درجة الحرارة دون تغيير في الحالة الفيزيائية لهذا الجسم.

• **الحرارة الكامنة** هي عبارة عن تزويد جسم ما بحرارة أو سحبها منه مع تغيير في الحالة الفيزيائية لهذا الجسم. ,قد يتم تغير الحالات الفيزيائية عند درجة حرارة وضغط ثابتين عندما يتعلق الأمر بأجسام نقية.أما بالنسبة للمخالط فإن تغيير الحالة الفيزيائية يتم مع تغيير درجة الحرارة.

• **السعة الحرارية** هي عبارة عن انتقال كمية حرارة في منظومة ما مع تغيير في درجة الحرارة من t_i إلى t_f وتعرف بالسعة الحرارية المتوسطة للمنظومة أو الحرارة النوعية، وتكتب بالصيغة التالية (23).

$$C = \frac{Q}{t_f - t_i}$$

يمكن توضيح تغيير هذه الحالات على شكل المخطط التالي:



2.4 وحدات كمية الحرارة

نظرا لأن الحرارة صورة من صور الطاقة وأن الجول هو الوحدة العامة للطاقة، فإنه يمكن استخدام نفس الوحدات المستعملة للشغل والطاقة وهي الجول Joules، أو كيلو واط/ ساعة Kilowatt/hour.

غير أنه في الصناعة يستخدم عادة وحدة خاصة لقياس كمية الحرارة وهي: **الكالورى** Calorie (Cal) وعناصرها المتعددة **الكيلوكالوري** Kilocalorie (Kcal) و الترمي Thermie (th).

1.2.4 السعة الحرارية للماء أو الكالوري أو (السعرة الحرارية)

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد (1g) من الماء المقطر درجة مئوية واحدة (سلسيوسCelsius) من 14.5 إلى 15.5 °C (24).

نسبت وحدة الكالوري للماء عندما بدء بموضوع قياس الحرارة لأول مرة في القرن الثامن عشر، وقد تم حصر قياسات درجات الحرارة بين 14.5 °C و 15.5 °C (24).

وتم اختيار هذين الرقمين 14.5 °C و 15.5 °C عندما اكتشف عن طريق التجربة أن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد (1g) من الماء من 0 إلى 1°C تختلف عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة الحرارة نفس الكمية من الماء من 30 °C إلى 31 °C.

لذلك يمكن تعريف الكالوري بأنه الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد (1g) من الماء من 14.5 إلى 15.5 °C.

2.2.4 الكيلوكالوري (كيلو سعرة) Kilocalorie (kcal)

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كيلو غرام واحد (1kg) من الماء المقطر درجة مئوية واحدة (1 °C من **14.5 °C** إلى **15.5 °C**).

مثال- لرفع درجة حرارة كيلو غرام واحد من الماء المقطر السائل من 30 °C إلى 50 °C، يجب تزويد هذا الماء بـ

1kcal x 20 أي 20 kcal.

3.2.4 الترمي Thermie (th)

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة طن واحد من الماء المقطر درجة مئوية واحدة (1 °C) وفي نفس المجال الحراري وتساوي مليون كالوري أي 1 000 000 cal = 1000 kcal = 1th.

إذن

1kcal = 1000 cal
1 th = 1000 kcal
1th = 1000 000 cal

ومن ناحية أخرى

1 cal = 4.1855 J
1 kcal = 4.1855 kJ
1 th = 4.1855 M J

1 kilocalorie = 4.1855 kJ

1 kilojoule = $23.90.10^{-2}$ kcal

مثال- كم هي كمية الحرارة اللازمة لتسخين طنا واحدا من الماء من 20 °C إلى 100 °C ؟

الجواب: الفرق في درجة الحرارة هو: $\Delta T = 100 - 20 = 80$ °C .

وحسب التعريف، الكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحدة طنا من الماء هي **الترمي** 1thermie.

إذن لتسخين الماء من 20 °C إلى 100 °C يجب صرف كمية من الحرارة تساوي 80 th.

4.2.4 وحدة حرارة بريطانية British Thermal Unit (BTU)

وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة باوند واحد من الماء المقطر درجة فهرنهيت واحدة Fahrenheit (°F).

1 BTU/lb = 2.326 kJ/kg
1 BTU/lb = 0.555 kcal/k

توجد وحدات أخرى للطاقة تستعمل لقياس الحرارة مثلا الكيلو واط ساعة kilowatt hour (kwh).

1 kWh = 3600 kJ = 860.42 kcal = 0.860 th
1 th = 1.162 kWh

3.4 السعة الحرارية النوعية Specific Heat Capacity C

كما سبق ذكره آنفا، أنه إذا تم تزويد 1kg من الماء المقطر بكمية حرارة تقدر بـ 1kcal فإن درجة حرارته سترتفع بـ 1°C. وإذا قدمنا نفس كمية الحرارة أي 1kcal لمواد أخرى لها نفس الكتلة، فإننا نلاحظ أن ارتفاع درجة الحرارة سيختلف حسب الأجسام المعنية كما هو مبين في الجدول 1.4.

الجدول 1.4 الحرارية النوعية C مع ارتفاع درجات الحرارة لبعض المواد

المادة	وزن المادة	كمية الحرارة المزودة	ارتفاع درجات الحرارة
الماء المقطر السائل	1 kg	1kcal	1 °C
بخار الماء			2 °C تقريبا
هيدروجين غازي			0.3 °C تقريبا
نفط خام			2 °C تقريبا
ألومينيوم			5 °C تقريبا

المصدر: ENSPM – Formation Industrie.

وانطلاقا من هذا ومن أجل معرفة سلوك مختلف الأجسام عند تزويدهم بكمية من الحرارة فإنه يتعين علينا تحديد خاصية تقيس هذا السلوك لكل جسم على حدة تسمى **بالسعة الحرارية النوعية** التي نختصرها **بالحرارة النوعية** والتي يرمز لها بحرف C .

1.3.4 تعريف الحرارة النوعية

الحرارة النوعية لجسم ما هي كمية الحرارة التي يجب توفيرها ل1 كيلوغرام من هذا الجسم لرفع درجة حرارته بمقدار 1 درجة حرارة مئوية (1 °C سلزيوس).

وحدة الحرارة النوعية اصطلاحا هي: (جول/ كيلو غرام درجة مئوية) (J/kg °C).

عمليا في الصناعة يستعمل في أغلب الأحيان كالورى/ غرام سلزيوس (cal/g °C) أو ما يعادلها.

إذن وحدات الحرارة النوعية هي كالتالي:

$$\left[\frac{th}{t\,°C}\right] \quad \text{أو} \quad \left[\frac{kcal}{kg\,°C}\right] \quad \text{أو} \quad \left[\frac{cal}{g\,°C}\right]$$

أما الوحدة الانجلو- سكسونية المستعملة فهي: $\left[\frac{BTU}{lb\,°F}\right]$

تجدر الإشارة هنا أن الحرارة النوعية لجسم ما ليست هي نفس الحرارة النوعية لكل درجات الحرارة. فهي كما سنرى دالة خطية لدرجة الحرارة .

لنأخذ الماء المقطر السائل كمثال، قيمة الحرارة النوعية لهذا الأخير تختلف باختلاف درجات الحرارة كالتالي:

- 1kcal/kg °C عند 15 °C.
- 0.96 kcal/kg °C عند 100 °C .
- 1.06 kcal/kg °C عند 200 °C.
- 1.39 kcal/kg °C عند 300 °C.

الجدول 2.4 قيم الحرارة النوعية عند 50 °C لبعض المواد سائلة، غازية وصلبة

سائل عند 50 °C		غاز عند 50 °C , 1 atm		مواد صلبة عند 50 °C	
المادة	الحرارة النوعية C kcal/kg °C	المادة	الحرارة النوعية C kcal/kg °C	المادة	الحرارة النوعية C kcal/kg °C
ماء مقطر	1	بخار الماء	0.45	قرميده	0.30
إيزوبروبيل كحول	0.70	بروبان غازي	0.43	ألومينيوم	0.21
بروبان	0.68	إيزوبوتان غازي	0.39	نحاس	0.10
إيزوبوتان	0.63	هواء أو دخان	0.24	حديد	0.11
بنـزين	0.52	هيدروجين	3.5	جليد (ماء)	0.51
بنـزول	0.43				

المصدر: ENSPM – Formation Industrie.

2.3.4 الحرارة النوعية للمنتجات النفطية

أما بالنسبة للمنتجات البترولية فانه إذا تم تسخين كيلو غراما واحدا من منتج بترولي بدءا من درجة حرارة t_i إلى درجة حرارة t_f، فانه يجب صرف كمية من الحرارة المعبر عنها بـ (Q).

وانطلاقا من هذا فإنه يمكن كتابة الحرارة النوعية وفق الصيغة التالية (23) (24) .

أي
$$C = \frac{Q}{t_f - t_i} \text{ Kcal/kg °C} \qquad [1.4]$$

حيث: C - الحرارة النوعية المتوسطة أو السعة الحرارية للمنتج البترولي في نطاق حراري t_i إلى t_f .

فإذا قربنا هذه الكمية الحرارية المستهلكة إلى مجال ضيق جدا في درجات الحرارة بحيث يكون فرق درجات الحرارة بين بداية التسخين ونهايته بلغ منتهاه في التصغير أي dT،

حيث
$$C = \lim \frac{Q}{t_f - t_i} \ell \text{ Kcal/kg °C} \qquad [2.4]$$

فإننا نحصل على ما يسمى بالحرارة النوعية الحقيقية لمنتج بترولي طبقا لدرجة الحرارة المعطاة. وتصبح الصيغة السابقة بالشكل التالي:

$$C = \frac{dQ}{dT} \text{ Kcal/kg °C} \qquad [3.4]$$

وكلما كان مجال درجة الحرارة أكثر تصغيرا كلما اقتربت قيمة الحرارة النوعية المتوسطة من الحرارة النوعية الحقيقية. وقد يكون للحرارة النوعية قيمة صفر أو قيمة سالبة أو قيمة موجبة أو لانهاية حسب الإجراء الذي تتبعه المنظومة أثناء عملية انتقال الحرارة.

ويرمز للحرارة النوعية بـ C_p عندما يكون الضغط ثابتا وتسمى بالحرارة النوعية عند ثبات الضغط أي أن C_p دالة الضغط P ودرجة الحرارة T حيث الصيغة التالية:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \qquad [4.4]$$

وعند ثبات الحجم يرمز للحرارة النوعية بـ C_v وتصبح كالآتي:

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v \qquad [5.4]$$

وعموما يستخدم للمنتجات النفطية الحرارة النوعية C_p أي عندما يكون الضغط ثابتا.

3.3.4 الحرارة النوعية للغازات المثالية

الحرارة النوعية للغازات المثالية C_p عند الضغط الثابت .P = const أو C_v عند الحجم الثابت .V = const لا تتعلق بالضغط، فهي مرتبطة مع بعضها وفق معادلة مايير Mayer (17) أي:

$$C_p - C_v = R \qquad [6.4]$$

من خلال هذه المعادلة يتبين لنا أن الحرارة النوعية عند الضغط الثابت أعلى من الحرارة النوعية عند الحجم الثابت بكمية الحرارة المستهلكة عند تمددية الغاز، أي:

$$C_p = C_v + R$$

حيث: R – الثابت العام للغازات المثالية

$$R = 1.987 \text{ cal /g mole °K}$$

و

$$R = 1.987 \text{ BTU /lb mole °R}$$

ولحساب الحرارة النوعية المولية تستعمل المعادلة التالية:

$$C_p - C_v = \frac{R}{M} \qquad [7.4]$$

حيث: M – الوزن الجزيئي للغاز.

وبذلك يمكن كتابة المعادلة السابقة كالتالي:

$$MC_p - MC_v = R \qquad [8.4]$$

أو

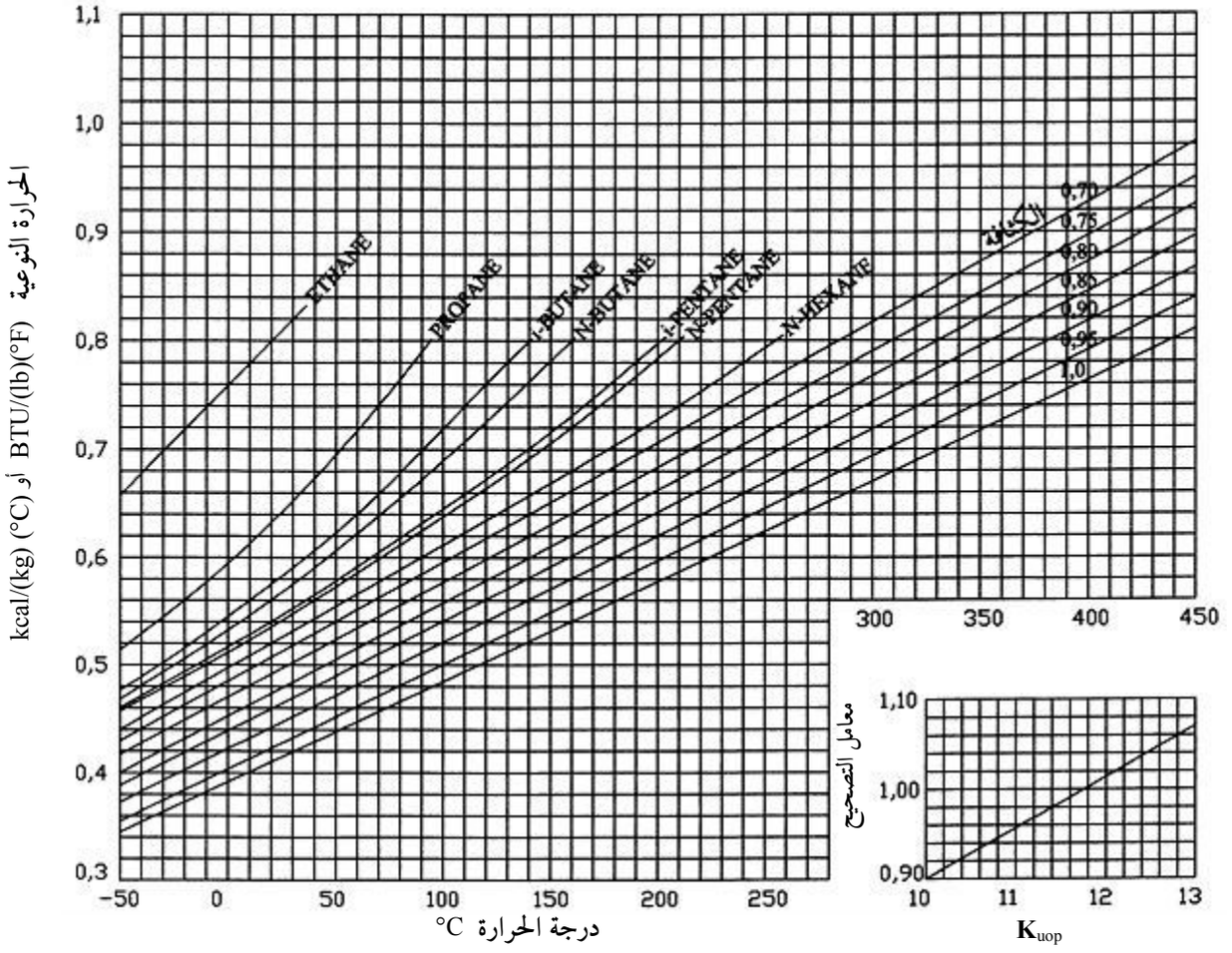
$$MC_p - MC_v = 1.987 \text{ cal /g mole °K}$$

للحرارة النوعية أهمية خاصة عند وضع الاتزان الحراري، لذلك توجد مخططات يمكن من خلالها إيجادها وفقا لدرجة الحرارة.

ومن جهة أخرى فإن الحرارة النوعية في الطور السائل هي في الواقع دالة خطية لدرجة الحرارة، وتخص كل الهيدروكربونات عدا الخفيفة أي C_5 كما هو موضح في الشكل 1.4 الذي يوضح بالإضافة إلى العلاقة بين الحرارة النوعية ودرجة الحرارة، العلاقة بين الحرارة النوعية من جهة والكثافة والطبيعة الكيماوية للمنتجات البترولية من جهة أخرى بحيث يجب الأخذ بعين الاعتبار منحنى التصحيح وفق معامل المماثزة (K_{UOP}) الموجود على يمين الشكل 1.4 وذلك بضرب هذا التصحيح في قيمة الحرارة النوعية (36).

كذلك فإن الحرارة النوعية للمنتجات البترولية عند ضغط ثابت في الطور البخاري تخضع أيضا وبصفة محسوسة إلى الضغط بالإضافة إلى التغيرات الأنفة الذكر كالحرارة والطبيعة الكيميائية. الشكل 2.4 (36) يعطي قيم الحرارة النوعية

للمنتجات البترولية الغازية تحت ضغط جوي أو أقل منه حسب عامل التمييز (K_{uop}).



الشكل 1.4 الحرارة النوعية للهيدروكربونات والقطفات البترولية السائلة.

العالم السوفياتي كرافاييف (23) وآخرون درسوا الحرارة النوعية للمنتجات البترولية السائلة والعلاقة الموجودة بينها وبين الحرارة والطبيعة الكيمائية. نتائج هذه الدراسات أكدت أن الحرارة النوعية للمنتجات البترولية السائلة تتغير بتغير درجات الحرارة والطبيعة الكيميائية لهذه المنتجات، ووضعوا لهذه العلاقة المعادلة التالية:

$$C_t = \frac{1}{\sqrt{d_{15}^{15}}} \left(0.403 + 0.00081\,t\right) \quad \text{Kcal/kg °C} \qquad [9.4]$$

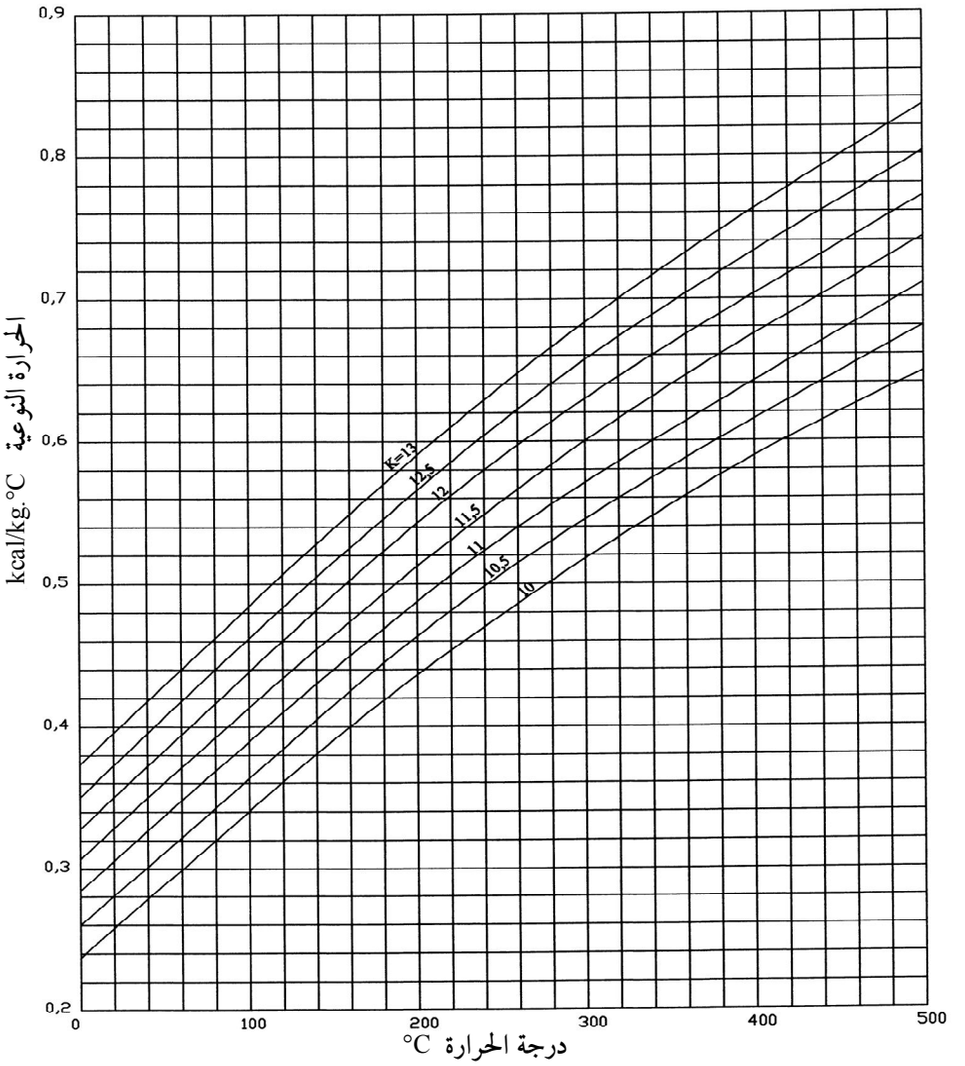
حيث:

d_{15}^{15} – كثافة المنتج البترولي عند درجة الحرارة 15 °C.

t- درجة الحرارة التي يتم عندها تعيين الحرارة النوعية.

أخيرا Hougen و Watson وضعا مخططا الشكل 3.4 وفقا للإحداثيات المختزلة أو شبه المختزلة (26) والذي يسمح بتقدير الحرارة النوعية الجزيئية تحت ضغوط أكثر من 1atm مع إعطاء المصطلح التصحيحي ΔC_p.

يستخلص من هذه العلاقة أن الحرارة النوعية لمنتج بترولي تنقص بازدياد قيمة الكثافة وتزداد بارتفاع درجة الحرارة الشكل 4.4 يبين الحرارة النوعية لبعض الهيدروكربونات الغازية والسائلة وفق الكثافة ودرجات الحرارة (28).



الشكل 2.4 الحرارة النوعية للقطفات البترولية عند ضغط 0- 1 atm.

4.3.4 الحرارة النوعية لخليط من المنتجات النفطية

حساب الحرارة النوعية لخليط من المنتجات النفطية يتم إذا عرفنا مسبقا تركيب الخليط ومن خلاله معرفة الحرارة النوعية ونسبة التركيز وزنا لكل مركب في الخليط، وذلك وفق المعادلة التالية:

$$C_m = C_1x_1 + C_2x_2 + \cdots + C_nx_n \qquad [10.4]$$

حيث: - C_m ، C_1 ، C_2 ، ... ، C_n - الحرارة
النوعية للخليط ومركباته، في kcal/kg °C
- x_1 ، x_2 ، ... ، x_n - تركيز المركب

5.3.4 كمية الحرارة المحسوسة

من خلال ما تقدم، فإن حساب كمية الحرارة المحسوسة Q_s (kcal) اللازمة لرفع درجة حرارة من t_1 إلى t_2 لكتلة

جسم m (kg) ذات حرارة نوعية C (kcal/kg °C) يكون وفق الصيغة التالية:

$$Q_s = m\ C\ (t_2 - t_1) \qquad [11.4]$$

عادة ما يعبر عن الفرق بين $(t_2 - t_1)$ بـ Δt. إذن المعادلة السابقة تأخذ الصيغة التالية:

$$Q_s = m\ C\ \Delta t \qquad [12.4]$$

مثال: ما هي كمية الحرارة الضرورية لرفع درجةحرارة 1.5 kg من ماء سائل من 15 إلى 80 °C ؟

الحل:

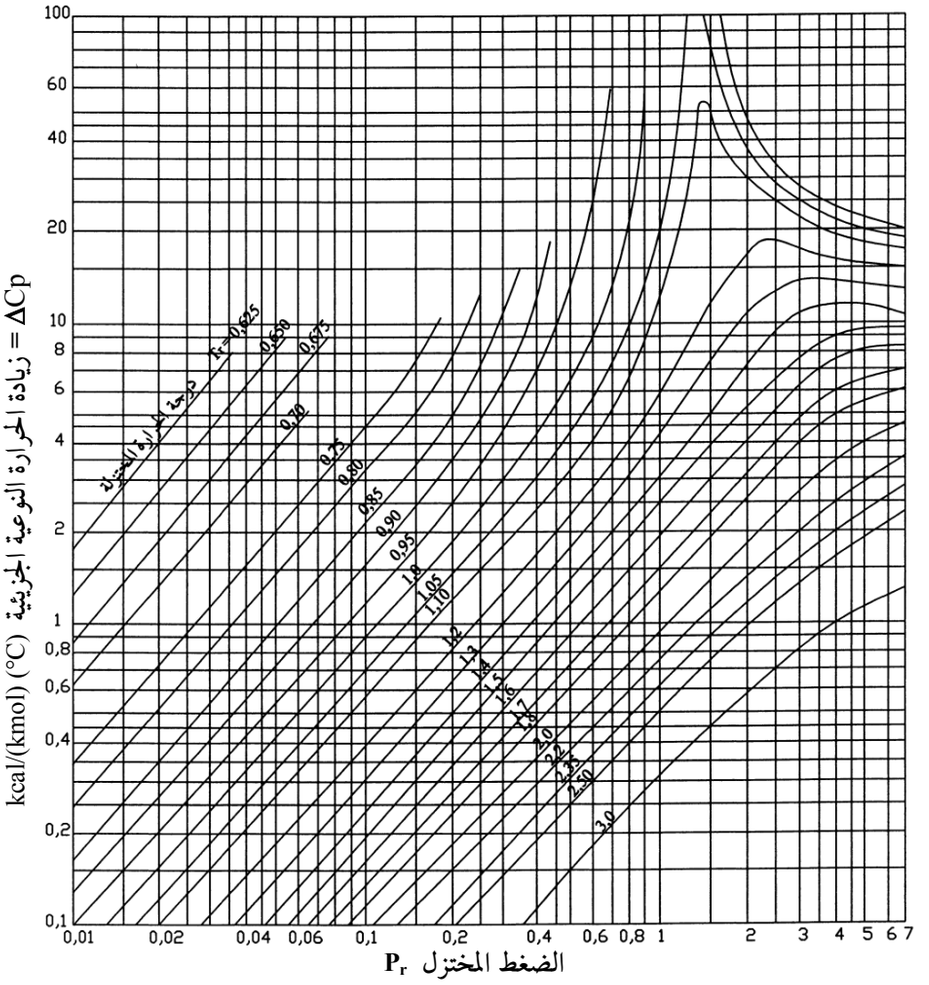
$m = 1.5$ kg

$C = 1$kcal/kg °C

$\Delta t = 80 - 15 = 65$ °C

إذن حسب المعادلة [12.4] نجد التالي:

$$Q_s = 1.5 \times 1 \times 65 = 97.5 \quad \text{kcal}$$



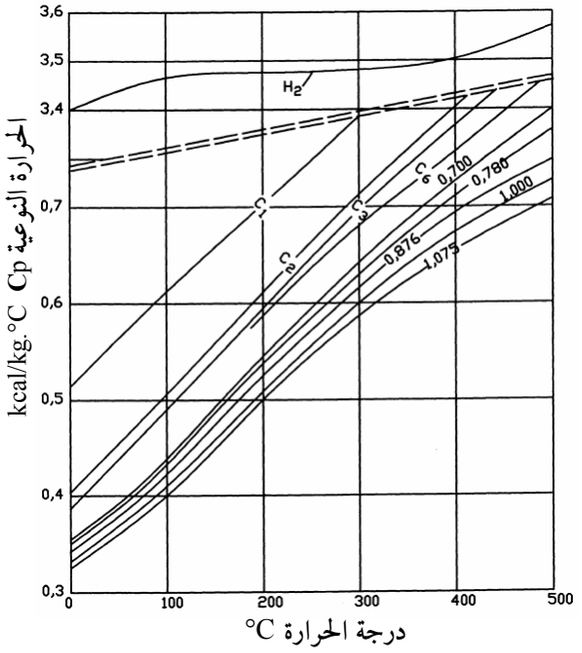
الشكل 3.4 تصحيح الحرارة النوعية الجزيئية وفق الضغط.

يجب التذكير في هذا الصدد أن المعادلة السالفة الذكر لا تنطبق إلا على التسخين المسبق أو تبريد سائل أو بخار ولا يخضعان لتغيير حالتهما الفيزيائية. وفي حالة

التبادل الحراري حيث يتم تغيير الحالات الفيزيائية للمائع ، فإنه من الضروري الأخذ بعين الاعتبار ما يسمى بالحرارة الكامنة وهو ما سنتطرق لها لاحقا.

4.4 الحرارة الكامنة

هناك العديد من الأجهزة في وحدات الإنتاج وبشكل خاص وحدات التكرير والبتروكيمياء تعمل على إحداث ظواهر فيزيائية كالتبخر أو التكثيف وغيرهما. ومثل هذه الأجهزة: الأفران، المراجل (إعادة الغلي أو التبخير) ، المكثفات، مولدات بخار الماء إلخ.... هذه الظواهر الفيزيائية لا تحدث إلا عن طريق إمداد أو تقليص كمية من الحرارة اللازمة لرفع حرارة جسم ما أو تخفيضها لتحقيق تغيير في الحالة لهذا الجسم كما سبق ذكره. هذه الكمية من الحرارة يطلق عليها الحرارة الكامنة وانطلاقا من هذا التعريف توجد عدة حرارات كامنة وهي الحرارة الكامنة للتبخر، الحرارة الكامنة للتكثيف، الحرارة الكامنة للانصهار وللتسامي أو التصعيد.



الشكل 4.4 الحرارة النوعية لبعض الهيدروكربونات وفق الكثافة النسبية ودرجة الحرارة.

1.4.4 الحرارة الكامنة للتبخر Latent heat of vaporization (ℓ)

يطلق على حرارة التبخر الكامنة كمية الحرارة الضرورية لتحويل وحدة وزن مادة ما أو جزيء سائل إلى بخار عند درجة حرارة غليانه. ويرمز إليها بالحرف الإغريقي (Λ) lambda أو (ℓ). كذلك تعرف بـ فرق الاتثالبي أو المحتوى الحراري (ΔH) بين البخار والسائل المشبع للمركب عند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت.

وبعبارة أخرى يطلق على حرارة التبخر الكامنة لخليط ما، كمية الحرارة الضرورية للحصول على تغيير الحالة أي من درجة حرارة بداية التبخر إلى درجة حرارة نهاية التبخر.

تجدر الملاحظة هنا، أنه أثناء عملية التبخر كل من الطورين البخاري والسائل يكونان في حالة اتزان. وفي نهاية التبخر، البخار المحصل عليه يسمى بالبخار المشبع Saturated vapor (SV).

من جهة أخرى، فإنه كلما زدنا في إمداد كمية أخرى من الحرارة المحسوسة للبخار كلما ارتفعت درجة الحرارة من جديد وابتعدت عن ظروف التشبع. وفي هذه الحالة نحصل على ما يسمى بالبخار الجاف Dry steam (DS) أو بخار محمص Superheated steam (SS).

في حالة الهيدروكربونات النقية فان ظاهرة التبخر تتم عند درجة حرارة ثابتة بحيث قيمة هذه درجة الحرارة تكون تابعة للضغط. لذا يطلق على حرارة التبخر الكامنة لجسم نقي كمية الحرارة التي يجب أن تتزود بها وحدة الوزن لهذا الجسم ليتبخر عند درجة حرارة غليانه. إذن تحويل سائل إلى بخار يتم تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة أي درجة غليان الجسم النقي.

بالنسبة للمخالط، فان التحويل يقع في اتجاهين:

1- إما تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة متغيرة وهذه الحالة موجودة في أغلب الأحيان.

2 - إما تحت ضغط متغير ودرجة حرارة ثابتة.

وحدات الحرارة الكامنة في النظام العالمي هي:

cal/g أو kcal/kg أو th/t

في النظام الانجلو – سكسوني BTU / lb

ومن جهة أخرى 1 BTU / lb = 5 / 9 cal / k g

الجدول 3.4 يعطي بعض الأمثلة لحرارات التبخر الكامنة لأجسام نقية عند درجة حرارة الغليان وتحت ضغط مطلق 1 atm.

حرارة التبخر الكامنة للهيدروكاربونات النقية مرتبطة بدرجة الحرارة أو الضغط، أي ضغط البخار عند درجة حرارته المستعملة. Maxwell (20) وضع مخططا، الشكل 5.4، يعطي فيه حرارة التبخر الكامنة للهيدروكاربونات الخفيفة حتى الأوكتان C_8 وكذلك الهيدروكربونات البرافينية الثقيلة المعروفة بدرجة غليانها.

من ناحية أخرى فإن الحرارة الكامنة الجزيئية = الحرارة الكامنة للتبخر x الوزن الجزيئي.

$$cal/mol = l \times M \quad [13.4]$$

$$cal/mol = cal/kg \times M$$

$$kcal/kmol = kcal/kg \times M$$

$$B.T.U./mol = B.T.U./lb \times M$$

الجدول 3.4 الحرارة الكامنة للتبخر لبعض الأجسام وفق درجة حرارتها وعند ضغط مطلق absolute

المادة	درجة حرارة غليان 1atm abs (°C)	الحرارة الكامنة للتبخر (ℓ) kcal/kg
ماء نقي	100	539
آمونياك	33 -	321
إيثان	89 -	114
بروبان	42 -	104
بوتان عادي	0.5 -	90
بنـزول	80	94
ثاني أوكسيد الكربون	78 -	136
ثاني أكسيد الكبريت	10 -	93

المصدر: ENSPM – Formation Industrie.

ملاحظة: الضغط المطلق يساوي الضغط المبين على المانومتر زائد الضغط الجوي.

2.1.4.4 الحرارة الكامنة للتبخرللهيدروكربونات غير البرافينية

بالنسبة للهيدروكربونات غير البرافينية، يقترح Maxwell (20) قاعدة تعتمد على مبدأ تكافؤ الحرارات الكامنة الجزيئية Molecular latent heat.

وتقول قاعدة ماكسويل أن حساب الحرارة الكامنة للتبخر يكون باستعمال التناسبية بين الحرارة الكامنة للتبخر لهيدروكربونين

اثنين مهما كان نوعهما ولكن لهما نفس الضغط المختزل.

إذن بالنسبة للمركبات غير البرافينية التي لها نقاط حرارة الغليان ضعيفة فيؤخذ للمقارنة، هيدروكربونات خفيفة مثل الايثان، البروبان، البوتان...الخ. أما بالنسبة للمركبات غير البرافينية الثقيلة فان حرارة التبخر الكامنة تحسب اعتبارا من منحنيات البرافينات العادية. أي أننا نأخذ أي مركب مجهول له نفس الحرارة الكامنة الجزيئية لما للمركب البرافيني الذي له نفس درجة حرارة الغليان ونفس الضغط المختزل. وبعبارة أخرى نأخذ أي برافين عادي له نفس درجة حرارة الغليان لما للمركب المعتبر، ثم إيجاد وزنه الجزيئي وضغطه الحرج ثم حساب ضغطه البخاري عند درجة حرارته المعنية بضرب الضغط المختزل للهيدروكاربون المجهول غير البرافيني على الضغط الحرج للبرافين.

الشكل 5.4 المقترح من طرف Maxwell يعطي العلاقة بين قيمة الضغط البخاري ودرجة حرارة الغليان ومن خلالهما نجد حرارة التبخر الكامنة. هذه الطريقة يمكن تطبيقها على القطفات البترولية التي لها عامل المميزة مغاير لـ 12 أي $K_{uop} \neq 12$.

ولتوضيح ما ذكر نحاول حل المثال التالي(17)

مثال1: أحسب حرارة التبخر الكامنة للبنزول تحت ضغط P = 1 atm، درجة حرارة غليانه العادية t = 80.5 °C، ضغطه الحرج $P_{cr} = 47.9$ atm .

الحل: درجة حرارة الغليان للبنزول t = 80.5 °C ،

الضغط الحرج للبنزول $P_c = 47.9$ atm. حسب الشكل 1.2، وانطلاقا من الهيدروكربون البرافيني الذي له t = 80 °C نجد:

الوزن الجزيئي M = 91.5

وحسب الشكل 7.3 الخاص بالضغط الحرج للبرافينات العادية نجد الضغط الحرج $P_{cr} = 28.3$ atm.

نحسب الآن الضغط المختزل للبنزول

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{1}{47.9} = 0.0209$$

P_r ـ هو نفس الضغط المختزل للبرافين، إذن الضغط البخاري للبرافين هو:

$$P = P_r \cdot P_c = 0.0209 \times 28.3 = 0.59 \text{ atm}$$

وحسب الشكل 5.4 فان حرارة التبخر الكامنة المقروءة لضغط بخاري VP = 0.59 atm ودرجة غليانه t_{eb} = 80 °C تساوي ℓ = 81 kcal/kg.

إذن حرارة التبخر الجزيئية $81 \times 91.5 = 7411.5$ kcal / mol .

وحيث الوزن الجزيئي للبنزول M = 78.

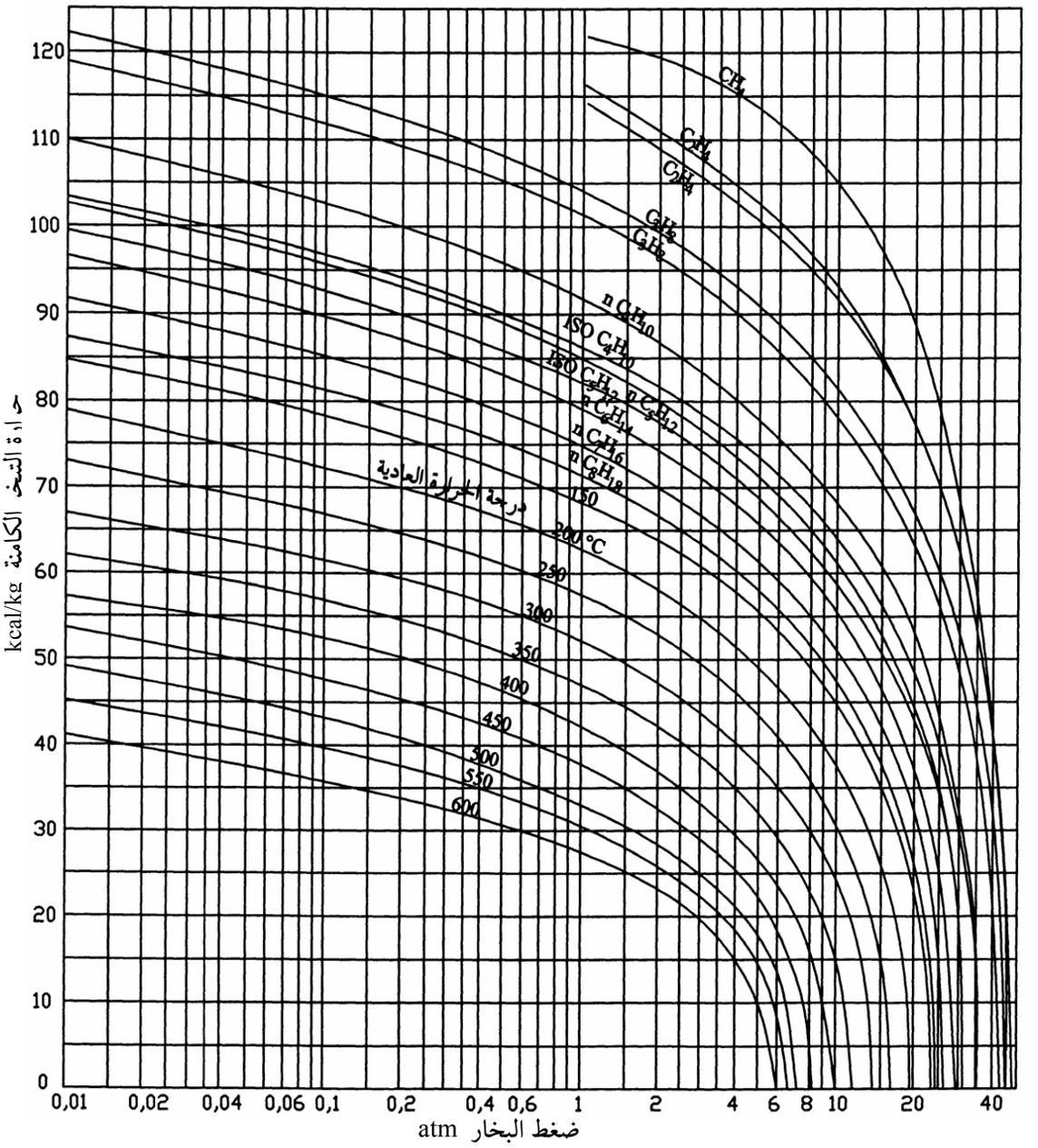
إذن حرارة التبخر للبنزول تساوي $\frac{7411.5}{78}$ = 95.01 kcal/kg

وهو رقم يتناسب كليا مع المعطيات التجريبية.

مثال 2: ما هي الحرارة الكامنة للتبخر عند درجة حرارة 260°C لغاز أويل له كثافة d = 0.850 ونقاط منحنى التقطير القياسي ASTM كالتالي: 10 % عند 220 °C، 50 % عند 280 °C، 70 % عند 320 °C، 90 % عند 360 °C.

الحل: الغاز أويل

درجة الميلان لمنحنى التقطير حسب الشكل 1.3	S = 1.67°C / %
المعدل الحجمي لنقط الغليان	t_v = 285 °C
متوسط معدل نقطة الغليان	t_{mav} = 285 –5 = 280 °C
الوزن الجزيئي حسب الشكل 1.2 مخطط	K_{UOP} MW = 21
الضغط البخاري مخطط 3.3 (Cox)	VP = 0.64 atm at 260 °C
الضغط الحرج الكاذب حسب الشكل 9.3	P_{pc} = 18 atm



الشكل 5.4 حرارة التبخر الكامنة للهيدروكربونات البرافينية.

برافين عادي مكافئ (درجة الغليان 280 °C)

الوزن الجزيئي حسب الشكل 7.3 MW = 222

الضغط الحرج P_c =15.8 atm

الضغط البخاري VP = 0.64 (15.8 / 18) = 0.56 atm

الحرارة الكامنة حسب الشكل 5.4 λ = 57 kcal/ kg

حيث الحرارة الكامنة للتبخر لغاز أويل عند 260 °C يساوي

$$l_{gol} = \frac{57 \times 222}{214} = 59.2 \text{ kcal/kg}$$

كذلك يمكن حساب حرارة التبخر الكامنة لسائل ما عند درجة حرارة T باستخدام المعادلة التالية (23).

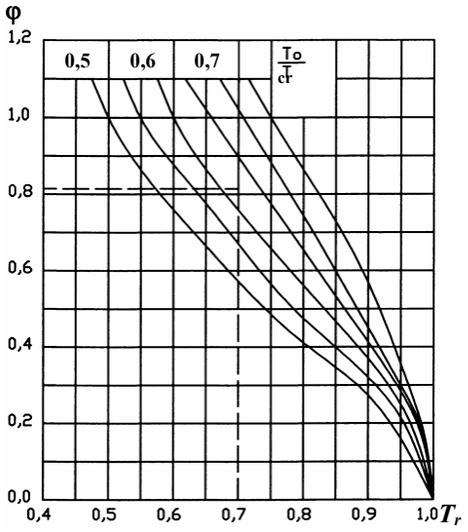
$$l_T = \phi l_0 \frac{T}{T_0} \qquad [14.4]$$

حيث:

λ_T – حرارة التبخر الكامنة عند درجة حرارة [°K] T .

λ_0 – حرارة التبخر الكامنة عند الضغط العادي وعند درجة حرارة غليان المركب. T_0 [°K] .

φ – عامل التصحيح ويعين عن طريق منحنيات الموضحة في الشكل 6.4.



الشكل 6.4 معامل التصحيح φ.

الحل: نحسب أولا العلاقتين التاليتين

$$\frac{T_0}{T_{cr}} \text{ و } \frac{T}{T_{cr}}$$

مثال: عين حرارة التبخر الكامنة للبنزول عند درجة حرارة 120 °C إذا كان عند درجة حرارة الغليان البنزول 80.5 °C، حرارة التبخر الكامنة هي 94.9 kcal / kg، ودرجة الحرارة الحرجة تساوي 288.5 °C.

$$\frac{T_0}{T_{cr}} = \frac{273 + 80.5}{273 + 288.5} = \frac{353.5}{561.5} = 0.629$$

$$\frac{T}{T_{cr}} = \frac{273 + 120}{273 + 288.5} = \frac{293}{561.5} = 0.7$$

وحسب المخطط 6.4 فإن معامل التصحيح يساوي $\varphi = 0.81$.

إذن حرارة التبخر الكامنة للبنزول وفق العلاقة السابقة تساوي:

$$\lambda_T = 0.81 \text{ x } 9.9 \frac{393}{353.5} = 86 \text{ kcal/kg}$$

كذلك يمكن حساب حرارة التبخر الجزيئية باستعمال طريقة تروتون Trueton الذي يعتبر أن حرارة التبخر الجزيئية $M\lambda$ نسبية لدرجة حرارة غليان السائل T أي:

[15.4] $$\frac{Ml}{T} = K$$

بالنسبة لأغلبية الهيدروكربونات وخلاطهم فإن K = 20 - 22 عند الضغط العادي.

غير أن هذه الطريقة مرتبطة من ناحية أخرى بعلاقة هيلدابرانت Hildebrant (23) الذي أنشا مخططا سمي.

[16.4] $$f = \frac{1000\ P}{T}$$

بدالة هيلدابرانت Fonction de Hildebrant الشكل 7.4، بحيث عن طريق هذا الأخير نجد قيمة K (صيغة تروتن).

حيث: P- الضغط بـ kgf/cm^2؛

T- درجة الحرارة المطلقة أين يقع تبخر السائل.

وبذلك نستطيع حساب حرارة التبخر لدرجات حرارة مختلفة وضغوط بعيدة كل البعد عن قيمها الحرجة.

مثال: أحسب درجة حرارة التبخر الكامنة للبنزول عند ضغط يساوي $P = 2.9\ kgf/cm^2$.

ودرجة حرارة غليان المركب عند هذا الضغط تساوي T = 120 °C، الوزن الجزيئي يساوي M = 78.

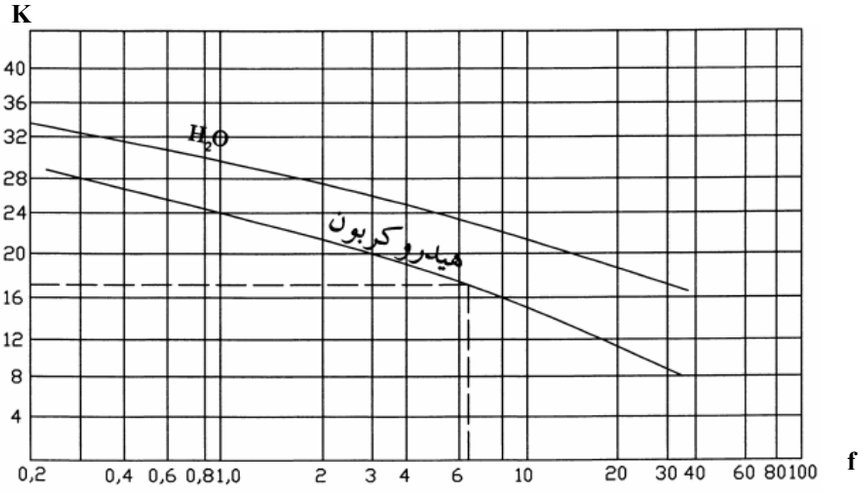
الحل: نحسب أولا دالة هيلدابرانت وفق المعادلة السابقة

$$f = 1000\frac{2.9}{120+273} = 7.36$$

وحسب الشكل 7.4 وتبعا للخط الأفقي وعند نقطة الالتقاء نجد قيمة K .

$$K = \frac{M\lambda}{T} = 17 \qquad \text{أو} \qquad M\lambda = 17.T$$

إذن $$l = \frac{17\ T}{M} \quad \text{أو} \quad l = \frac{17 \times 293}{78} = 86\ kcal/kg$$



الشكل 7.4 دالة هيلدلبرانت Hildelbrandt .

تطبيق معادلة تروتون Trueton.

ملاحظة: عند درجة الحرارة الحرجة، حرارة التبخر الكامنة تساوي صفر.

الجدول 4.4 مثالان لحرارة التبخر الكامنة للبنزين والغازأويل

بنزين $d_4^{15} = 0.740$ نطاق الغليان ASTM 40 – 170 °C	حرارة التبخر الكامنة للبنزين $\ell = 70 – 80$ kcal/kg
الغاز أويل $d_4^{15} = 0.850$ نطاق الغليان ASTM 220 – 350 °C	حرارة التبخر الكامنة للغازأويل $\lambda = 50 – 60$ kcal/kg

2.4.4 الحرارة الكامنة للتكاثف Latent heat lof condensation (ℓ)

يطلق على الحرارة الكامنة للتكاثف التي تتم في نفس ظروف حرارة التبخر الكامنة بكمية الحرارة المحررة عند التكاثف condensation وكأنما الجسم أو الخليط أعاد الحرارة الممتصة أثناء التبخر.

بعبارة أخرى إذا كانت ظاهرة التبخر لخليط ما تحدث مع الزيادة في درجة الحرارة، فإن ظاهرة التكاثف تجري عند انخفاض درجة الحرارة. وحداتها هي نفس وحدات الحرارة الكامنة للتبخر، أي cal/g أو kcal/kg أو th/t.

5.4 أنتالبي Enthalpy أو المحتوى الحراري Heat content

يطلق اصطلاح المحتوى الحراري (أنتلبي) لهيدروكاربون نقي أو لقطفة بترولية على الكمية الإجمالية للحرارة الموجودة داخل هذا الهيدروكاربون أو هذه القطفة، حيث تتمثل الحالة الثرموديناميكية في الضغط ودرجة الحرارة.

القيمة المطلقة للمحتوى الحراري لا تمثل أي معنى بحد ذاتها وإنما التغيرات المطلوب البحث عنها بين الطورين السائل والبخاري بما أن هذه التغيرات هي التي تسمح بتوفير الكمية الحرارية أو حذفها.

عند الضغط الثابت يكتب المحتوى الحراري بالصيغة التالية:

$$H = \int C_p dt + \ell \qquad [17.4]$$

حيث : ℓ – يمثل حرارة التبخر

العلاقة التكاملية تمثل الحرارة النوعية C_P في طوريها السائل والبخاري، لذلك لحساب (H) يجب تحديد الحالة المرجعية أي الحالة الأولية المعبرة عنها بالصفر وهذا إما أن تكون:

$H = 0$ الصفر المطلق.

$H = 0$ حسب درجة °C أو حسب درجة °F.

لذلك يسمى المحتوى الحراري أو أنتالبي لسائل ما عند درجة حرارة (t)، كمية الحرارة اللازمة لتسخين 1 kg من هذا السائل من 0 °C الى t °C .

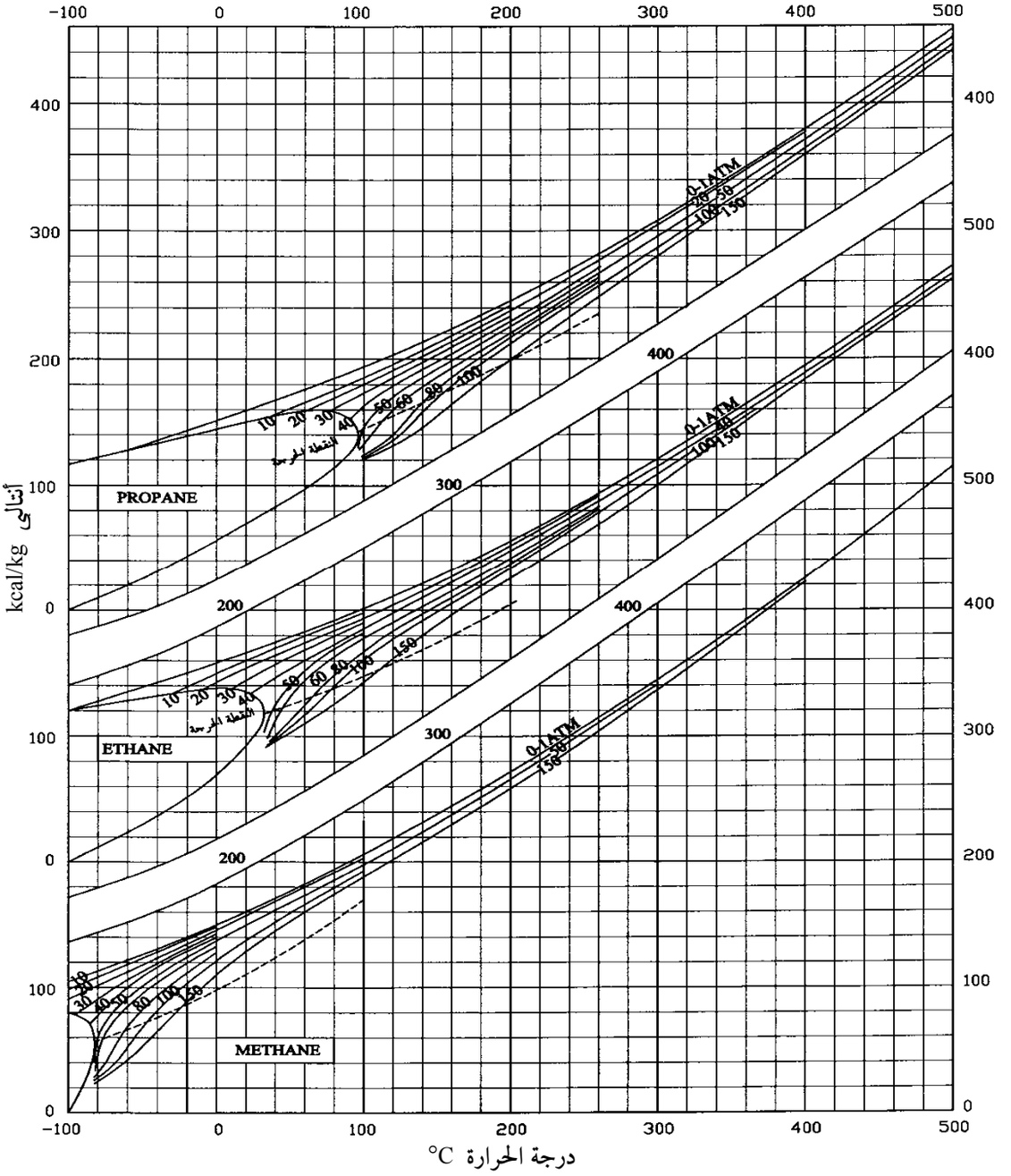
لذلك تكتب العلاقة (1) بالصيغة التالية:

$$H = \int_0^t C_p dt + \ell \qquad [18.4]$$

مثال: المحتوى الحراري (H) للهكسان C_6H_{14} في حالة بخار عند 100 °C تحت ضغط 1atm يكون متكونا من الكمية الحرارية اللازمة والضرورية لتسخينه من 0 °C إلى درجة غليانه 68.7 °C ثم حرارة التبخر عند هذه الدرجة وأخيرا حساب كمية الحرارة اللازمة لتسخينه من 68.7 °C إلى 100 °C.

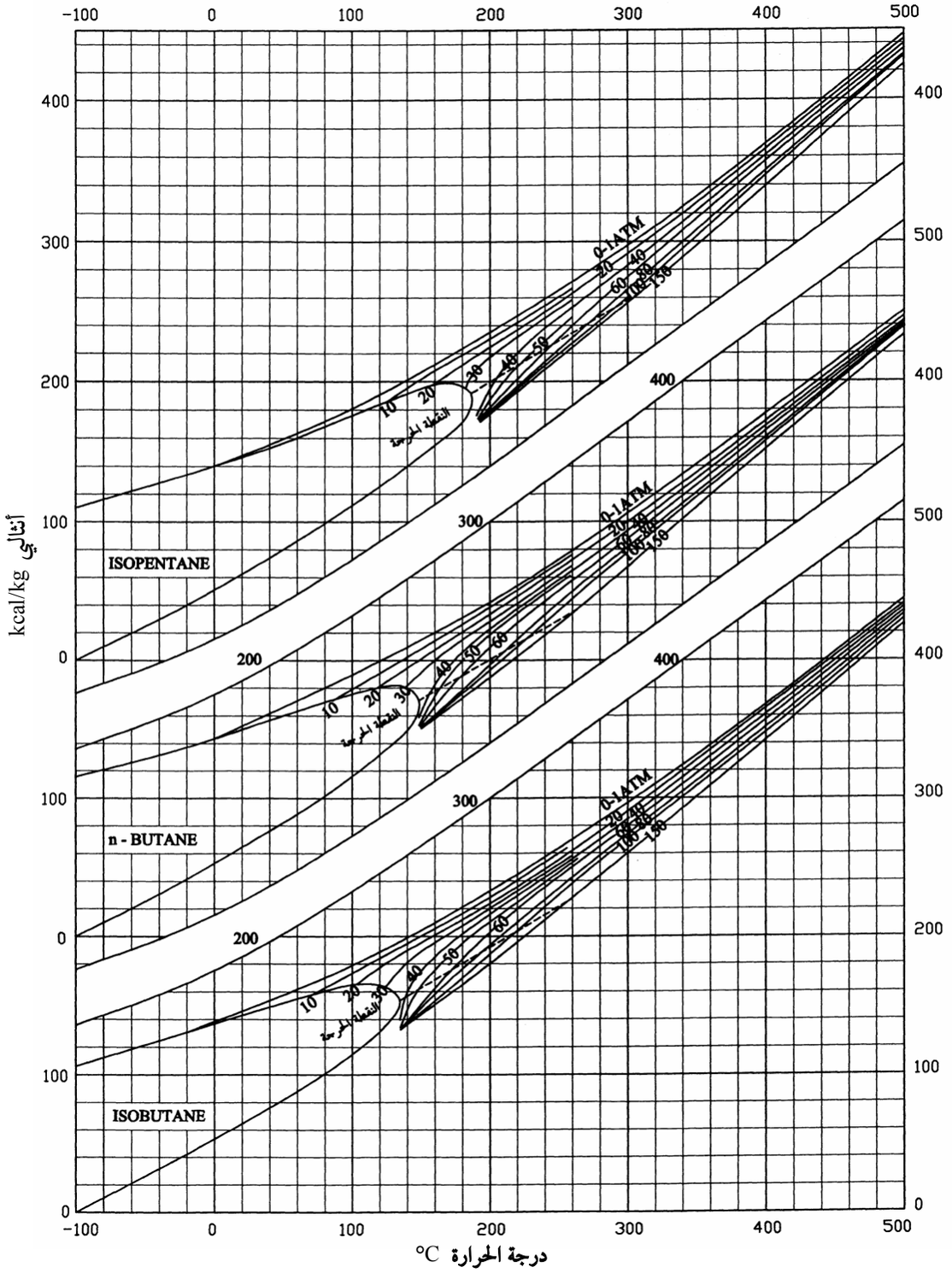
1.5.4 المحتوى الحراري للهيدروكربونات النقية

ماكسويل Maxwell (19,17) أعد مخططات توضح منحنيات المحتوى الحراري للهيدروكاربونات الخفيفة حيث الحرارة المرجعية أنظر الأشكال 8.4، 9.4، 10.4



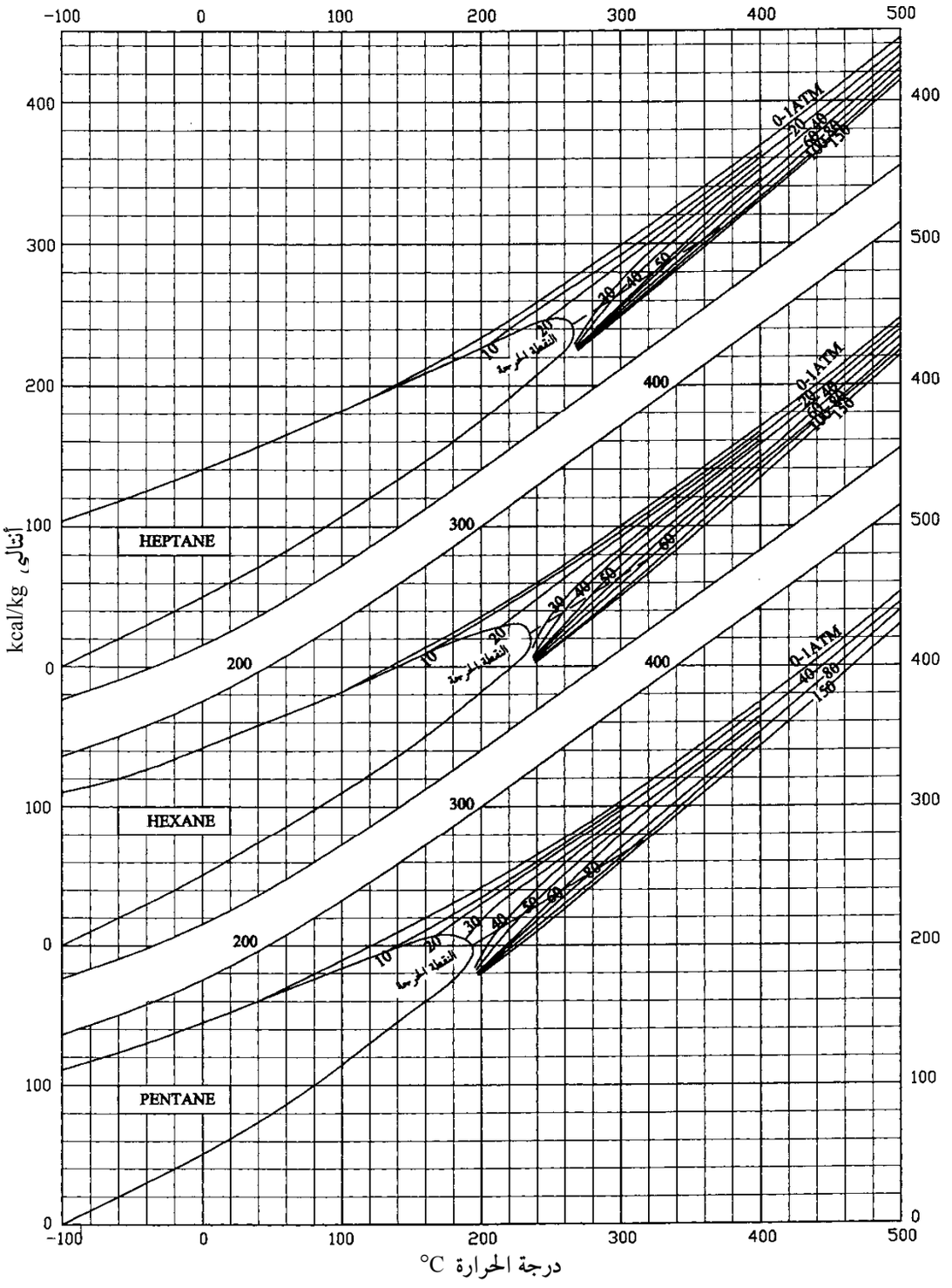
الشكل 8.4 أنثالي الميثان، الإيثان، البروبان.

(للغازات المنحلة الموجودة فوق نقاطها الحرجة، تقرأ الأنثالي على المنحنى المتقطع).



الشكل 9.4 أنثالبي الإيزوبوتان، عادي البوتان، الإيزوبنتان

(للغازات المنحلة الموجودة فوق نقاطها الحرجة، تقرأ الأنثالبي على المنحنى المتقطع).



الشكل 10.4 أنثالبي البنتان، الهكسان، الهبتان

(للغازات المنحلة الموجودة فوق نقاطها الحرجة، تقرأ الأنثالبي على المنحنى المتقطع).

2.5.4 المحتوى الحراري (أنتالبي) للقطفات البترولية السائلة

ولسهولة حساب الأنتلبي H للقطفات البترولية السائلة نبدل قيمة الحرارة النوعية (C)، في المعادلة [9.4] عن طريق التكامل (23).

نحصل على

$$C = \frac{1}{\sqrt{d}} \left(0.403 + 0.00081\ t \right)$$

$$H = \int_0^t C dt = \int_0^t \frac{1}{\sqrt{d}} \left(0.403 + 0.00081 t\right)\ dt \qquad [19.4]$$

وبالتكامل نحصل على العلاقة التالية:

$$H = \frac{1}{\sqrt{d}} \left(0.403\, t + 0.000405\ t^2\right)\ [\text{kcal/kg}] \qquad [20.4]$$

نسمي الكمية التالية بعبارة α (23) و (28) ونكتب

$$\alpha = 0.403\ t + 0.000405\ t$$

الملحق 11.4 في آخر الباب يعطي قيم α لمختلف درجات الحرارة (t).

وبضرب هذه القيمة على $\frac{1}{\sqrt{d}}$ نحصل على المحتوى الحراري عند درجة الحرارة المعنية (t).

مثال: عين المحتوى الحراري لـ 1kg من المنتج البترولي حيث $d_{15}^{15} = 0.81$ عند درجة الحرارة 200 °C.

الحل: حسب الملحق 11.4 فإن $\alpha = 96.8$.

إذن $H = 1.11 \text{x}\ 96.8 = 106.48\ \text{kcal / kg}$

من ناحية أخرى تغيير الأنتالبي في الزيادة أو النقصان لسائل ما، أثناء الإجراء عند الظغط الثابت يكون مساويا للحرارة المتنقلة. والواقع فإن تغيير الأنتالبي يمثل الحرارة الكامنة المقاسة أثناء تغير الطور عند الضغط الثابت (انصهار، غليان، تسامي) و يمكن تحديده عن طريق الصيغة التالية:

$$H_f - H_i = \Delta H \qquad [21.4]$$

لحساب تغيير الأنتالبي لمنتج بترولي ما نستعمل الصيغة التالية

$$H_f - H_i = G \int_{ini}^{fin} C_p dT \qquad [22.4]$$

$$\Delta H = G \int_{ini}^{fin} C_p dT \qquad [23.4]$$

إذن

$$\Delta H_l = G \left(H_{t\,(fin)} - H_{t(ini)} \right) \qquad [24.4]$$

حيث: G - وزن السائل [kg]

t_{ini} - درجة الحرارة الأولية للسائل [°C]

t_{fin} - درجة الحرارة النهائية للسائل [°C]

مثال: عين الزيادة في المحتوى الحراري لـ 100 kg من المنتج البترولي إذا كانت كثافته عندما نسخنه من 25 °C إلى 200 °C.

الحل: إذن وحسب المعادلة [24.4].

$$\Delta H_1 = G\left(H_{t(fin)} - H_{t(ini)}\right)$$

$$\Delta H_1 = G\left(H_{t(fin)} - H_{t(ini)}\right)$$

إذن حسب الملحق 11.4، نجد (α) عند درجات الحرارة الآتية تساوي:

عند $t_{20\,°C}$: $\alpha = 10.33$

عند $t_{200\,°C}$: $\alpha = 96.8$

أي $$\Delta H = 100 \frac{1}{\sqrt{0.81}} (96.8 - 10.33) \approx 95.98 \text{ kcal/kg}$$

3.5.4 المحتوى الحراري (أنتالبي) للأبخرة البترولية

من ناحية أخرى أنتالبي الأبخرة البترولية عبارة عن حاصل جمع يتكون من الحرارة اللازمة لتسخين منتج بترولي سائل من درجة الحرارة 0 °C إلي درجة حرارة غليانه، من الحرارة الكامنة للتبخر ومن حرارة فرط الإحماء للبخار بدءا من نقطة الغليان إلى درجة الحرارة المعينة. وتكون صيغة الأنتالبي كالتالي (23):

[25.4] $$H_{vap} = G \int_0^{t\,boi} Cdt + \lambda + \int_{t\,boi}^{t\,fin} C' dt$$

ولسهولة حساب أنتالبي الأبخرة البترولية H_{vap} فينوف Voinov اقترح الصيغة التالية :

[26.4] $$H_t^{vqp} = \left(50.2 + 0.109\,t + 0.00014\,t^2\right)(4 - d) - 73.8 \quad [\text{kcal/kg}]$$

حيث : t- درجة حرارة البخار في [°C] .

d- كثافة البخار عند درجة 15 °C.

الملحق 12.4 في آخر الباب يعطي قيم α لمختلف درجات الحرارة (t).

مثال: عين المحتوى الحراري للأبخرة البترولية عند درجة حرارة 360 °C إذا كانت كثافته $d_{15}^{15} = 0.8$.

الحل: حسب الملحق 12.4 نجد α عند درجة حرارة 360 °C.

$$\alpha = 107.58$$

إذن أنتالبي عند درجة الحرارة 360 °C تكون كاللاتي:

$$H_{360}^{Vap} = 107.58\,(4 - 0.8) - 73.8 = 270.5 \text{ kcal/kg}$$

4.5.4 المحتوى الحراري لخليط الهيدروكربونات النقية

في حالة خليط متكون من هيدروكربونات خفيفة فإن إيجاد المحتوى الحراري يتبع قواعد الجمع:

أ – إذا كان الطور سائلا، المحتوى الحراري الجزيئي لخليط يساوي حاصل مجموع الضروب للمحتويات الحرارية للمركبات في الكسر الجزيئي لكل مركب.

[27.4] $$H_m^{liq} \left[\text{kcal/mol}\right] = \sum H_i^{liq}\, x_i' \quad \left[\text{kcal/mol}\right]$$

حيث: x_i' - الكسر الجزيئي لمركب (i) في الطور السائل.

هذه القاعدة تبقى مقبولة إلى غاية حدود النقاط الحرجة ما دام الخليط يبقى مثاليا. وهذا معناه أنه لا توجد حرارة الاختلاط. غير أنه في حالة مزيج هيدروكربوني من نفس العائلة فإن الانحرافات بالنسبة للمثالية، حتى ولو تجاوزت حدود النقطة الحرجة، تبقى ضعيفة على العموم.

وبعبارة أوضح فإن هذه القاعدة يمكن تطبيقها على المخالط الهيدروكربونية وبصفة خاصة ذات السلاسل المماثلة لا سيما عند درجات الحرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة.

ب – إذا كان الطور بخاريا تحت ضغط (0 - 1 atm) فإن المحتوى الحراري للمخلوط يتمتع أيضا بقواعد الجمع مثل حالة الطور السائل.

$$H_m^{vap}\ [kcal/mol] = \sum H_i^{vap}\, y_i' \quad [kcal/mol] \qquad [28.4]$$

حيث: y_i' – الكسر الجزيئي للمركب (i) في الطور البخاري

ج – عند درجة حرارة ثابتة، تغير المحتوى الحراري لخليط بخاري في الضغوط العالية هو نفس تغيير المحتوى الحراري لهيدروكربون نقي له نفس الوزن الجزيئي مثل الخليط، ولإيجاد هذا التغيير في المحتوى الحراري في الضغوط العالية تم وضع مخطط، الشكل 11.4 يمكن من خلاله إيجاد التصحيح الذي يطرح من المحتوى الحراري عند الضغط العادي (17). إذن تغير الأنتالبي للأبخرة الهيدروكربونية عند الضغوط العالية والضغط الجوي يتعلق بالإحداثيات المختزلة ويكون حسب الصيغة التالية.

أي حسب

$$\frac{\Delta HM}{T} = Kcal/(kmol)(°K) \qquad f(P_r, T_r) \qquad [29.4]$$

حيث : ΔH - تغير المحتوى الحراري وفق الضغط؛

M - الوزن الجزيئي؛

T - درجة الحرارة المطلقة للبخار في كلفين (°K).

للحصول على الخصائص المختزلة T_r و P_r يجب حساب الخصائص الحرجة t_c و P_c حسب المعادلات المذكورة آنفا.

مثال: أحسب المحتوى الحراري عند حالة بخار لمنتج بترولي عند درجة حرارة $t = 420\ °C$ وضغط $P = 42\ kg/cm^2$.

حيث الوزن الجزيئي $M = 110$، متوسط معدل درجة الحرارة $t_{mav} = 120\ °C$ الكثافة $d_{15} = 0.750$.

الحل: نبدأ بحساب

1- درجة الحرارة الحرجة T_c والضغط الحرج P_c.

2- الإحداثيات المختزلة

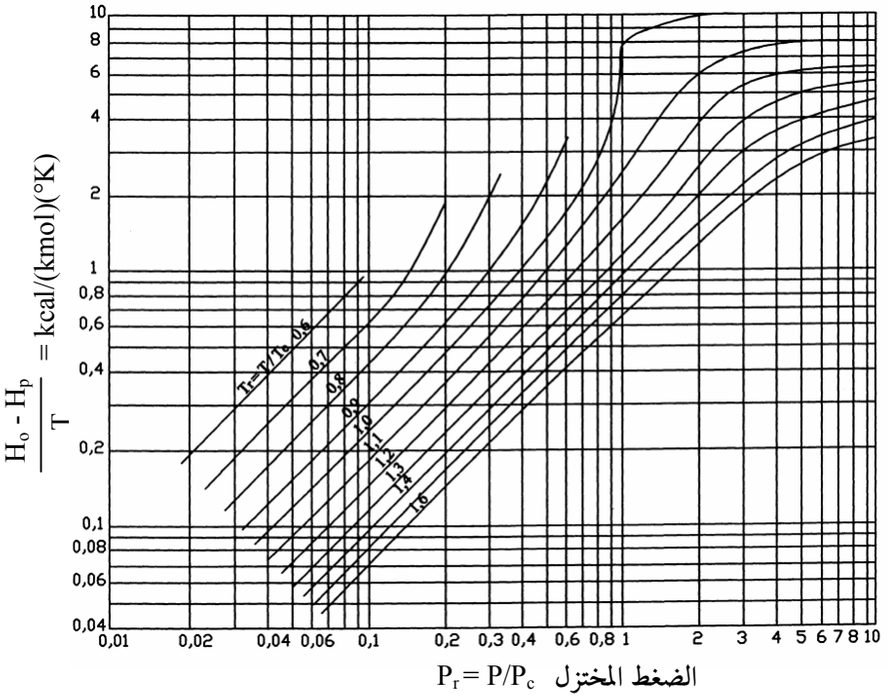
$$t_c = 1.05\, t_{mav} + 160 = 1.05 \times 120 + 160 = 286\,°C$$

$$T_c = 286 + 273 = 559\,°K$$

$$P_c = C\,\frac{T_c}{M} = 5.5\,\frac{559}{110} = 28\,kg/cm^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{420 + 273}{559} = 1.25$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{42}{28} = 1.5$$



الشكل 11.4 تغير الأنثالبي الجزيئية الغازية وفق الضغط.

3- بمساعدة الشكل 11.4 نجد التصحيح التالي.

$$\Delta H \frac{M}{T} = 2$$

$$\Delta H = 2\frac{T}{M} = 2\frac{693}{110} = 12.6\ \text{kcal / kg}$$

المحتوى الحراري للأبخرة البترولية في حالة الضغط العادي وحسب المعطيات المذكورة أنفا ووفق معادلة فينوف [26.4] يساوي $H = 318\ \text{kcal / kg}$.

إذن المحتوي الحراري الحقيقي لهذه القطفة تحت ضغط $P = 42\ \text{kg / cm}^2$ يكون كالتالي :

$$H = 318 - 12.6 = 305.4\ \text{kcal / kg}$$

5.5.4 المحتوى الحراري للقطفات البترولية

أما بالنسبة للقطفات البترولية سالة وأبخرة فقد تم وضع مخططات للمحتوى الحراري لهذه القطفات وكأنها هيدروكربونات نقية مشابهة تماما لها، مع الأخذ في الاعتبار متوسط معدل درجة الغليان t_{mav} وعامل التمييز K_{UOP}، كما بينها مكسويل في كتابه Data Book on Hydrokarbons. شركة "Shell Development Company" مستخدمة نتائج واتسن(27 Watson ، جمعت هذه الأشكال المرسومة لقيم متعددة لمتوسط المعدل لنقطة الغليان (t_{mv}) وعامل التمييز (K_{UOP}) ولخصتها

في مخطط واحد (38) حيث وضعت المنحنيات للمحتوى الحراري للسائل والبخاري في منطقة درجات الحرارة أقل بكثير من درجات الحرارة الحرجة والمطابقة لعامل التمييز $K_{UOP} = 12$. أنظر الشكل 12.4 الموجود.في آخر الفصل.

أما القطفات البترولية التي لها K_{UOP} أقل من 12 وتحت ضغوط مختلفة هناك تصحيحات وضعت مع هذا المخطط كما هو مبين في الشكل 12.4.

مثال1: عين المحتوى الحراري لمنتج بترولي في طوره السائل عند درجة الحرارة 300 °C، بحيث:

كثافته $d_4^{20} = 0.780$ و $K_{UOP} = 11$

الحل: حسب الشكل رقم 12.4 فإن المحتوى الحراري للمنتج عند $K = 12$ يكون كالتالي:

$$H = 187 \text{ kcal / kg}$$

أما المحتوي الحراري للمنتج البترولي عند $K = 11$ يكون بعد التصحيح $\alpha = 0.947$ كالتالي:

$$H = 187 \times 0.947 = 17$$

مثال 2: أبحث عن المحتوى الحراري لأبخرة البترول عند الظروف التالية:

$$P = 27 \text{ kg / cm}^2، \ K = 11، \ t = 300 \text{ °C}، \ d_4^{20} = 0.780$$

الحل: حسب الشكل رقم 12.4 نجد المحتوى الحراري لأبخرة البترول عند الضغط العادي عند $K = 12$

$$H = 233 \text{ kcal / kg}$$

يكون كالتالي :

حسب نفس الشكل، التصحيح الخاص بعامل التمييز عند $K = 11$ يساوي (-7 kcal / kg)

التصحيح الخاص بالضغط عند $P = 27 \text{ kg / cm}^2$ يساوي (-9 kcal / kg).

إذن المحتوى الحراري للأبخرة البترولية عند $K = 11$ وعند الضغط $P = 27 \text{ kg / cm}^2$ يكون كالآتي.

$$H_{vap} = 233 - 7 - 9 = 217 \text{ kcal / kg}$$

6.5.4 ظاهرة جول – تومسون Joule - Thompson Effect (23)

هي عبارة عن تغيير في درجة الحرارة لغاز حقيقي عندما يخضع لعملية الخنق، أي عند تخفيف الضغط من العالي إلى المنخفض دون إمداد المنظومة بحرارة أو سحب حرارة (23). ويقع هذا التخفيف عادة عن طريق ما يسمى بصمام تصريف محدثا في آن واحد تغيير في درجة الحرارة للغاز نفسه.

في هذه الحالة ينشأ تبريد و يزداد التبريد أكثر فأكثر كلما ابتعد الغاز عن سلوكه المثالي. وعندما يكون الغاز مثاليا، فإن التخفيف لا يحدث أي تغيير في درجات الحرارة.

من الخصائص المهمة لهذه الظاهرة، هو تساوي المحتويات الحرارية (أنتالبي) قبل وبعد الخنق بصرف النظر عن تغيير الضغط.

للغازات المثالية والمجالات التي يوجد بها غازات حقيقية ولا تبتعد عن المعادلة $PV = RT$ إلا بشكل ضعيف فإن درجة حرارة هذه الغازات تبقى مستقرة، بينما عند الغازات الحقيقية فإن كل سقوط في الضغط للكمية (ΔP) يتبعه هبوط في درجة الحرارة بقيمة (Δt) بحيث تصبح العلاقة بين (ΔP) و (Δt) بالصيغة التالية:

[30.4] $$\frac{\Delta t}{\Delta P} = \alpha_i$$

هذه العلاقة تسمى اصطلاحا **ظاهرة جول تومسون** (23).

الدليل (i) يبين أن عملية التخفيف تجري بمحتوى حراري ثابت أي بدون سحب أو تزويد حرارة مع أن المفعول العام لهذه الظاهرة يحدث هبوطا في درجات حرارة الغاز المخنوق. وعموما فإن الغاز قد يسخن أو يجفف في حالات خاصة مثل بخار الماء وغاز الهيدروجين فإنهما، عند درجة حرارة عادية يسخنان. لذا يجب إخضاعهما لتبريد مسبق إلى درجة معينة تسمى بانقلاب الحرارة. وفي هذه الحالة، التبريد المسبق لغاز الهيدروجين يكون عند درجة حرارة النتروجين السائل وغاز الهليوم عند درجة حرارة الهيدروجين السائل.

فإذا اعتبرنا ظاهرة جول وتومسون ظاهرة ثرموديناميكية فإن المعادلة [35.4] تصبح كالتالي:

[31.4] $$\frac{dt}{dP} = \frac{A}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) = \alpha_i$$

حيث A - القيمة الحرارية للعمل وتساوي 24.205 kcal/1atm

C_p - الحرارة النوعية للغاز؛

T- درجة الحرارة في (°K) .

R - ثابت الغازات المثالية ويساوي 0.08204 إذا كان P (atm)

a وb - ثوابت فان در فالس Van Der Vaals وتعين عن طريق المعادلات التالية

$$a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_{cr}^2}{P_{cr}}; \quad b = \frac{1}{8} R \frac{T_{cr}}{P_{cr}}$$

فإذا وضعنا قيم (a) و (b) في المعادلة [36.4] نحصل على معادلة ظاهرة جول وتومسون تبين انخفاض درجة الحرارة عند 1 atm، أي:

[32.4] $$b = \frac{1}{8} R \frac{T_{cr}}{P_{cr}}; \qquad a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_{cr}^2}{P_{cr}}$$

إذا كانت درجة الحرارة قبل الخنق تساوي t_p وسقوط الضغط المتوقع من P إلى 1atm فإن درجة الحرارة النهائية للغاز بعد الخنق تكون كالتالي:

[33.4] $$t_{fin} = t_p - \alpha_i (P - 1)$$

حيث:

t_{fin} - درجة الحرارة النهائية التي تستخدم لحساب المحتوى الحراري (أنتالبي) للأبخرة البترولية.

ملاحظة: في حالة الضغوط العالية فإن حساب التصحيح الأنتالبي يكون بدءا بتعيين الإحداثيات الحرجة T_c و P_c ثم حساب الثوابت (a) و (b) وأخيرا إيجاد قيم (α_i).

مثال: أوجد درجة الحرارة لأبخرة بترولية إذا كانت:

الكثافة $\rho_{15}^{15} = 0.75$ ، الوزن الجزيئي $M = 110$ ، الإحداثيات: $P_{cr} = 28$ atm ، $T_{cr} = 559$ °K .

بحيث ظاهرة الخنق ظهرت من 20 إلى 1atm عند درجة حرارة ابتدائية $t_{ini} = 420$ °C

الحل: نحسب الثوابت (a) و (b)

$$b = \frac{1}{8} R \frac{T_{cr}}{P_{cr}}; \quad a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_{cr}^2}{P_{cr}}$$

$$a = \frac{27}{64} \times 0.08204^2 \times 559^2 \times \frac{1}{28} = 31.6$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + \text{حرارة}$$

نبحث عن الحرارة النوعية المولية بدءا بالحرارة النوعية للقطفات البترولية وذلك عن طريق الشكل 1.4 .

أي $C_p = 0.903$ Kcal / kg °C

الوزن الجزيئي $M = 110$.

إذن الحرارة النوعية المولية تساوي: **الحرارة النوعية x الوزن الجزيئي،**

أي $C_p = 0.903 \times 110 = 99.3$ Kcal / (Kmol °C)

إذن $\alpha_i = \frac{24.2}{99.3} \left(\frac{31.6}{11.21} - 0.204 \right) = 0.64$

7.5.4 الحرارة الكامنة للانصهار أو التجمد (23) Latent Heat of Fusion or Solidification

انصهار جسم صلب أي تحويله إلى سائل يكون مرفقا بامتصاص طاقة حرارية أو العكس تحرير حرارة عند تجمد سائل أي تحويله إلى صلب يسمى بالحرارة الكامنة للانصهار او التجمد. وانطلاقا من هذا نقول:

أن الحرارة الكامنة للانصهار هي كمية الحرارة الممتصة لمول واحد أو كيلو غرام واحد لجسم صلب (جامد) عند تحويله إلى الحالة السائلة عند درجة الانصهار.

الحرارة الكامنة للتجمد أو التبلور هي كمية الحرارة المحررة لمول واحد أو كيلو غرام واحد لجسم سائل عند تحويله إلى حالة التجمد أي تحرير حرارة عند التجمد.

وحداتها هي: kcal/kg أو Thermie/tonne (th/t)

الجدول 5.4 يجمع بعض القيم للحرارة الكامنة للانصهار التي تتناسب وتغيير الحالة لبعض الأجسام عند الضغط الجوي ودرجات حرارتهم للانصهار.

الحرارة الكامنة للانصهار متعلقة بدرجة حرارة الانصهار و يمكن أن تحدد بمساعدة معادلة Clausius - Clapeyron

$$\frac{dT_s}{dP} = \frac{V_Z - V_S}{M \ell} T_S \qquad [34.4]$$

$$M\ell = (V_Z - V_S) T_S \frac{dP}{dT_S} \qquad [35.4]$$

حيث T_s- درجة الحرارة المطلقة للانصهار.

P- ضغط المنظومة.

V_z- الحجم الجزيئي للمادة في حالتها السائلة.

V_s - الحجم الجزيئي للمادة في حالتها الصلبة.

M - الوزن الجزيئي للمادة المنصهرة (الذائبة).

ℓ- الحرارة الكامنة للانصهار

يتبين من خلال هذه المعادلة الآنفة الذكر أن انصهار جسم ما عند ما يصحبه زيادة في حجم هذا الجسم، أي عندما تكون $V_Z > V_S$ فان درجة حرارة الانصهار ترتفع بارتفاع الضغط، وفي حالة العكس فإنها تنخفض. الجدول 5.4 يعطي الحرارة الكامنة للانصهار لبعض الأجسام الغازية، السائلة والصلبة.

الجدول 6.4 يبين تأثير الضغط على درجة حرارة الانصهار لبعض المواد البترولية الشمع (البرافين) والنفتالين. ويظهر لنا من خلال الجدول أن درجة حرارة الانصهار تزداد بشكل ضعيف مع صعود الضغط ونتيجة لذلك تزداد درجة الحرارة الكامنة للانصهار.

الجدول 5.4 الحرارة الكامنة للانصهار لبعض الأجسام غازية، سائلة وصلبة)

الجسم	درجة الحرارة العادية للانصهار °C	الحرارة الكامنة للانصهار kcal/kg
الميتان	- 182.47	14.0
البوتان	- 138.33	19.2
دوديكان العادي (C_{12})	- 9.60	50.3
أيكوزان (C_{20})	36.40	52.0
الماء	0.00	79.7
ثاني أكسيد الكربون (CO_2)	- 57.50	47.0

المصدر: ENSPM – Formation Industrie.

الجدول 6.4 يبين تغيرات درجة حرارة الانصهار للبرافين والنفتالين حسب الضغط (23)

البرافين		النفتالين	
الضغط kg/cm^2	درجة حرارة الانصهار °C	الضغط kg/cm^2	درجة حرارة الانصهار °C
1	46.3	1	80
85	48.9	150	86.4
100	49.9	675	103.6

8.5.4 الحرارة الكامنة للتصعيد أو التسامي Latent heat of sublimation

هي كمية الحرارة الممتصة لمول واحد أو كيلو غرام واحد لمادة صلبة عند تحويلها من حالتها الصلبة إلى الحالة الغازية مباشرة دون المرور على الحالة السائلة. وهي تساوي مجموع الحرارة الكامنة للانصهار والتبخر. أي تسخين المادة الصلبة ثم تكثيف البخار المتصاعد منها.

عادة في التطبيقات البترولية نجد عملية التصعيد أوالتسامي عند نزع الزيت من النفتالين.

6.4 القيمة الحرارية Calorific value

تعرف أيضا باسم القدرة الحرارية أو حرارة الاحتراق Heating power.

هذه الخاصية لا تظهر عادة في المواصفات للوقود إلا أنها تشكل أهمية خاصة بالنسبة:

- للتقني عند إعداد الموازنة للطاقة.
- لمستعمل السيارة الذي يرغب في آن واحد أن يكون الاستهلاك في الوقود قليلا ولمسافة قصوى التي تستطيع المركبة اجتيازها من غير حاجة إلى إضافة وقود.

و تعرف **القيمة الحرارية** بكمية الحرارة المنتجة أو المتحررة عند احتراق وحدة معينة عادة وحدة وزن أو حجم من الوقود حرقا تاما، بحيث يحصل أثناء عملية الحرق تفاعل كيماوي ينتج عنه غاز ثاني أكسيد الكربون و الماء، حسب التفاعل في المثال التالي:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + \text{حرارة} \qquad [36.4]$$

وتعتمد كمية الحرارة المنبعثة على نوع الوقود وتركيبه.

- **القيمة الحرارية العليا أو الإجمالية** Gross Calorific Value (Q_g)
- بالفرنسية Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS)
- **القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية** Net Calorific Value (Q_n)
- بالفرنسية Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)

أ- القيمة الحرارية العليا أو الإجمالية Q_g هي كمية الحرارة المتحررة نتيجة احتراق وحدة وزن (غرام أو كيلو غرام) من الوقود السائل أو الصلب، أو وحدة حجم (لتر أو متر مكعب) من الغاز مع تكثيف بخار الماء الناتج عن احتراق الوقود، أي عندما يكون الماء في حالة سائل.

ب- القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية Q_n هي القيمة الحرارية العليا أو الإجمالية مطروح منها كمية الحرارة المنبعثة عند تكثيف بخار الماء.

والفرق بين هاتين القيمتين $(Q_g - Q_n)$ يمثل كمية الحرارة لتكثيف بخار الماء أثناء الاحتراق، وهو يساوي 588 Kcal/kg من الماء عند الدرجة 15 °C أو 473 Kcal/m^3 عند الدرجة 0 °C، أو 477 Kcal/m^3 عند الدرجة 15 °C.

يستخدم عادة في التطبيقات، **القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية** Q_n إذ أن منتجات الاحتراق المنبعثة من المحركات والمواقد تحتوي على ماء في حالة بخار.

وقد تحسب **القيمة الحرارية** وزنا أو حجما ولذلك يطلق عليها بالقيمة الحرارية **وزنا أو حجما**.

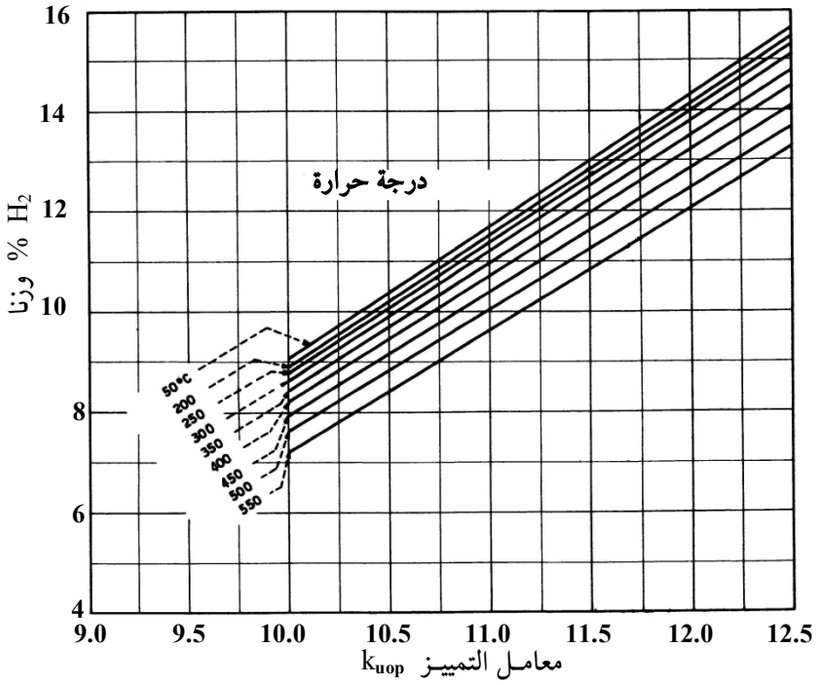
1.6.4 طرق تعيين القيمة الحرارية

الطرق المخبرية تقيس عادة القيمة الحرارية العليا أو الإجمالية وزنا Q_{gm} (طريقة ASTM D 240) بحرق عينة من الوقود تحت ضغط الأكسيجين في مسعر تفجيري محتويا على ماء. تحسب القيمة الحرارية عن طريق تصعيد درجة حرارة المحيط مع الأخذ بالاعتبار الخصائص الحرارية للجهاز.

ولحساب القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية وزنا Q_{nm} يجب معرفة محتوى الهيدروجين المتكون في الوقود W_H بالإضافة إلى وزن الماء (M) المحصل عليه أثناء احتراق كيلو غرام واحد من الوقود والذي يعبر عنه بالمعادلة التالية (39):

$$M = \frac{W_H}{100} \times \frac{18}{2} \qquad [37.4]$$

حيث: W_H - المحتوى وزنا للهيدروجين الموجود في الوقود الذي يعطى عن طريق النسبة المئوية (%) ويحصل عليه عن طريق الشكل 13.4 المقترح من طرف "هوجن و واتسن" Hougen and Watson (26).



الشكل 13.4 محتوى الهيدروجين للقطفات البترولية.(19)

وإذا أخذنا في الاعتبار المحتوى الحراري وزنا (الانتالبي) لتبخر الماء عند 25 °C ($\Delta H_V = 2443$ kJ / kg) نحصل على القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية عن طريق المعادلة التالية : (39)

$$Q_{nm} = Q_{gm} - 220\ W_H \qquad [38.4]$$

حيث: وحدات Q_{nm} و Q_{gm} هي kJ/kg

أو

$$Q_{nm} = Q_{gm} - 588\ (9W_H) \qquad [39.4]$$

حيث: 588 Kcal/kg يمثل كمية الحرارة لتكثيف بخار الماء أثناء الاحتراق.

وحدات Q_{nm} و Q_{gm} هي Kcal/kg.

هناك صيغ أخرى عديدة لحساب القيمة الحرارية الدنيا وزنا أو حجما إذا عرفنا بعض الخصائص كالكتلة الحجمية والتركيب بالمجموعات الكيماوية. من هذه الصيغ ما اقترحه سيستوري ومساعدوه Sirtori & al (40).

$$Q_m = 4.18\ (106.38\ PAR + 105.76\ OL + 95.55\ ARO) \qquad [40.4]$$

و

$$Q_{nv} = 4.18\ (10672.05\ \rho - 8.003\ ARO) \qquad [41.4]$$

حيث: Q_{nm} و Q_{gv} - القيمة الحرارية الدنيا حجما و وزنا على التوالي بـ KJ / kg و KJ / l؛

PAR، OL و ARO – هي على التوالي: البرافينات، الأوليفينات و الأروماتيات،

ρ – الكتلة الحجمية عند 15 °C في kg/l.

تحسب القيمة الحرارية الدنيا حجما عن طريق الكتلة الحجمية (ρ) عند درجة الحرارة 25°C مضروب في القيمة الحرارية الدنيا وزنا وفق المعادلة التالية:

$$Q_{nv} = \rho\ Q_{nm} \qquad [42.4]$$

والواقع أن القيمة الحرارية الدنيا حجما Q_{nv} تمثل أهمية حقيقية من الناحية الاقتصادية إذ أن الاستهلاك والتكلفة للوقود يعبر عنهما عادة على التوالي باللتر في 100 كيلو متر (litre / 100 km) وبالدينار للتر الواحد (DA/litre) .

أما من الناحية التقنية فالقيمة الحرارية الدنيا حجما Q_{nv} تحدد لحجم معروف، مدى العمل لنظام النقل وهو يمثل معيارا حاسما في بعض التطبيقات كالطيران مثلا.

الجدول 7.4 يمثل القيم الحرارية العليا حجما Q_{gv} والقيم الحرارية الدنيا حجما Q_{nv} لبعض المحروقات الغازية بينما يمثل الجدول 8.4 القيم الحرارية العليا وزنا Q_{gm} والقيمة الحرارية الدنيا Q_{nm} وزنا لبعض المحروقات الصلبة والسائلة (5).

الجدول 7.4 القيمة الحرارية العليا حجما والقيمة الحرارية الدنيا لبعض المحروقات الغازية

أنواع المحروقات	القيمة الحرارية العليا $kcal/m^3$	القيمة الحرارية الدنيا $kcal/m^3$
الغاز الطبيعي الجاف	9500	-
غاز المدينة	4400	4200
الميتان	9520	8580
الإيتان	16820	15400
البروبان	24130	22210
البيوتان	32000	29560

ومن خلال هذين الجدولين يتبين أنه بالنسبة للوقود الغازي فإن القيمة الحرارية تزداد بزيادة الوزن النوعي. أما بالنسبة للمواد السائلة فإن القيمة الحرارية العليا أو الدنيا تزداد بانخفاض الوزن النوعي للوقود وزيادة نسبة الكربون/ الهيدروجين C/H وكذلك بزيادة كمية الرماد والماء والكبريت.
الجدول 9.4 والجدول 10.4 (39) يبينان بوضوح القيمة الحرارة الدنيا أو الصافية وزنا وحجما لأنواع الوقود التجاري سواء كانت وحداتها بـ KJ/kg أو بـ Kcal/kg . وأن هذه القيمة Q_{nv} متعلقة بشكل مباشر بالكتلة الحجمية التي هي بدورها

مرتبطة بمحتوى الهيدروكربونات الآروماتية.

الجدول 8.4 القيمة الحرارية العليا وزنا والقيمة الحرارية الدنيا لبعض المحروقات الصلبة والسائلة

أنواع المحروقات	القيمة الحرارية العليا kcal/kg	القيمة الحرارية الدنيا kcal/kg
الخشب	4026	3657
الفحم الحجري	7800	7530
النفط الخام	11000	10000
زيت الوقود	10500	9800
زيت الغاز	10500	10000
الكيروسين	10750	10200
الغازولين	11250	10500

ويظهر من خلال الجدولين أن القيمة الحرارة الدنيا أو الصافية ترتفع من البنزين العادي إلى البنزين الممتاز.

والسبب في دلك هو أن البنزين المحصل عليه ذي العدد الأكتاني العالي يحتوى على كمية عالية من الهيدروكربونات الآروماتية.

وفي هذا الصدد وكما هو مبين في الجدول 10.4 (39) فإن زيت الغاز (الغاز أويل) يمثل قيمة حرارية دنيا وزنا منخفضة شيئا ما عن القيمة الحرارية لوقود البنزين. غير أنه وبالنظر إلى الكتلة الحجمية العالية لزيت الغاز (حوالي 0.840 kg/l) فإن القيمة الحرارية الدنيا حجما لزيت الغاز في كل الأحوال مرتفعة بشكل محسوس عن تلك الموجودة لدى وقود البنزين؛ لذا فإن الفارق في القيمتين والذي هو في حدود 10 % يمثل الفرق في الاستهلاك (لتر في 100 km) بين وقود البنزين ووقود الديزل.

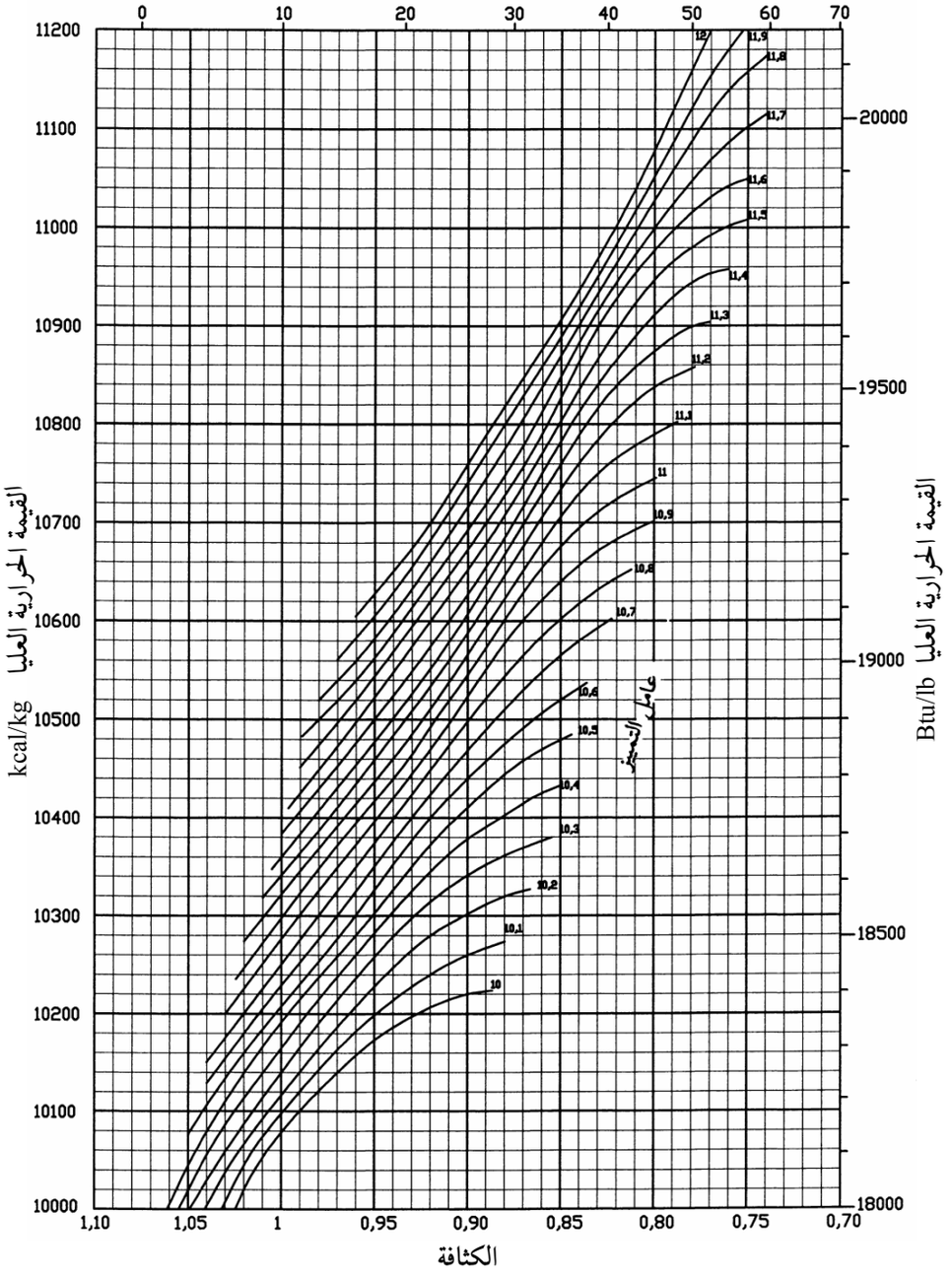
الجدول 9.4 القيمة الحرارة الدنيا أو الصافية وزنا وحجما لأنواع الوقود التجاري

نوع المنتج	القيمة الحرارية الدنيا وزنا kJ/kg عند 25°C	الكتلة الحجمية kg/l عند 25°C	القيمة الحرارية الدنيا حجما kj/l عند 25°C
غاز البترول المسال-وقود	46 000	0.550	25 300
بنزين عادي	43 325	0.735	31 845
بنزين ممتاز	42 900	0.755	32 390
كيروسين النفاث	42 850	0.795	34 065
غازأويل(زيت الوقود)	42 600	0.840	35 785

ولمعرفة القيمة الحرارية لأي وقود سائل اقترح "هوجن و واتسن" "Hougen and Watson" (26) مخططا الشكل 14.4 يمكن عن طريقه الحصول على القيمة الحرارية العليا والقيمة الحرارية الدنيا إذا عرفنا الكثافة و عا مل التمييز للوقود السائل المعني بالأمر.

الجدول 10.4 القيمة الحرارية الدنيا أو الصافية وزنا و حجما لبعض الوقود التجاري

نوع المنتج	القيمة الحرارية الدنيا وزنا kcal/kg عند 25°C	الكتلة الحجمية kg/l عند 25°C	القيمة الحرارية الدنيا (حجما) kcal/l عند 25 °C
غاز البترول المسال-وقود	11 000	0.550	6044
بنزين عادي	10 350	0 .735	7608
بنزين ممتاز	10 248	0.755	7738
وقود النفاث	10 240	0.795	8140
زيت الغاز	10 180	0.840	8550



الشكل 14.4 القيمة الحرارية العليا أو الإجمالية لمختلف أنواع الوقود السائل وفق الكثافة وعامل التمييز.

الجدول 11.4 قيم α لمختلف درجات الحرارة (t) للقطفات البترولية السائلة.

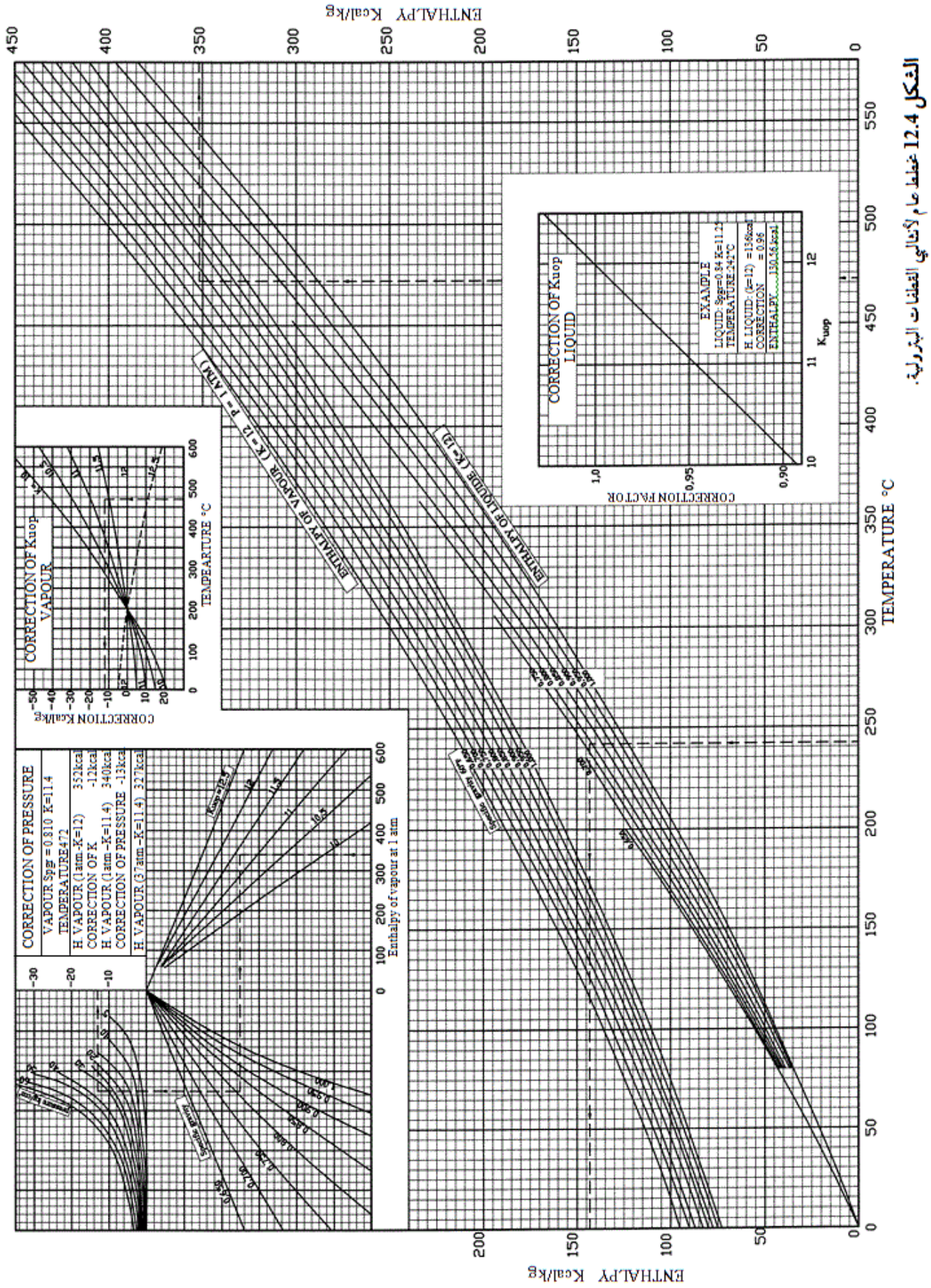
$$\alpha = 0.403t + 0.000405\ t^2$$

Temperature °C	α	Temperature °C	α	Temperature °C	α	Temperature °C	α
0	0.00	130	59.23	260	132.16	390	218.71
5	2.02	135	61.79	265	135.24	395	222.37
10	4.07	140	64.36	270	138.33	400	226.00
15	6.14	145	66.80	275	141.45	405	229.64
20	8.22	150	69.56	280	144.59	410	233.31
25	10.33	155	72.19	285	147.75	415	236.99
30	12.45	160	74.85	290	150.93	420	240.70
35	14.60	165	77.52	295	154.13	425	244.43
40	16.77	170	80.21	300	157.35	430	248.17
45	18.95	175	82.93	305	060.59	435	251.94
50	21.16	180	85.66	310	163.85	440	255.73
55	23.39	185	88.42	315	167.13	445	260.53
60	25.63	190	91.19	320	170.43	450	263.36
65	27.91	195	93.98	325	173.75	455	267.10
70	30.26	200	96.80	330	177.09	460	271.08
75	32.53	205	99.63	335	180.45	465	274.96
80	34.83	210	102.49	340	183.84	470	277.92
85	37.10	215	105.36	345	187.24	475	282.80
90	39.55	220	108.26	350	190.66	480	286.75
95	41.94	225	111.18	355	194.04	485	290.72
100	44.35	230	114.11	360	197.57	490	294.71
105	46.78	235	117.07	365	201.05	495	298.72
110	49.23	240	120.05	370	204.55	500	302.75
115	51.70	245	123.04	375	208.08		
120	54.19	250	126.06	380	211.62		
125	56.70	255	129.09	385	215.19		

الجدول 12.4 قيم α لمختلف درجات الحرارة (t) للأبخرة البترولية.

$$\alpha = 50.2 + 0.109\ t + 0.00014\ t^2$$

Temperature °C	αβ	Temperature °C	α	Temperature °C	α	Temperature °C	α
0	50.20	130	66.74	260	88.00	390	114.00
5	50.75	135	67.47	265	88.92	395	115.11
10	51.30	140	68.20	270	89.84	400	116.20
15	51.87	145	68.95	275	90.76	405	117.31
20	52.44	150	69.70	280	91.70	410	118.42
25	53.01	155	70.46	285	92.64	415	119.55
30	53.60	160	71.22	290	93.58	420	120.67
35	54.19	165	72.00	295	94.54	425	121.81
40	54.78	170	72.78	300	95.50	430	122.96
45	55.39	175	73.56	305	96.47	435	124.11
50	56.00	180	74.36	310	97.44	440	125.26
55	56.62	185	75.15	315	98.43	445	126.43
60	57.24	190	75.96	320	99.42	450	127.60
65	57.88	195	76.77	325	100.41	455	128.78
70	58.52	200	77.60	330	101.47	460	129.46
75	59.16	205	78.43	335	102.43	465	131.16
80	59.82	210	79.26	340	103.44	470	132.35
85	60.48	215	80.11	345	104.47	475	133.56
90	61.14	220	80.96	350	105.50	480	134.77
95	61.82	225	81.81	355	106.54	485	135.99
100	62.50	230	82.67	360	107.58	490	137.22
105	63.19	235	83.55	365	108.64	495	138.46
110	63.88	240	84.42	370	109.69	500	139.70
115	64.59	245	85.31	375	110.76		
120	65.30	250	86.20	380	111.84		
125	66.01	255	87.10	385	112.92		



الشكل 12.4 مخطط عام لأنتالبي القطفات البترولية.

الفصل الخامس

الخواص النوعية للمنتجات النفطية

من المعروف أن أي مادة يراد استهلاكها لهدف ما يجب أن تكون خاضعة لمعايير ومقاييس سواء كانت محلية، إقليمية أو عالمية، لذلك وقبل أن تكون المنتجات النفطية قابلة للاستهلاك، يسعى رجال المصافي النفطية أن يقدموا إلى السوق سلعة تخضع لمقاييس وخواص تحدد من خلالها جودة المنتج النفطي.

هذه الخواص يجب أن تكون على نحو ملائم لنوعية النقل، التخزين والاستعمالات اللاحقة. الجدول 1.5 يوضح بعض الخواص النوعية الضرورية لبعض أصناف المنتجات البترولية كثيرة الاستعمال.

الجدول 1.5 الخصائص النوعية للمنتجات النفطية

الخواص / المنتج	العددالأكتاني NO	الضغط بطريقة ريد PVR	الكثافة d	القدرة الحرارية	العدد السيتاني NC	نقطة التجمد	نقطة الوميض	اللزوجة
البنزين	X	X	X	X	-	-	X	-
زيت المصابيح	-	-	X	X	-	-	X	-
الكيروسين	-	X	X	X	-	X	X	-
زيت الغاز	-	-	X	X	X	X	X	X
زيت الوقود	-	-	X	X	-	-	X	X
زيت التزييت والدهون	-	-	X	-	-	X	-	X

1.5 خصائص متعلقة باحتراق وقود البنزين

نوعية احتراق الوقود في المحرك هي الشغل الشاغل لمستعملي السيارات وتعتبر أحد الخصائص الأساسية التي تحدد جودة الوقود المستعمل للمحركات ذات الاشتعال الموجه دون حدوث تذبذب أو دقات تحصل أثناء عملية احتراق البنزين. وتقدير هذه الخاصية أو هذه الجودة يجري بواسطة ما يسمى بالعدد الأوكتاني أو معامل الأوكتان، وهو خاصية جد متصلة بمفهوم المردود أو الكفاية.

وقبل أن نتعرف على هذه العلاقة يجدر بنا أن نعرف مفهوم كفاية المحرك أو بمعنى آخر كيف تتم عملية الاحتراق داخل اسطوانات المحرك.

1.1.5 دورة المحرك

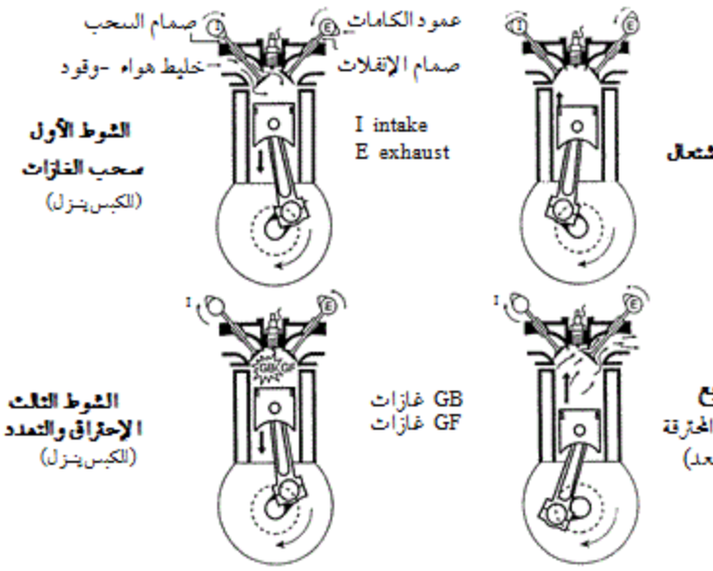
تتم عملية الاحتراق في المحرك في أربعة أزمنة أو ما يسمى بدورة رباعية الأشواط (Four - stroke cycle)، (الشكل 1.5) الذي وصفه لأول مرة الفرنسي ألفونس بو دي روشا 16 يونايز 1862(39) وهي كالتالي:

1- الزمن الأول أو شوط السحب: Intake stroke سحب خليط من البنزين والهواء، وفي هذه المرحلة يتحرك المكبس Piston إلى الأسفل، وعند بلوغه النقطة الميتة السفلي(Bottom-Dead-Centre (BDC ينفتح صمام السحب intake valve وينساب الخليط بنزين- هواء على شكل بخار بنسبة 4/1 وزنا.

2- الزمن الثاني أو شوط الانضغاط– الإشتعال : Compression - ignition stroke، هنا يصعد المكبس إلى النقطة الميتة العليا Top-Dead -Centre (TDC) ، وأثناء ذلك ينضغط المزيج إلى حوالي 10 بار ويقل حجمه بنسبة 1/8 إلى 1/10 من الحجم الأصلي وتسمى هذه النسبة بنسبة الانضغاط Compression ratio، وعند الحصول على نسبة الانضغاط التصميمية يحترق الخليط بلهب انفجاري داخل الاسطوانة بواسطة شرارة كهربائية تحدث تلقائياً من شمعة الاشتعال.

3- الزمن الثالث أو شوط الاحتراق–التمدد: Combustion - expansion stroke، في هذه المرحلة ترتفع درجة حرارة المزيج ارتفاعاً كبيراً بحيث تصل إلى 450 °C ويرتفع الضغط إلى حوالي 50- 60 بار.حينئذ يدفع المكبس نحو النقطة الميتة السفلي Bottom-Dead-Centre (BDC) بينما كل الصمامات تبقى مغلقة.

4- الزمن الرابع أو شوط الانفلات أو التنفيس: Exhaust stroke، في هذه المرحلة يتحول المزيج عند الاحتراق إلى غازات وعندما يبلغ المكبس النقطة الميتة السفلي ينفتح صمام الإنفلات أي العادم؛ وتنفلت غازات الإحتراق إلى الخارج عن طريق أنبوب الانفلات أو مأسورة العادم Exhaust pipe بواسطة المكبس الذي يرجع إلى النقطة الميتة العليا Top-Dead-Centre (TDC). عند ذلك يزداد الضغط داخل الاسطوانة، وترتفع درجة الحرارة، وبالتالي تحريك المحرك ومن ثم تحريك العجلات. في هذه اللحظة يغلق صمام الإنفلات وتبدأ الدورة من جديد.



الشكل 1.5 محرك بنزيني رباعي الأشواط.

2.1.5 الكفاية الحرارية أو مردود المحرك Thermal efficiency

إذا أدخلنا 100 وحدة طاقوية على شكل بنزين في محرك فإن حوالي 20 وحدة فقط من هذه الوحدات تتحول إلى قدرة فاعلة والتي يعبر عنها بما يسمى بالمردود الإجمالي للمحرك أو الكفاية الحرارية الواقعية للمحرك η_0 والتي تتوقف على مردودات جزئية ثلاثة طبقا للعلاقة التالية وفقا لنظرية كارنو Encyclopedia Universalis (41).

$$\eta_0 = \eta_t \cdot \eta_c \cdot \eta_m \qquad [1.5]$$

حيث: η_0 - المردود أو الكفاية الإجمالية للمحرك أو الكفاية الحرارية الواقعية ؛

η_t - المردود أو الكفاية الثرموديناميكية النظرية للمحرك (دورة مثالية) ؛

η_c - المردود أو الكفاية للدورة الحقيقية للمحرك مقارنة بالدورة المثالية للمحرك؛

η_m - المردود الميكانيكي والذي يتوقف أيضا على صانع المحرك.

مستعمل المحرك لا يهمه إلا العمل المفيد المحصل عليه من المحرك أي المردود الإجمالي للمحرك η_0 . إلا أنه من أجل رفع هذا المردود ونظرا للتطور الهائل في الوقت الراهن في صنع المحركات فإنه يبدو أن صانعي المحركات لا يأملون في تحسين المردودين η_c و η_m و يبقى المردود الثرموديناميكي النظري هو المتغير الوحيد والذي يمكن عن طريقه تحسين المردود الإجمالي للمحرك. وإذا فرضنا نظريا أن الخليط عبارة عن غاز مثالي ولا يوجد به فقدان في الحرارة حيث تقدر الكفاية الحرارية الواقعية للمحرك η_0 على العموم بنحو 80 % من الكفاية الثرموديناميكية النظرية فتصبح الكفاية الحرارية الواقعية تساوي تقريبا الكفاية الثرموديناميكية النظرية للمحرك η_t وذلك حسب العلاقة التالية :

$$\eta_0 = \eta_t \qquad [2.5]$$

كذلك تزداد الكفاية الثرموديناميكية النظرية بازدياد نسبة الانضغاط وفق الصيغة التالية

$$\eta_0 = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma - 1}} \qquad [3.5]$$

حيث: ε - نسبة الانضغاط للمحرك أو النسبة الحجمية وتحدد عن طريق حجمي الغرفة عند موقع كل من النقطتين السفلى والعليا وهي تساوي:

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_1} \qquad [4.5]$$

أو

$$\text{compression ratio} = \frac{\text{volume } (V_2) \text{ of chamber BDC}}{\text{volume } (V_1) \text{ of chamber TDC}}$$

حيث: V_2- حجم الاسطوانة عندما يكون المكبس في النقطة الميتة السفلى(Bottom Dead Centre (BDC؛

V_1- حجم الاسطوانة عندما يكون المكبس في النقطة الميتة العليا (Top Dead Centre (TDC؛

γ– النسبة بين الحرارة النوعية تحت ضغط ثابت وحجم ثابت لخليط الاحتراق هي كالتالي:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \qquad [5.5]$$

نظريا يزداد المردود النظري أو الكفاية الثرموديناميكية النظرية للمحرك η_t بازدياد نسبة الانضغاط (ε) وبالتالي ينخفض استهلاك الوقود للمحرك. كذلك من نتائج زيادة هذه الأخيرة تزداد القوة الناتجة عن الاحتراق الداخلي. وتشير التجارب العملية إلى أن الكفاية الحرارية الواقعية Thermal efficiency والقوة الحصانية المكبحية Brake horse power (BHP) يبلغان الحد الأقصى عند نسبة الانضغاط 1/17.

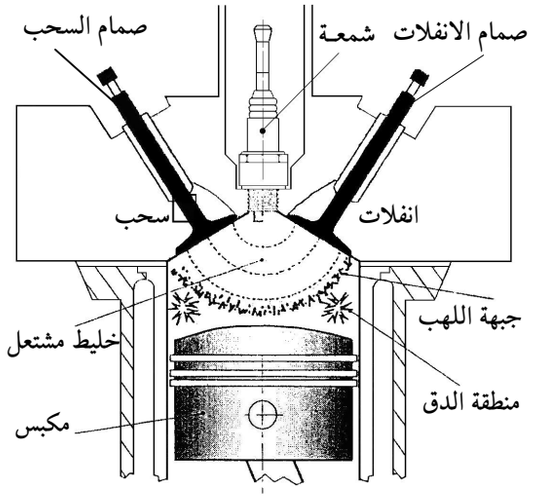
3.1.5 ظاهرة الفرقعة ونتائجها

إذن فالعلاقة السابقة تبين أن الكفاءة الثرموديناميكية النظرية ومن خلالها الكفاءة الإجمالية تزداد بازدياد نسبة الانضغاط، ويكون الاحتراق أكثر جدوى داخل الاسطوانة. غير أن اجتياز هذا الانضغاط حدا معينا يجعل الاحتراق بعد مرور الشرارة غير متساو عند جميع أجزاء الوقود بحيث يبقي جزء من الغازات غير محترق مما يتسبب في ارتفاع درجة الحرارة و الضغط داخل الاسطوانة. وفي هذه الظروف من درجات حرارة وضغوط معينين تتشكل مركبات غير ثابتة تسمي بالبروكسيدات

الهيدروكربونية أو فوق أكسيد Peroxides.

وعندما يصل تركيز هذه المركبات في الخليط المتبقي حدا معينا تتفكك هذه المركبات وتشتعل بانفجار يتميز بسرعة انتشار عالية مسببة صوتا تصادميامزعجا شبيها بضرباتالمطرقة على قلنسوة المحرك، يعرف بالدق أو الفرقعة (42) Cliquetis، Knock كما هو مبين في الشكل 2.5.

إذن الفرقعة أو الدق هي نتاج اشتعال تلقائي لحضي مبكر لخليط هواء/ وقود، يحدث أثناء مرحلة الانضغاطوقبل مرور الشرارة الكهربائية في نقطة ما من غرفة احتراق الوقود نتيجة وجود غازات متبقية لم يتم احتراقها، حيث كان من المتوقع أن يخضع خليط الوقود بعد حدوثالشرارة إلى الاحتراق بشكل سريع و تدريجي مع انتشار عادي لجبهة الشعلة. وترجع هذه الظاهرة إلى العلاقة المباشرة بالتركيب الكيماوي للبنزين بالإضافة إلى عوامل أخرى. ووجد أن البرافينات مستقيمة السلاسل الأكثر إثارة للفرقعة بحيث لا تستطيع أن تعمل إلا في قيم منخفضة لنسبة الانضغاط.أما الإيزوبرافينات أي المتفرعة السلاسل وكذلك الهيدروكربونات الأروماتية فهي تعمل بقيم عالية جدا لنسبة الانضغاط(ε) وبذلك تعتبر من المركبات ذات المقاومة العالية للفرقعة.

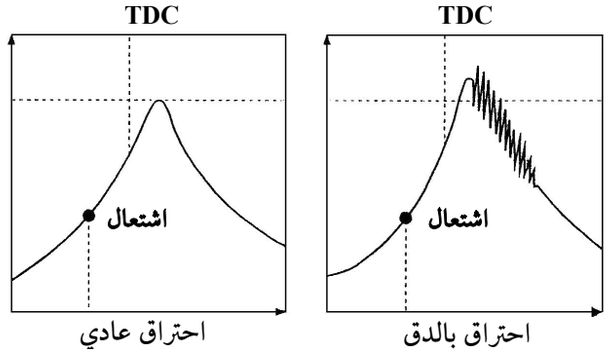


الشكل **2.5** آلية احتراق وقود البنزين
المصدر: ENSPM – Formation Industrie

الشكل 3.5 يبين اهتزازات الحالة الغازية نتيجة الارتفاع المحلي في الضغط. هذه الاهتزازات تضرب رأس المكبس وتحدث صوتا يسمى بالدق أو الخبط كما سبق ذكره.

ونشير في هذا الصدد، أنه في حالة وجود الدق العنيف والمتواصل (42) ينتج عنه نتائج خطرة منها:

- هبوط قدرة المحرك
- حمل زائد على منظومة التبريد وزيادة في درجة الحرارة، وقد ينجر عن ذلك إتلاف مفصل القلنسوة وتحطيم المكابس ومن ثم إتلاف المحرك؛
- عطل وضرر ميكانيكي حيث ينجر عنه بلي wear القلنسوة وحلقات المكبس؛
- إتلاف شمعات الاشتعال والصمامات.



الشكل 3.5 مخطط احتراق وقود البنزين.
المصدر: ENSPM – Formation Industrie

وتلخيصا لذلك يمكن القول أنه لوقود معين، ظهور الدق أو الفرقعة يعتمد أساسا على جملة من العوامل المهمة وهي:

- الظروف الجوية: الضغط ودرجة الحرارة؛
- تصميم المحرك: أي معامل ملء الاسطوانة، شكل القلنسوة، خراطة الأسطوانة، نوعية الشمعات؛

• ضبط الكربنة أي مزيج غني (وقود – هواء (Rich mixture))؛
• سرعة دوران المحرك؛
• النسبة الحجمية أو نسبة انضغاط المحرك.

وكما سبق ذكره فإن نسبة الانضغاط العالي تحسن من مردودية المحرك وبالتالي تخفض من استهلاكه للوقود. وبالموازاة مع هذا، فإن نسبة الانضغاط تحدد على نطاق واسع القيم الأقصى للضغوط الناتجة عن الاحتراق. غير أن هذه النسبة إذا جاوزت حدا معينا تؤدي إلى ضغوط عالية تساعد على ظهور الخبط، لذا فإن المحركات العادية لها نسبة الانضغاط من 8-11 (39) .

ومن ناحية أخرى كذلك يمكن القول أنه لمحرك معين وفي نفس الظروف التشغيلية المذكورة أنفا فإن بروز الفرقعة يتعلق فقط بالتركيب الكيماوي للوقود. وقد تبين من خلال تجارب العملية أنه لنسبة انضغاط معين، يوجد نوع من وقود البنزين يتسبب في إثارة الخبط بينما البعض الآخر لا يحدث هذا الخبط ونتيجة لهذه الحقائق تم إحداث طريقة معيارية تسمح من خلالها تقدير وتصنيف أنواع الوقود المنتجة وفق مقاومتها للفرقعة.

4.1.5 العدد الأوكتاني أو معامل الأوكتان Octane number

إذن يعتبر العدد الأوكتاني أحد الخصائص المهمة للبنـزين أو الوقود المستعمل في المحركات ذات الاتقاد الموجه أو ما يسمى بالمحركات الانفجارية. فهو يصنف الوقود حسب نوعية الاحتراق و ظروف استعمالاته في المحركات.

وانطلاقا مما سبق ذكره فإن العدد الأوكتاني يحدد مقاومة الوقود للفرقعة. وهو عبارة عن رقم ليس له أبعاد يقيس به سلوك وقود البنـزين من حيث الجودة بين 0 و 100 مع إمكانية التعميم إلى 120. وقد تم وضع سلم مرجعي عن طريق هيدروكربونين اثنين؛ واحد يتلاءم والفرقعة والأخر بالعكس شديد المقاومة للفرقعة.

وعلى هذا الأساس فقد قام غراهام إدجار Graham Edgar من شركة Ethyl Gasoline Corporation سنة 1931 بدراسة جودة البنزين من حيث مقاومته للفرقعة ليس كقيمة مطلقة، ولكن عن طريق المقارنة لسلوك البنزين مع مزيج لمركبين نقيين قياسيين تم اختيارهما كمركبين مرجعيين مختلفين تماما، في محرك قياسي خاص يحمل اسم CFR Engine نسبة إلى لجنة الأبحاث النفطية التعاونية Cooperative Fuel Research Committee والتي وضعت في سنة 1929 محركا قياسيا تجريبيا أحادي الأسطوانة ذات نسبة انضغاط متغيرة.

وهذان المركبان القياسيان هما:

1- الايزوأوكتان وبالضبط 4,2,2 - ثالث ميثيل البنتان $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ وهو ذو المقاومة العالية للفرقعة أعطي له اصطلاحا العدد الأوكتاني القيمة 100.

2- عادي هبتان $CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_3$ والمتميز بقابليته العالية للفرقعة وأعطي له اصطلاحا العدد الأوكتاني القيمة صفر.

ويقع العدد الأوكتاني لأي منتج بنزيني بين الصفر والمائة مقارنة مع خليط مكون من المركبين المذكورين آنفا. وانطلاقا من هذا يمكن تعريف العدد الأوكتاني كالآتي ونقول:

أي وقود يكون له عدد أوكتاني X إذا تصرف، من حيث الدق، في محرك قياسي وفي ظروف تجريبية جد محددة، كخليط يتركب من X % حجما من الأيزوأوكتان و (100 – X) % من عادي الهبتان.

وبعبارة أخرى أن أي وقود تجاري له عدد أوكتاني مثلا يساوي 90 إذا كان في محرك قياسي CFR يحدث فرقعة شبيهة بالتي تتشكل عند خليط مكون من 90 % حجما من الإيزوأوكتان و 10 % حجما من عادي الهبتان.

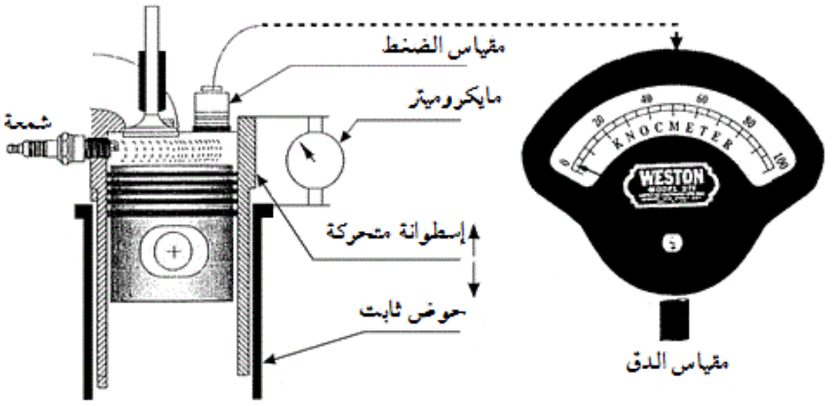
وبذلك يصبح عدد الأوكتان لوقود السيارات النسبة المئوية من الإيزوأوكتان في خليط مكون من الإيزوأوكتان و العادي هبتان الذي ينفجر في الشروط نفسها التي ينفجر فيها الوقود المجرب.

وبما أن هذين المركبين النقيين غالي الكلفة فقد يستبدلان أحيانا بأنواع من الوقود القياسي وتتمثل الطريقة في الزيادة في نسبة الانضغاط إلى قيمة يعبرعنها بـ (ε_0) التي تتناسب وحدوث الفرقعة حيث تكون ε محاطا بقيمتين هما:

ε_1 – وتمثل الهبتان العادي؛
ε_2 - تمثل الإيزوأوكتان.

5.1.5 محرك الأبحاث النفطية التعاونية (CFR Engine) Cooperative Fuel Research

هو عبارة عن محرك تم وضعه من طرف الشركة الأمريكية للأبحاث النفطية التعاونية Cooperative Fuel Research، أحادي الأسطوانة شديد الصلابة حتى يتمكن من مقاومة أي دق متواصل يدور وفق سرعة ثابتة وذات نسبة متغيرة للانضغاط بين 4 و 18. طهور الخبط أو الفرقعة يتم عن طريق تغيير نسبة الانضغاط ثم يتحدد قياس هذا الخبط بفضل مكشاف يقع طرفه في غرفة الاحتراق. تكبر الإشارة ثم تحول إلى جهاز قياس يسمى عداد الخبط أو مقياس الرقم الأوكتاني (Knock meter) أنظر الشكل 4.5.



الشكل 4.5 آلية قياس الدق.
المصدر ENSPM IF

الخصائص الهندسية لهذا المحرك هي كالتالي:

قطر الأسطوانة الداخلي: 82.55 mm، الشوط: 114.30 mm، سعة الأسطوانة: 611 cm^3

6.1.5 طرق تحديد العدد الأوكتاني لوقود السيارات (39)

عمليا توجد طريقتان لقياس العدد الأوكتاني كل واحدة منهما تتميز عن الأخرى بالظروف التشغيلية. أما التقنيات الخاصة بطريقة التحديد فهي تقريبا نفس التقنيات التي تنطبق في كل الحالتين.وهذان الطريقتان هما:

1.6.1.5. طريقة البحث (ASTM D 2699) Research Octane Number (F_1)

وفي هذه الطريقة يقاس العدد الأوكتاني عند تشغيل المحرك القياسي في ظروف عادية وبسرعة عادية تساوي 600 دورة في الدقيقة.

2.6.1.5 طريقة المحرك (ASTM D 2700) Motor Octane Number (F_2)

يقاس العدد الأوكتاني في هذه الطريقة في ظروف أقرب إلى الظروف التشغيلية للمحرك، أي في ظروف تشغيل ثقيل وبسرعة عالية تساوي 900 دورة في الدقيقة، وتعتبر أقدم طريقة إذ كانت تستعمل عندما كان يحصل على قطفات بنزين ذات العدد الأوكتاني قليلا نسبيا إلا أن التطور السريع لصناعة السيارات والمخططات الحديثة للمحركات والذي صاحبهما الطلب على بنزين ذي مواصفات عالية، ومن بينها العدد الأوكتاني العالي، وبالموازاة مع تطور إجراءات جديدة للتكرير، أدت إلى تغيير الظروف التشغيلية لطريقة المحرك والتفكير في وضع طريقة أكثر ملائمة مع الوضع الجديد تعرف باسم طريقة البحث Research Method، والتي أصبحت أكثر شيوعا وأنها تعتبر الطريقة الوحيدة والرسمية حاليا.

3.6.1.5 طريقة الطريق أو أوكتاني الطريق (Road test)

وهناك طريقة أخرى تسمى أوكتاني الطريق أو طريقة الطريق (Road test) وتستخدم فيها نفس الظروف التي يكون فيها محرك السيارة أثناء سير العربة على طريق مستوية وقيمته الموجودة بين قيمتي الطريقتين البحث والمحرك نسبية إلا أن عدده الأوكتاني مفيد لدراسة تركيبة البنزين الممتاز.

الجدول 2.5 (39) يبين الشروط التشغيلية لكل من الطريقتين. ويظهر من خلال الجدول أن الفارق الأساسي هو في نظام الدوران أي في سرعة المحرك وتقدم الشرارة.

الجدول 2.5 الشروط التشغيلية للطريقتين البحث والمحرك (المصدر ASTM)

الشروط التشغيلية		طريقة البحث (RON) Research method or F_1	طريقة المحرك (MON) Motor method or F_2
سرعة الدوران (دورة في الدقيقة)		600 ± 6	900 ± 9
تقدم الشرارة	(°V)	13	من 14 إلى 26
درجة حرارة الزيت	(°C)	58 ± 8	58 ± 8
درجة حرارة سائل التبريد	(°C)	100 ± 2	100 ± 2
درجة حرارة الخليط بنزين/ هواء	(°C)	149 ± 2	غير محدد
ضغط الزيت	(mPa)	0.17 - 0.20	0.17 - 0.20
درجة لزوجة الزيت		SAE 30	SAE 30
تباعد الكترودات الشمعات	(mm)	0.51 ± 0.13	0.51 ± 0.13
تباعد لوالب الإشعال	(mm)	0.51	0.51
تخلخل صمام	(mm)	0.20 ± 0.03	0.20 ± 0.03
خليط مشبع		مضبوط لأعلى فرقعة	مضبوط لأعلى فرقعة

4.6.1.5 طريقة توزيع الرقم الأوكتاني Octane distribution

وهي طريقة أخرى لقياس العدد الأوكتاني تعتمد على مقاطع الوقود وفق نطاق غليانها. وخلاصتها أنه عند القيام

بعملية تسارع عنيف في السرعة والتي تقع عمليا أثناء السير، يظهر الخبط في أكثر الأحيان نتيجة القصور الذاتي لبعض قطرات البنزين بالنسبة للهواء، فإن المحرك في هذه الحالة يمتص اختياريا المقاطع الخفيفة من الوقود والتي تمثل مقاومة شديدة للخبط و التي ليست لها حتما نفس العدد الأوكتاني الذي يملكه الوقود بمجمله. وقد تحصل هذه الحالة أحيانا في بعض المحركات وخاصة عند الاختناق الكلي في مأسورة التغذية بين الجزء الثقيل من الوقود و الجزء الخفيف منه. وبطبيعة الحال يحرق المقطع الخفيف ذو العدد الأكتاني المنخفض داخل غرفة الاحتراق مما يحدث ما يسمى بالفرقعة العابرة أو المؤقتة Transient knock. للأخذ بهذه الخاصية ولمعرفة سلوكيات الوقود عبر مدى غليانه، شركة إيسو ستندارت Esso Standard وضعت طريقة جديدة تسمى بـ طريقة ΔR « delta R » دالت آر وهي عبارة عن الفرق بين العدد الأوكتاني للقطفات الخفيفة والعدد الأوكتاني للوقود كله.

ΔR = عدد أوكتاني البحث للوقود كله – عدد أوكتاني البحث للقطفات الخفيفة؛

أو ΔR = RON للوقود كله – RON للقطفات الخفيفة.

$$\Delta R = RON\ fuel - RON\ light\ fractions$$

يستعمل حاليا ما يسمى بـ ΔR100 ويقصد به القطفات الخفيفة من الوقود المقطر حتى 100 °C.

أي $$\Delta R100 = RON\ fuel - RON\ light\ fractions\ (100\ °C)$$

عموما تكون قيمة ΔR موجبة ونبحث عن إنتاج وقود ذي ΔR يكون ضعيفا بقدر الإمكان من أجل الوصول إلى توزيع جيد للرقم الأوكتاني. والواقع لا توجد مواصفة رسمية لهذه الطريقة؛ ومع ذلك فإن القيمة المتوسطة ΔR100 تقترب من 7 نقاط من العدد الأوكتاني.

5.6.1.5 حساسية الوقود البنزيني

وبالمقارنة مع الطريقتين فإن طريقة البحث تعطي عادة قيم أعلى من طريقة المحرك ويطلق على الفرق بين القيمتين مدى حساسية البنزين Sensitivity وهو يشير إلى سلوك الوقود عند تعرضه للظروف التشغيلية القاسية للمحرك.

مدى الحساسية = عدد أوكتاني البحث – عدد أوكتاني المحرك

$$Sensitivity = RON - MON$$

هذه الحساسية تتوقف على الطبيعة الكيميائية للوقود من جهة، وتعبر عن تغيرات قيم مناعة الوقود للخبط والمتعلقة أيضا بدرجة حرارة استعمال الوقود من جهة أخرى. وبالرغم من أن طريقة البحث تعتبر الوحيدة المستعملة تقريبا حاليا لتحديد مواصفات الرقم الأوكتاني، إلا أنه لا زال الاستمرار في تحديد الرقم الأوكتاني بطريقة المحرك وذلك لتعيين الوقود بحساسيته.

غير أنه في سنة 1996 أصبحت المواصفتان الخاصتان بالطريقتين المذكورتين (ASTM D 2700 و ASTM D 2699)

محل مشروع مراجعة لضبط قيم الطريقتين RON و MON وذلك عن طريق ثلاث مخالط قياسية مكونة كل منها بتركيبة ثلاثية جديدة وهي التولوول، الإيزوأوكتان و عادي الهبتان. تطور كهذا يبدو للوهلة الأولى ضعيف بل ولا معنى له. إلا

أنه في الحقيقة نرى أن رجل التكرير حاليا يسعى إلى ضبط الرقم الأوكتاني للبنزين المستخرج لديه بكل دقة للوصول إلى المواصفات المطلوبة. وحسب الجدول 3.5 فإن المواصفة الجديدة تعطي الإمكانية لرفع العدد الأوكتاني بطريقة MON بـ 0.3 نقطة في المعدل دون المساس في تركيبة البنزين.

الجدول 3.5 مراجعة المواصفات ASTM D 2699 ; D 2700

تركيب المخاليط تلوول/ إيزوأوكتان / عادي هبتان (%حجما)	قيم RON D 2699- 86 D 2699-96	D 2699-89		قيم MON D 2700-86 D 2700-96	D 2700-89	
26 / 0 / 74	93.4	93.4	93.4	81.5	81.6	81.1
21 / 5 / 74	96.9	96.9	96.7	85.2	85.3	84.9
16 / 10 / 74	99.8	99.9	99.6	88.7	88.8	88.5

هناك طريقة أخرى شبيهة بالسابقة مقترحة من طرف شركة موبيل Mobil تسمى طريقة توزيع العدد الأوكتاني Distribution Octane Number (DON) و هي مدونة في القياس ASTM D2886.

الجدول 4.5 يبين قيم العدد الأوكتاني للهيدروكربونات الممكن وجودها في تركيب وقود المحركات في الصورة النقية (39) .

من خلال الجدول 4.5 يمكن الوصول إلى الاستنتاجات التالية عن العلاقة بين التركيب الكيميائي للهيدروكربونات وعددها الأوكتاني أي ثباتها التفجيري:

1- **بالنسبة للبرافينات العادية** فإن العدد الأوكتاني RON يكون عاليا جدا عند المركبات الخفيفة وينقص بانتظام كلما كبرت السلسلة حيث ينتهي أخيرا بالصفر وتحديدا عند الهبتان العادي. ومن ناحية أخرى، كلما زاد عدد ذرات الكربون في البرافينات المستقيمة كلما قل عددها الأوكتاني.

2- **كذلك يزداد** RON كلما زاد تفرع الهيدروكربونات البرافينية، فالعدد الأوكتاني للهيدروكربونات ذي التفرع الواحد أكبر من العدد الأوكتاني للهيدروكربون ذي السلسلة المستقيمة ولثنائي التفرع أكبر منه للأحادي وهكذا. وبشكل عام فإن البرافينات ذات التركيب الإزوميري لها عدد أوكتاني عال (90 أو أكثر).

3- **تعطي الهيدروكربونات الأوليفينية** عددا أوكتانيا أعلى من نظائرها من البرافينات، ويزداد العدد الأوكتاني عندما تأخذ الرابطة المزدوجة موضعا وسطا في الجزيء.

4- **تمتاز الهيدروكربونات النافثينية** بعدد أوكتاني أقل من نظائرها من المركبات الأروماتية، غير أنه بالمقابل فهي تقدم أرقاما أوكتانية أعلى من نظائرها من المركبات الغير حلقية لذلك، مثلا فإن RON للهكسان العادي يساوي 24.8، بينما للهكسان الحلقي فإن الرقم قد يصل إلى 83.

5- **يقل العدد الأوكتاني** بزيادة عدد ذرات الكربون في السلسلة الجانبية الواحدة للهيدروكربونات النافثينية بينما يزداد العدد الأوكتاني عند تفرع السلسة الجانبية أو وجود عدة مجموعات ميثيل متصلة بالحلقة الواحدة.

6- **أما الهيدروكربونات الأروماتية (العطرية)** فهي تتميز كلها على الإطلاق بأعداد أوكتانية RON أعلى من 100 (وقد تصل إلى 115 - 120) .

7- **إظافة عدد من** 3-1 **ذرات الكربون** في السلسلة الجانبية للحلقات الأروماتية يؤدي إلى تحسين العدد الأوكتاني، أكثر من ذلك تؤدي الزيادة إلى خفض العدد الأوكتاني. الجدول 5.5 يلخص كذلك بشكل عام خصوصيات كل مجموعة من الهيدروكربونات في مجال العدد الأوكتاني RON.

الجدول 4.5 العدد الأوكتاني للهيدروكربونات في الصورة النقية (39)

الهيدروكربونات	درجة الغليان °C	العدد الأوكتاني	
		طريقة البحث RON	طريقة المحرك MON
الهيدروكربونات البرافينية			
ميثان	161.5 -	100 <	0.110
إيثان	88. 6 -	100 <	104.0
بروبان	44.5 -	100 <	100.0
ع- بيوتان	0.5 -	95.0	92.0
2- ميثيل بروبان	11.7 -	> 100	99.0
ع- بنتان	36.1	61.7	61.9
2- مثيل بيوتان	27.9	92.3	90.3
2،2- ثنائي مثيل بروبان (نيوبنتان)	9.5	85.5	80.2
ع- هكسان	68.8	24.8	26.0
2- مثيل بنتان	60.3	73.4	73.5
3- ميثيل بنتان	63.0	74.5	74.3
2،2- ثنائي مثيل بيوتان	50.0	91.8	93.4
2،3- ثنائي مثيل بيوتان	58.0	103.5	94.3
الهبتان العادي	98.5	0.0	0.0
2- مثيل هكسان	90.1	42.4	46.4
3- مثيل هكسان		52.0	55.0
3- إيثيل بنتان		65.0	69.3
2،2- ثنائي مثيل بنتان	79.3	92.8	95.6
2،3- ثنائي مثيل بنتان	89.8	91.1	88.5
2،4 - ثنائي مثيل بنتان	80.6	83.1	83.8
3،3- ثنائي مثيل بنتان	86.0	80.8	86.6
2،2،3- ثلاثي مثيل بيوتان	80.9	112.1	101.3
الأوكتان العادي	125.6	- 20	> 0
2- مثيل هبتان	117.6	21.7	23.8
3- مثيل هبتان		26.8	35.0
4- مثيل هبتان		26.7	39.0
3- إيثيل هكسان	118.6	33.5	52.4
2،2- ثنائي مثيل هكسان	106.5	72.5	77.4
2،3- ثنائي مثيل هكسان		71.3	78.9

الجدول 4.5 العدد الأوكتاني للهيدروكربونات في الصورة النقية (يتبع)

الهيدروكربونات	درجة الغليان °C	العدد الأوكتاني	
		طريقة البحث RON	طريقة المحرك MON
الهيـــــــدروكربونات			
البرافينية			
2،4- ثنائي مثيل هكسان		65.2	69.9
2،5- ثنائي مثيل هكسان	109.1	55.2	55.7
3،3- ثنائي مثيل هكسان		75.5	83.4
3،4- ثنائي مثيل هكسان		76.3	81.7
2،2،3- ثلاثي مثيل بنتان	109.8	108.7	- 99.9
2،2،4- ثلاثي مثيل بنتان	99.2	100. 0	100.0
2،2،3- ثلاثي مثيل بنتان	114.6	106.1	99.4
2،3،4- ثلاثي مثيل بنتان	113.4	102.7	95.9
2- ميثيل-3-إيثيل بنتان		87.3	88.1
3- ميثيل-3-إيثيل بنتان		80.8	88.7
نونان-ع و الألكانات العالية ع		تحت 0	تحت 0
الهيدروكربونات الأولفينية			
إثيلين	103.7 -	100.0	81.0
بروبيلين	47.7 -	102.0	85.0
بيوتين-1	6.3 -	-	80.0
بيوتين-2	6.9 -	100.0	83.0
بنتين-1	30.0	90.9	77.1
بنتين- 2		98.0	80.0
هكسين-1	63.7	76.4	63.4
هكسين-2	68.0	92.7	80.8
هكسين-3		94.0	80.1
2-مثيل بنتين-1		95.1	78.9
3- مثيل بنتين-1		96.0	81.2
4- مثيل بنتين-1		95.7	80.9
2- مثيل بنتين-2	38.5	97.8	83.0
3- مثيل بنتين-2	69.5	97.2	81.0
4- مثيل بنتين-2	58.8	99.3	84.3
2- إتيل بنتين-1		98.3	79.4
3-3- ثنائي ميثيل بيوتين -1		111.7	93.5

الجدول 4.5 العدد الأوكتاني للهيدروكربونات في الصورة النقية (يتبع)

الهيدروكربونات	درجة الغليان °C	العدد الأوكتاني	
		طريقة البحث RON	طريقة المحرك MON
الهيدروكربونات الأولفينية			
2-3- ثنائي ميثيل بيوتين-2		97.4	80.5
2-3- ثنائي ميثيل بيوتين-1		101.3	82.8
هبتين-1		54.5	50.7
هبتين-2		73.4	68.8
هبتين- 3		89.8	79.3
مثيل هكسين-1		90.7	78.8
3- مثيل هكسين-1		82.2	71.5
4- مثيل هكسين-1		86.4	74.0
5- مثيل هكسين -1		75.5	64.0
2- مثيل هكسين- 2		90.4	78.9
3- مثيل هكسين-2		91.5	79.6
4- مثيل هكسين-2		96.8	83.0
5- مثيل هكسين-2		94,5	81.0
2- مثيل هكسين -3		96.4	81.4
3- إثيل بنتين-1		95.6	81.6
3- إثيل بنتين-2		93.7	80.6
4،2- ثنائي بنتين-1		99.2	84.6
4،4- ثنائي بنتين-1		104.4	85.4
2،3- ثنائي بنتين-1		99.3	84.2
2،3- ،ثنائي بنتين-2		97.5	80.0
2،4- ثنائي بنتين-2		100.0	86.0
أكتين-1	121.6	28.7	34.7
أكتين-2	125.2	56.3	56.5
أكتين-3	123.2	72.5	68.1
أكتين-4		73.3	74.3
ثنائي إيزوبيوتيلان		105.3	88.6
2- ميثيل هبتين-1		70.2	66.3
2- ميثيل هبتين-3		94.4	80.4
2،3- ثنائي ميثيل هكسين - 1		96.3	83.6

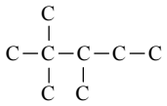
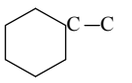
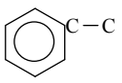
الجدول 4.5 العدد الأوكتاني للهيدروكربونات في الصورة النقية (يتبع)

الهيدروكربونات	درجة الغليان °C	العدد الأوكتاني	
		طريقة البحث RON	طريقة المحرك MON
الهيدروكربونات الأولفينية			
2،2- ثنائي ميثيل هكسين-3		103.5	89.0
2،4،4- ثلاثي بنتين-1		106.0	86.9
الهيدروكربونات النافثينية			
إثيل بروبان حلقي		102.5	83.9
إثيل بيوتان حلقي		41.1	63.9
بنتان حلقي	49.2	87.0	85.0
مثيل بنتان حلقي	71.8	91.3	100.0
إثيل بنتان حلقي	103.0	67.2	61.2
بروبيل بنتان حلقي	130.8	23.1	28.1
إيزو بروبيل بنتان حلقي	126.4	81.0	76.0
هكسان حلقي	80.8	83.0	77.2
ميثيل هكسان حلقي	100.8	74.8	71.1
إثيل هكسان حلقي	130.4	41	-
بروبيل هكسان حلقي	155.0	20	-
الهيدروكربونات الاروماتية			
البنـزول	80.1	-	114.8
التولوول	110.6	0.120	103.5
إثيل بنـزول	136.1	4.107	97.9
2،1-ثنائي مثيل بنزول (أرثو زيلين)	144.5	-	100.0
3،1- ثنائي مثيل بنزول (ميتا زيلين)	139.2	5.117	0.115
4،1- ثنائي مثيل بنزول (بارا زيلين)	138.4	4.116	6.109
ع- بروبيل بنزول	159.2	0.111	7.98
إيزوبروبيل بنزول (كومين)	152.4	1.113	3.99
3،2،1-ثلاثي مثيل بنـزول	176.1	3.105	8.100
4،3،1- ثلاثي مثيل بنـزول		5.110	0.106
5،3،1- ثلاثي مثيل بنـزول (mesitylene)	164.7	> 120	0.120

الجدول 4.5 العدد الأوكتاني للهيدروكربونات في الصورة النقية (نهاية)

الهيدروكربونات	درجة الغليان °C	العدد الأوكتاني	
		طريقة البحث RON	طريقة المحرك MON
الهيدروكربونات الارومانية			
1- مثيل-2- إثيل بنـزول	165.1	102.5	92.1
1-مثيل-3- إثيل بنـزول	161.5	112.1	100.0
1-مثيل-4- إثيل بنـزول	162.5	-	97.0
ع- بيوتيل بنـزول	183.2	104.4	95.3
إيزو بيوتيل بنـزول		111.4	98.0

الجدول 5.5 قيم العدد الأوكتاني لمختلف المجموعات الهيدروكربونية

الخواص	هيدروكربونات موجودة في الزيوت الخام				هيدروكربونات موجودة في منتجات التكسير
	البرافينات		النافثينات	الاروماتية	الاوليفينات
	البرافينات العادية	الإيزوبرافينات			
الصيغة المنشورة	C-C-C-C-C-C				C-C-C=C-C
الكثافة في الطور السائل	ضعيفة	ضعيفة	متوسطة	عالية	ضعيفة
العدد الأوكتاني طريقة البحث RON	ضعيف جدا	عالي	متوسط	عالي جدا	عالي بشكل كاف
الحساسية	ضعيفة جدا	ضعيفة جدا	ضعيفة	عالية	عالية جدا

المصدر ENSPM IF.

كذلك تعتبر الكحول والأثيرات من المركبات الهيدروكربونية ذات أرقام أوكتانية عالية RON تفوق عادة 100 وقد تصل إلى 120-130 بالنسبة للميثانول والإيثانول. وكما سبق ذكره فإن الأعداد الأوكتانية لمنتجات تنتمي لنفس العائلة تتغير وفق طول وتفرع الجذور الهيدروكربونية لهذه المواد. فمثلا بالنسبة للكحول فإن RON وMON ينخفضان بانتظام من الميثانول إلى الهكسانول. كذلك الأرقام الأوكتانية لإيزوبروبانول أحسن مما لدى البروبانول العادي. وقد تم استعمال هذه المواد في تركيبة وقود البنزين. وأخيرا كل المواد المؤكسجة لها MON أقل من RON ولكن مدى الحساسية بين (RON – MON) يصل إلى 15 ÷ 20 نقطة.

إذن استعمال الأثيرات مثل MTBE ، ETBE و TAME والكحول مثل الميثانول والإيثانول في تركيبة وقود البنزين ينتج عنه كسب معتبر في العدد الأوكتاني (43).

7.1.5 تأثرية البنـزين للرصاص Susceptibility of gazoline to tetraethyllead

تجدر الإشارة هنا أنه عند إضافة مادة السائل الاثيلي هناك حساسية أخرى تعرف بمدى حساسية الرصاص، والتي يطلـق عليها اسم تأثرية البنزين للرصاص، فهي تقيس مدى ارتفاع العدد الأوكتاني للبنزين عند إضافة رابـع إيثيـل الرصـاص، إلا أن هذه الزيادة في العدد الأوكتاني شديدة الحساسية خاصة إذا ما أضيفت نسب معينة. ويعني هذا أن الإضافات الأوليـة مـن هذه المادة هي أكثر فعالية أما إذا زادت عن المقياس المحدد فلا تأثير يذكر، أي أن تأثير السـائل الإيثيلـي غـير متسـاو في رفـع العدد الأوكتاني للهيدروكربونات. ومن جهـة أخـرى تتوقـف هـذه التأثريـة حسـب التركيـب الكيميـائي للبنـزين ومحتـوى الكبريت الموجود به.

8.1.5 رقم الإنجاز

بالرغم من أن المحرك النفاث التوربيني قد حل محل المحرك ذي المكبس في مجال الطيران، إلا أن البنزين المسـتعمل في بعـض أنواع الطائرات ذي المكبس وخاصـة الطـائرات السـياحية الخفيفـة وبعـض الطـائرات العسـكرية لا زال يخضـع لمواصـفات ومعـايير شـديدة ومنهـا العـدد الأوكتـاني الـذي يزيـد عـن المائـة ويطلـق علـى هـذا الأخـير اسـم معامـل الأداء أو رقـم (Performance number) (44). ويتم تحديد هذا الرقم في المحرك القياسي بمقارنته مع مزيج من نماذج مختلفة مـن رابـع إيثيـل الرصاص والإيزوأوكتان.

ويتميز رقم الأداء بخاصتين متشابهتين للعدد الاكتاني: واحدة تتعلق بعمل محرك الطائرة عندما يعمل بمزيج فقير بشكل قليل أي عندما تكون الطائرة تعمل بمردود أكثر واستهلاك ضعيف أي على علو ثابت وسرعة قصوى Cruising speed، والثانية عندما يعمل المحرك بمزيج غني وهو ما تحتاجه الطائرة عند الإقلاع. كل من الخاصيتين يعبر عنهما برقم، مثلا يوجد وقود 130/100 ووقود 145/115. لنأخذ مثلا بنزين 130/100 فالرقم 100 يدل على أن الطائرة بلغت العلو والسرعة المحددتين لها، وفي هذه الحالة فإن البنزين يستطيع عند حدود الفرقعة إعطاء % 10 من الطاقة أكثر من الإيزوأوكتان، والرقم 130 يبين أنه في حالة إقلاع الطائرة يمكن الحصول عن طريق تعزيز التغذية على % 30 من الطاقة أكثر من الإيزوأزكتان. إذن الرقم المنخفض يتعلق بالطيران عند الارتفاعات العالية أما الرقم الأعلى فهو متعلق بالإقلاع.

ولحساب رقم الأداء يمكن تطبيق الصيغة التالية:

$$\text{Performance number} = \frac{2800}{120 - \text{number octane measured}}$$

2.5 خصائص احتراق الغاز أويل في محركات الديزل

أطلق اسم الديزل على محركات الاحتراق الداخلي ذات نسبة الانضـغاط العاليـة، نسـبة لمخترعـه الألمـاني"رودلف ديـزل" Rudolph Diesel الذي سجل اختراعه هذا في برلين بألمانيا عام 1892 (45)، حيث يـتم بـدء اشـتعال الوقـود ذاتيـا داخـل المحرك في غرفة الاحتراق دون اللجوء إلى شمعات الاتقاد نتيجة توفر ظروف ملائمة من درجات الحرارة و الضـغوط. نسـبة الانضغاط أو ما يسمى بالنسبة الحجمية عالية جدا أي حوالي 1:22-18 تسمح بالحصـول علـى درجـة حـرارة 600 °C. تستعمل أحيانا شمعات للتسخين المسبق لمساعدة بدء تشغيل المحرك على البارد لزيادة درجة الحرارة في غرفة الاحتراق. أول

سيارة ذات محرك الديزل ظهرت إلى الوجود في مراحلها الأولى كانت من صنع شركة مرسيدس وهي (Mercedes 260 D). وكانت في ذلك الوقت قليلة الانتشار. ولكن بدءا من 1970 انتشر استخدام هذا النوع من السيارات انتشارا واسعا إن كان للسيارات الخاصة أو للسيارات الصناعية.

ومثل ما هو الشأن بالنسبة لمحركات البنزين، فإن دورة محرك الديزل تشمل أيضا على أربعة أزمنة أو (أشواط) Stroke غير أن الإحتراق داخل محرك الديزل يتم ذاتيا Self ignition داخل المحرك في غرفة الاحتراق دون اللجوء إلى مساعدة شمعات الاتقاد لبدء الاشتعال نتيجة توفر ظروف ملائمة كما سبق ذكره أنفا. وإضافة إلى هذا فهو يختلف عن محرك البنزين في بعض الخصائص وهي:

- طريقة إدخال الوقود إلى غرفة الاشتعال؛
- انطلاق وسير الاشتعال؛
- طريقة ضبط القدرة.

هذه الخصائص تندرج ضمن الأشواط أو الأزمنة التي سنذكرها.

1- الزمن الأول أو شوط الامتصاص أو السحب Suction stroke: امتصاص أو سحب كمية من الهواء اللازمة لوحده، وليس الخليط، داخل غرفة الاحتراق.

2- الزمن الثاني أو شوط انضغاط الهواء Compression stroke: انضغاط يتم عندما يتحرك المكبس إلى الأعلى الغرض منه زيادة الضغط على الهواء لوحده حيث ترتفع درجة الحرارة مما يساعد على احتراق الوقود ذاتيا Self ignition، ومع نهاية هذا الزمن وبداية الزمن الثالث، يبدأ حقن الوقود على هيئة رذاذ.

3- الزمن الثالث أو شوط الاحتراق والتمدد Explosion & Expansion stroke : حيث يتم حقن الوقود في الهواء المضغوط الساخن وعند بلوغ درجة حرارة الاشتعال الذاتي يتقد الوقود تلقائيا.

4- الزمن الرابع أو شوط العادم أو الانفلات Exhaust stroke: أثناء الاحتراق، يرتفع الضغط داخل الأسطوانة ويندفع المكبس بقوة كبيرة إلى الأسفل، فينفتح صمام العادم وتطرح نواتج عملية الاحتراق أي غازات الاحتراق إلى الخارج.

وبما أن الاحتراق في محرك الديزل يأتي عن طريق الاشتعال الذاتي فمن الضروري أن تكون نسبة الانضغاط عالية أكثر مما هي موجودة في محرك البنزين بحيث تكون في حدود 15 إلى 21 بالنسبة للمحركات ذات الحقن المباشر ومن 20 إلى 23 بالنسبة للمحركات ذات الحقن غير مباشر. هذه النسب لها أهمية كبيرة ومفيدة عند بدء تشغيل المحرك على البارد حتى ولو كانت هذه المحركات مزودة بأجهزة حديثة مثل شمعات التسخين المسبق.

كذلك على عكس ما هو موجود في محركات البنزين فإن ضبط القدرة يكون عن طريق ضبط تدفق الوقود في حجم الهواء المحدد بينما في محركات البنزين يكون ضبط القدرة بخفض كمية الهواء أو خليط هواء – وقود المسحوب.

من ناحية أخرى يلاحظ في بعض الأحيان عند تشغيل محركات الديزل ظاهرة الخبط أو الدق التي تشبه ظاهريا ما هو موجود في محركات البنزين أو محركات ذات المكربن، ولكن طبيعة وظروف تكوين الخبط في هذه المحركات تختلف عنها في محركات البنزين.

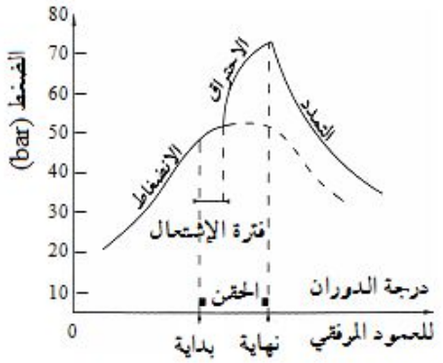
للتذكير يظهر الخبط في محركات البنزين نتيجة الاحتراق غير التام لبعض الغازات الموجودة في البنزين، فتتكون البيروكسيدات غير الثابتة فيه فتشتعل محدثة بذلك الفرقعة كما أسلفنا سابقا.

أما في محركات الديزل فإن الخبط Diesel knock يظهر نتيجة تأخر الاشتعال ثم الاحتراق المفرقع للوقود المتراكم. لذلك فإن حدوث الخبط يتعلق أساسا بالمكونات الهيدروكربونية لوقود الديزل كما هو الشأن بالنسبة للتركيب الكيماوي لوقود البنزين. ويسبب ظهور الخبط في محركات الديزل اختلالا كبيرا واستهلاكا زائدا للوقود. لكن ارتفاع درجة الحرارة والانضغاط تزيد من المقاومة للخبط في محركات الديزل.

ومن المفارقات الموجودة بين محركات البنزين ومحركات الديزل أن المركبات مثل البرافينات المستقيمة التي تتأكسد بسرعة والتي تميل إلى التكسير، تعمل على تسهيل الاتقاد والاشتعال المفاجئ، لذلك وجودها في وقود الديزل ملائم ومحبذ جدا ولا تتناسب ومحركات ذات المكربن. أما الهيدروكربونات الآروماتية والنافثينية والتي تتأكسد ببطيء تعتبر غير مقبولة للاستخدام في محركات الديزل ومقبولة في محركات المكربن. ولذلك فإن الشروط المطلوبة بالنسبة للتركيب الكيماوي لوقود محركات البنزين ومحركات الديزل تقع على طرفي نقيض.

1.2.5 العدد السيتاني وعلاقته بفترة التأخير

وفي هذا النوع من المحركات يحقن الوقود في الأسطوانة التي تحتوي على الهواء الساخن أثناء الزمن الثاني أو شوط انضغاط الهواء Compression stroke. ويلاحظ هنا أن الاحتراق لا ينطلق آنيا مباشرة بعد بدء حقن الوقود. هناك بون في الوقت بين بدء الحقن وبداية الاشتعال يظهر عن طريق الارتفاع العنيف للضغط في غرفة الاشتعال. هذا الفرق أو البون أطلق عليه اسم فترة التأخير Delay period، وهو الوقت الذي يمر بين لحظة حقن الوقود ومزجه مع الهواء، ولحظة اشتعاله تلقائيا حيث يتم خلالها رش الوقود البارد على شكل قطرات صغيرة ثم مزجه مع الهواء المضغوط وتسخينه إلى درجة حرارة الاتقاد الذاتي. الشكل 5.5 يبين كيف أن الاشتعال الذاتي لا يقع مباشرة عند بدء ظهور القطرة الأولى من الحاقن، ولكن بعد فترة زمنية، حيث يبدأ الاحتراق عند نقطة التقاطع بين منحني كل من الانضغاط والاحتراق. هذه الفترة الزمنية يعبر عنها بفترة التأخير أو فترة تعوق الاشتعال كما هو مبين في الشكل 5.5، وتقاس بما يسمى العدد السيتاني.



الشكل 5.5 رسم تخطيطي للضغط لدورة ديزل.

إذن يعتبر العدد السيتاني أحد المعايير المهمة التي تبين مدى ملاءمة وقود الديزل (زيت الغاز أو الغازأويل) إلى الاشتعال الذاتي عن طريق الانضغاط ثم الاحتراق في محركات الديزل السريعة.

وتعبر فترة التأخير عن نوعية الاحتراق للوقود وتستغرق زمنا مختلفا حسب نوعية الوقود، وبصفة عامة يحتاج الوقود ذي درجة الاتقاد المنخفضة إلى زمن أطول والعكس بالعكس. لذا تتم عملية الاحتراق في فترة زمنية قريبة جدا من الصفر تقدر بأجزاء الجزء من المائة من الثانية أي حوالي 0.0006 ثانية.

ويشترط في فترة التأخير أن لا تكون جد قصيرة أكثر من متطلبات المحرك، حيث تسمح للوقود عند لحظة الاشتعال بتكوين ترسبات هيدروكربونية فوق الحاقن Injector. أما إذا كانت هذه الفترة كبيرة فستتراكم كمية من الوقود وسيكون الاحتراق عنيفا تاركا ترسبات مما يجعل المحرك يسير بخشونة محدثا ظاهرة الفرقعة و مكونا أدخنة وبالتالي ينخفض المردود ويزداد الاستهلاك في الوقود.

وينجم عن هذه الملاحظات أن هذا الفاصل الزمني يجب أن يكون موافقا وملائما لدوران المحرك، وحتى يكون كذلك فإنه يشترط في وقود الديزل أن يفي ببعض الشروط الآتية:

- لزوجة تسمح بالحقن السريع ودرجة غليان يضمنان سهولة بدء تشغيل المحرك؛
- قابلية التطاير المناسبة لتجنب الدخان عند الانطلاق؛
- تمتع الوقود بخواص حرارية تسمح له برفع درجة حرارة اشتعاله الذاتي؛
- أن يكون التسخين المسبق أسرع بكثير مما يسمح بتكوين قطرات رفيعة تضمن عملية التذرية الكاملة.

أخيرا وليس أخرا بنية المحرك، ويتعلق الأمر خاصة بما يسمى بغرفة الاحتراق المبكر Antichamber أو Precombustion chamber وخلية الهواء Air cell، وهما غرفتان خاصتان بالتسخين المبكر لضبط الاحتراق.

2.2 5 قياس فترة التأخير أو قياس العدد السيتاني لزيت الغاز Cetane Index CI

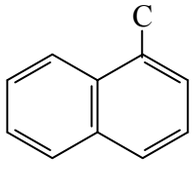
فترة التأخير هذه لا يمكن قياسها مباشرة وليس لها جهاز خاص لحسانها وإنما عن تحديد العدد السيتاني لزيت الغاز في محرك معياري " محرك CFR Diesel " مقارنة مع خليط مركبين قياسيين.

الطريقة المستعملة لقياس العدد السيتاني تم وصفها سنة 1941 لا زالت مستخدمة حاليا بالرغم من بعض النواقص. وهي تعبر عن جودة الإشتعال الذاتي لوقود الديزل. وتم كتابة الطريقة في قياسات ISO 5165 و ASTM D 613.

واعتمد في تحديد العدد السيتاني نفس الطريقة التي اعتمدت في تحديد العدد الأوكتاني، إذ تم اختيار مركبين قياسيين وهما :

أ- السيتان أو العادي هكساديكان ($C_{16}H_{34}$)، والمتميز بضعف فترة التأخير وأعطي له اصطلاحا العدد السيتاني 100.

ب- α - مثيل نفتالين أو 1- مثيل نفتالين $C_{11}H_{10}$



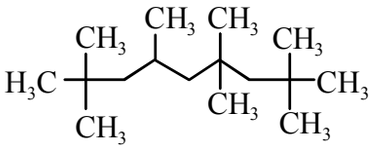
(هيدروكربون أروماتي) الذي يمثل فترة تأخير عالية وأعطي له اصطلاحا العدد السيتاني 0.

ويتم تحديد العدد السيتاني لأي وقود الديزل عند حرقه في المحرك القياسي مقارنة مع موصفات احتراق نماذج مختلفة من خليط ثنائي من السيتان الاعتيادي و α - ميثيل نفتالين. و يمكن تعريف العدد السيتاني كالآتي:

لوقود الديزل عدده السيتاني يساوي X، إذا كان في محرك قياسي نموذجي CFR يتصرف هذا الوقود من حيث فترة التأخير أو فترة تعوق الاشتعال تصرفا شبيها بخليط مكون من % X حجما من السيتان الاعتيادي و % (100 – X) حجما من α- ميثيل نفتالين.

وهكذا يمثل العدد السيتاني لغاز أويل النسبة المئوية الحجمية للسيتان في خليط مكون من السيتان و α- ميثيل نفتالين الذي له نفس فترة التأخير للغاز أويل المجرب في محرك ديزل نموذجي.

عمليا يستعمل حاليا ما يسمى بـ هبت مثيل نونان heptamethylnonane (HMN) بدل α – مثيل نفتالين كهيدروكربون مرجعي وهو إيزومير متفرع للسيتان الاعتيادي وله عدد سيتاني يساوي 15 الذي يعتبر كمرجع ذي قيمة منخفضة (39).



هبـــث مثيـــل نونـــان
Heptamethylnonane
2,2,4,4,6,8,8 - Heptamethylnonane

وفي هذه الحالة يصبح العدد السيتاني كالتالي:

$$CI = Y + 0.15\ (100 - Y)$$

حيث : Y - يمثل النسبة المئوية حجما للسيتان الاعتيادي أي (Y %) في الخليط سيتان – هبتمثيل نونان.

3.2.5 طريقة قياس العدد السيتاني (15)

قياس العدد السيتاني يتم عن طريق محرك CFR المشابه للمحرك المستعمل لتعيين العدد الأوكتاني، غير أنه يختلف في كون القلنسوة مجهزة بغرفة الاحتراق من نوع الديزل تسمى بغرفة الاحتراق المتقدم ذات الحجم المتغير وهيجان قوي. قطر الغرفة 41mm وطولها يختلف من 9.5 إلى 69.8 mm . يتم تحديد تغيير الحجم وبالتالي نسبة الانضغاط عن تحرك مكبس غاطس داخل غرفة الاحتراق. نسبة الانضغاط تعاين بواسطة ما يسمى اللولب الميكرومتري Micrometer screw.

تتلخص عملية تشغيل المحرك CFR لقياس العدد السيتاني لزيت الغاز الاختباري في البداية بحقن المحرك بالوقود الاختباري عن طريق مضخة الحقن بتدفق محدد بحدود $13 \div 0.2\ cm^3/min$. مع تنظيم ومراقبة الضخ بتشغيل اللولب الميكروميتري المتصل بالمضخة الآنفة الذكر. وبنفس اللولب الميكروميتري يتم ضبط تقدم الحقن Injection advance عند النقطة الميتة العليا TDC بزاوية دوران المحور القلاب Crank shaft قدرها $13 \div 0.2\ °$ ثم نسبة الانضغاط في المحرك الموافقة لهذه القيمة بحيث يقع الاشتعال الذاتي بالضبط عند هذه الزاوية. وعندما يقع الاشتعال عند هذه الزاوية تسجل قيمة موقع اللولب الميكروميتري.

وبعد هذا يتم تكرار هذه العملية مع مزيجين مرجعيين أخريين حيث يكون الفرق بينهما في العدد السيتاني لا يزيد عن 5 نقاط، ويكون موقع اللولب الميكروميتري للوقود الاختباري وسطا بين الموقعين التابعين للمزيجين.

ولتوضيح ذلك نأخذ مثالا حيث يحسب العدد السيتاني للوقود الاختياري الاستكمال الخطي (39).

إذن يكون العدد السيتاني للمنتج الخاضع للاختبار كالتالي:

المنتج الخاضع للاختبار	موقع اللولب الميكروميتري
العينة	1649
المرجع الأول: CI = 44.9	1575
المرجع الثاني: CI = 49.9	1701

$$CI = 44.9 + 5\left(\frac{1649 - 1575}{1701 - 1575}\right) = 47.83$$

وبذلك يكون العدد السيتاني: $CI = 47.83$

4.2.5 صيغ أخرى لحساب العدد السيتاني

تعتبر طريقة المحرك القياسي CFR لتعيين العدد السيتاني لزيت الغاز غير منتشرة وشائعة وذلك بالنظر إلى طبيعتها المعقدة والشائكة وتكلفة تشغيلها. وفي بعض الأحيان قد لا يوجد المحرك نفسه لسبب أو لآخر. ولهذا وجدت صيغ أخرى تسمح بتحديد العدد السيتاني لزيوت الغاز انطلاقا من خصائصها الفيزيائية أو تراكيبها الكيماوية.

للإشارة الطرق الآتي ذكرها تستخدم فقط لزيوت الغاز الخالية من المواد المضافة.

1.4.2.5 استخدام الكثافة والتطاير

من الطرق الشائعة (39)، طريقة تعتمد على استخدام خاصيتين الحصول عليهما سهل في المختبر وهما: الكثافة أو الكتلة الحجمية والتطاير.

فالكثافة تمثل الطبيعة الكيمائية للغاز أويل وبما أن هذا الأخير يجب أن يكون برافينيا أكثر، فالمعروف أن الهيدروكربونات البرافينية ذوو كثافة أقل بكثير من الهيدروكربونات النافثينية أو الأروماتية.

أما **التطاير** فيتمثل في درجة حرارة تقطير % 50 (T_{50}).

إحدى الصيغ المعروفة والمطورة من طرف شركة إيثيل Ethyl ASTM D 976 والتي تعتمد على الكثافة و نقطة واحدة من نقاط المنحنى القياسي ASTM وهي درجة حرارة تقطير % 50 (T_{50}) ويعبر عنها كالآتي:

$$CCI = 454.74 - 1641.416\,\rho + 774.74\,\rho^2 - 0.554\left(T_{50}\right) + 97.083\left(\log T_{50}\right)^2$$

حيث : CCI – العدد السيتاني المحسوب؛

ρ – الكتلة الحجمية عند درجة الحرارة 15 °C = kg / l حسب طريقة ASTM D 1298؛

T_5– درجة حرارة تقطير % 50 في (°C) حسب المنحنى القياسي ASTM D 86؛

هذه العلاقة يمكن تطبيقها على زيت الغاز المحصل عليه من التقطير المباشر ومن إجراءات التكسير بالحافز أو على خليط لهذين النوعين من المنتجات.

ومن جهة أخرى وبدل استخدام العلاقة السابقة الذكر يمكن استعمال المخطط التالي الشكل 6.5 وفق المواصفة التالية (ASTM 976-91).

مثال: زيت غاز له :

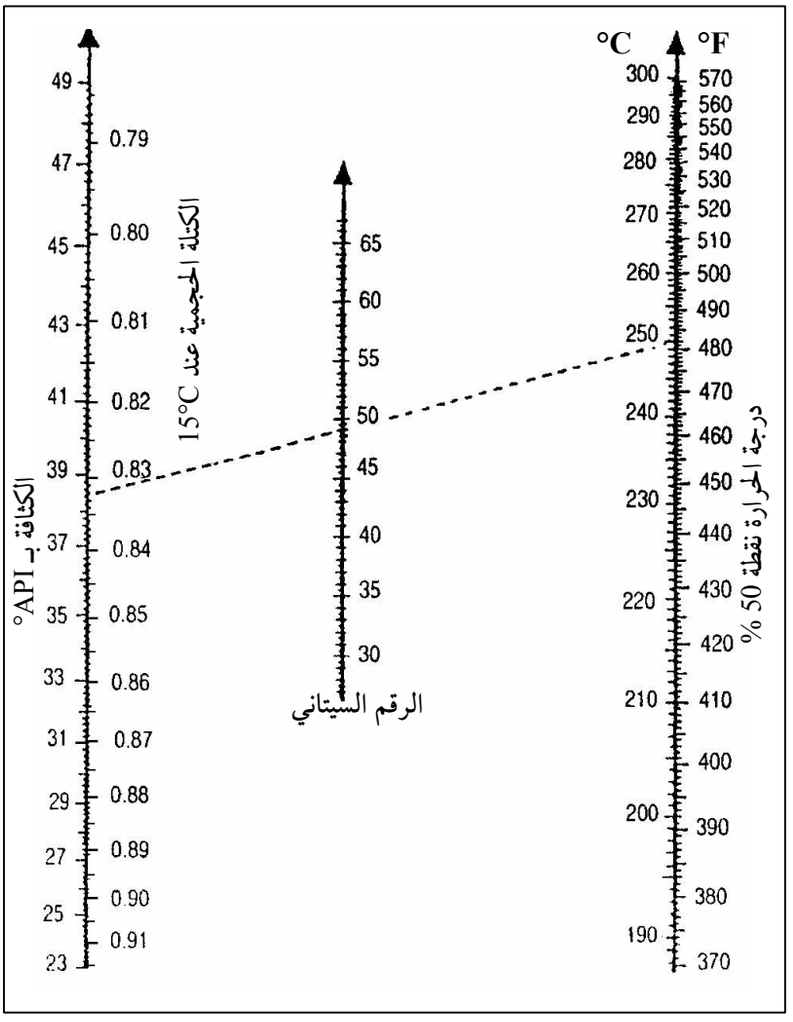
- **كثافة** $d_{15} = 0.832$،
- **التطاير** $t_{50} = 250$ °C

إذن العدد السيتاني IC = 49

وتجدر الملاحظة هنا أن الفارق بين العدد السيتاني المقاس والمحسوب حسب هذه المعادلة ضعيف نسبيا ويطبق في المجال التالي.

$$32.5 < IC < 56.5$$

$$0.805 < d_{15} < 0.8950$$



الشكل 6.5 مخطط لتعيين الرقم السيتاني المحسوب.

2.4.2.5 استخدام 3 نقاط من درجات حرارة التقطير

كما أن هناك صيغة أخرى (ASTM D 4737-90) أو (ISO 4264) قد تكون بديلا تـدريجيا للصـيغة السـابقة وتعطـي نتائج أكثر دقة من سابقتها تعتمد أيضا على نفس المبدأ إلا أنه يستعمل لذلك ثلاث نقاط من المنحنى القياسي ASTM وهي T_{10}، T_{50} و T_{90}. و يعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$CCI = 45.2 + 0.0892\,T_{10N} + (0.131 + 0.901\,B)\,T_{50N} + (0.0523 - 0.420\,B)\,T_{90N} + \\ + 0.00049\left(T_{10N}^2 - T_{90N}^2\right) + 107\,B + 60\,B^2$$

حيث : CCI - العدد السيتاني المحسوب؛

ρ - الكتلة الحجمية عند درجة الحرارة 15 °C في = kg / l حسب طريقة ASTM D 1298

$B = 1 - \{Exp\ -3.5\ (\rho - 0.85)\}$؛

T_{10}- درجة حرارة تقطير 10 % حسب المنحنى القياسي ASTM D 86؛

$T_{10N} = 215 - T_{10}$؛ أو 259 °C > 10 % > 171؛

T_{50}- درجة حرارة تقطير 50% في (°C) حسب المنحنى القياسي ASTM D 86؛

$T_{50N} = 260 - T_{50}$ ؛ أو 308 °C > 50 % > 212؛

T_{90} - درجة حرارة تقطير 90 % في (°C) حسب المنحنى القياسي ASTM D 86؛

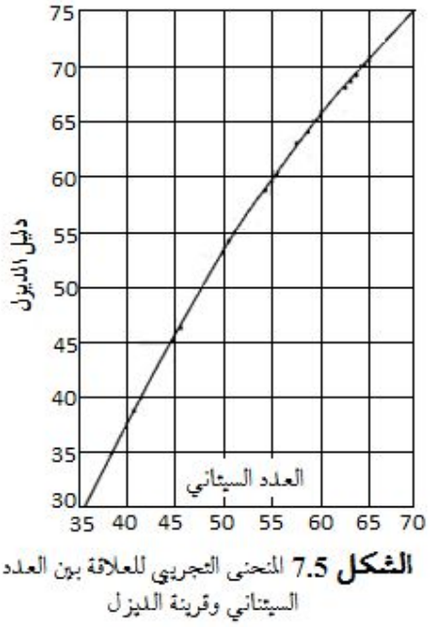
$T_{90N} = 310 - T_{90}$ ؛ أو 363 > 90 % > 251.

5.2.5 دليل (قرينة) الديزل Diesel index (D.I)

ومن ناحية أخرى هناك علاقة أخرى تربط بين طبيعة التركيب الكيميائي للوقود و العدد السيتاني وهي ما يسمى بدليل الديزل أو قرينة الديزل. وهي خاصية تستعمل منذ مدة لتقدير قابلية زيت الغاز للاشتعال الذاتي، ويتم تحديد هذا الدليل عن طريق خاصيتين للوقود يمكن الحصول عليهما أيضا بسهولة في المخبر، وهما:

• **الكثافة القياسية** المعبر عنها بدرجات API° أو الكثافة النوعية $sp\ gr\ {}^{60F}/_{60F}$،

• **نقطة الأنيلين** Aniline Point (AP)، وهي أدنى درجة حرارة التي يتم عندها ذوبان خليط مكون من أحجام متساوية من زيت الغاز والأنيلين بشكل كلي في أنبوب اختبار عند التحريك وتسمى أيضا درجة الحرارة الحرجة للذوبان. وهي تشير بصورة تقريبية إلى محتوى المركبات الأروماتية في الوقود وذلك لسهولة إذابتها في الأنيلين أكثر من المركبات البرافينية. والواقع أن ذوبان المنتجات البترولية في مركب أروماتي مثل الأنيلين يعتمد على المحتوى والتركيبة الكيماوية لهذه المنتجات. لذا فإن نقطة الأنيلين الواطئة يدل على أروماتية المنتج البترولي. وإذا كانت نقطة الأنيلين عالية فهذا يدل على برافينية المنتج. وبين هذه وتلك تصنف النافثينات كمتوسطة.



الشكل 7.5 المنحنى التجريبي للعلاقة بين العدد السيتاني وقرينة الديزل

إذن فإن وقود الديزل ذو النقطة العالية للأنيلين مثلا (75-80 °C) يدل على أن هذا الوقود محتواه برافيني، وبالتالي فهو يتمتع بعدد سيتاني مرتفع. أما إذا كانت نقطة الأنيلين منخفضة فهذا يدل الطبيعة الأروماتية للمنتج، وطبعا يكون العدد السيتاني منخفضا. لذلك تعتبر نقطة الأنيلين مقياس أو معيار لخصائص احتراق وقود الديزل.

وبذلك يمكن تحديد معامل الديزل أو قرينة الديزل كالآتي:

$$DI = \frac{\text{Aniline Point °F} \times \text{°API}}{100}$$

$$DI = \frac{\text{AnilinePoint°C} \times sp\,gr_{60}^{60}}{100}$$

المخطط التالي الشكل 7.5 (37) يعطي العلاقة بين قرينة الديزل والعدد السيتاني وهي مبينة على شكل منحنيات تجريبية تم وضعها نتيجة دراسة 26 نوع من زيوت الغاز.

وانطلاقا من هذا فإن معامل الديزل المحسوب عن طأريق هاتين الخاصيتين (نقطة الأنيلين والكثافة) له علاقة مباشرة بمحتوى البرافينات في الوقود ويبين قدرة الوقود على الاشتعال الذاتي.
مثال ذلك، وقود زيت غاز برافيني التركيب قليل الذوبان في الأنيلين يعطي معامل الديزل عال.
بعض الصيغ التجريبية وضعت للربط بين الدليل السيتاني وقرينة الديزل أو مع نقطة الأنيلين مباشرة

$$CI = 0.72DI + 10$$

وهم :

$$CI = DI + 3$$

$$CI = AP - 15.5$$

حيث: AP- نقطة الأنيلين في [°C]

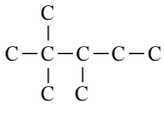
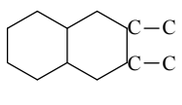
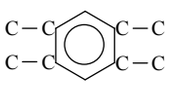
في الأخير، تجدر الملاحظة أن هناك تقنيات أخرى لتحديد العدد السيتاني تعتمد على التحليل الكيماوي. يستعمل لهذا الغرض الكروماتوغرافيا الغازية Gas chromatograph ((46) (47) ، الرنين المغناطيسي النووي Nuclea (NMR) magnetic resonance وسبكترومتر كتلي أي مقياس طيف الكتلة Mass spectrometer .

6.2.5 العدد السيتاني للهيدروكربونات النقية

لقد تم قياس العدد السيتاني لعدد كبير من الهيدروكربونات النقية. ومثل ما قيل في العلاقة بين العدد الأوكتاني و البنية الكيماوية للهيدروكربونات، يسري القول كذلك على العلاقة بين العدد السيتاني و البنية الكيماوية. لذلك نقول أن:

- العدد السيتاني للبرافينات يزداد كلما كبرت السلسلة الأصلية، ولكن ينخفض مع كثرة عدد التفرعات.
- الهيدروكربونات الأوليفينية تعطي أعدادا سيتانية أقل مما لنظائرها من البرافينات.
- الهيدروكربونات النافثينية تميل إلى تقليص العدد السيتاني.
- الهيدروكربونات الآروماتية تتميز بسلوك وسط وخاصة عندما تكبر السلاسل الجانبية. إذن زيوت الغاز المحصل عليها من التقطير مباشرة للنفط الخام هي برافينية المحتوى وبالتالي فلها أعداد سيتانية عالية. أما زيوت الغاز المحصل عليها من التكسير فهي غنية بهيدروكربونات من نوع الأوليفينات أو الأروماتية وبالتالي فلها أعداد سيتانية واطئة. الجدول 6.5 يوضح العدد السيتاني لمختلف المجموعات الهيدروكربونية.

الجدول 6.5 قيم العدد السيتاني لمختلف المجموعات الهيدروكربونية.

الخواص	هيدروكربونات موجودة في الزيوت الخام				هيدروكربونات موجودة في منتجات التكسير
	البرافينات		النافثينات	الاروماتية	الاوليفينات
	البرافينات العادية	الإيزوبرافينات			
الصيغة المنشورة	C-C-C-C-C-C				C-C-C=C-C-C
الكثافة في الطور السائل	ضعيفة	ضعيفة	متوسطة	عالية	ضعيفة
العدد السيتاني	عال جدا	ضعيف	متوسط	ضعيف	ضعيف

3.5 دليل أو قرينة اللزوجة

يعتبر تغيير اللزوجة مع تغير درجة الحرارة دليلا هاما لنوعية وجودة المنتجات البترولية وخاصة زيوت التزييت (أو التزليق)، إذ تقل بارتفاع درجة الحرارة وتزداد عند انخفاضها. وبذلك يكون تغيير لزوجة المنتجات البترولية المختلفة على درجات مختلفة. وفعلا فإن زيوت المحركات تستعمل خلال مجال واسع من درجات الحرارة ابتداء من تحت الصفر في الشتاء عند انطلاق عمل المحرك حتى 100 °C + عندما يكون المحرك في سرعته الاعتيادية وقد تصل إلى 200 °C.

وعلى هذا يجب على هذه الزيوت أن تعمل ضمن حدود هذه الدرجات الحرارية دون تغيير في خصائصها حتى تلعب دورها كاملا وتحقق الوظائف التالية:

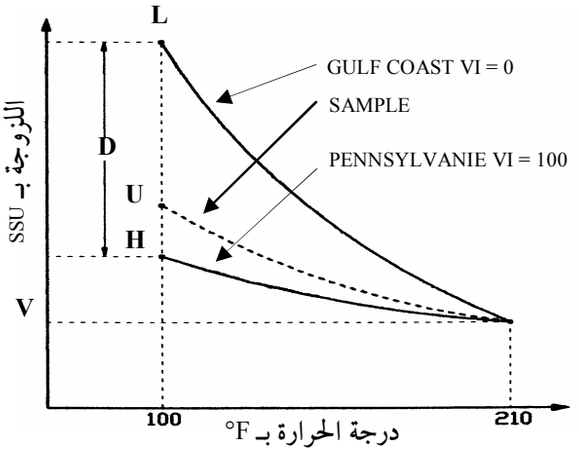
1- التزييت التام؛
2- تخفيض درجة حرارة المحرك؛
3- تنظيف المحرك بفضل حركية الزيت.

لهذه الأسباب ومن أجل معرفة وتحديد علاقة اللزوجة بدرجات الحرارة تم البحث عن إيجاد رقم يحدد علاقة اللزوجة بدرجات الحرارة أطلق عليه اصطلاحا دليل اللزوجة Viscosity Index (17) (48).

وقد قام دين ودافيس Davis & Dean في 1929 (49) بوضع طريقة مثل ما هو الحال بالنسبة للعدد الأوكتاني والعدد السيتاني، وتتلخص الطريقة في المقام الأول في اختيار نوعين مرجعيين من الزيوت:

1- النوع الأول: ويعبر عنه بالزيوت (H) من بنسيلفانيا Pensylvanie وهي مركبات برافينية لا تتغير لزوجتها كثيرا عند تغير درجة الحرارة وتتمتع بدليل لزوجة مرتفع وأعطي لها تحديدا القيمة 100.

2- النوع الثاني: ويعبر عنه بالزيوت (L) من قولف كوست Gulf Coast وهي مركبات نافثينية تتأثر لزوجتها كثيرا عند تغير درجة الحرارة. لذلك دليل لزوجتها منخفض جدا وأسندت لها القيمة 0.



الشكل 8.5 تعيين دليل اللزوجة لزيوت

وقد قام دين ودافيس بدراسة عينات مختلفة من هذين النوعين من الزيوت حيث حددت لزوجتها عند درجة الحرارة 100 °F و 210 °F ووضعا جداول مرجعية (انظر الجدول 7.5) لهذه الزيوت متميزة بلزوجتها SSU عند نفس درجات الحرارة، حيث تمثل العلاقة التالية $D = L - H$ الفرق في اللزوجة عند 100 °F لنوعين من الزيوت من كل عائلة لها نفس اللزوجة عند 210 °F.

حيث:

L- لزوجة سيبولت Saybolt Seconds Universal (SSU) لزيت قياسي عند درجة 100 °F ذو دليل لزوجة = 0 وبنفس لزوجة النموذج عند 210 °F.

H- لزوجة سيبولت (SSU) لزيت قياسي عند درجة 100 °F ذو دليل لزوجة = 100 وبنفس لزوجة النموذج عند 210 °F.

U- لزوجة سيبولت (SSU) لزيت نموذجي عند درجة 100 °F حيث يبحث عن دليل لزوجته .

V- لزوجة سيبولت (SSU) لزيت نموذجي عند درجة 210 °F .

وانطلاقا من هذا ولحساب معامل اللزوجة للزيت النموذجي، يقاس مبدئيا عن طريق المخبر اللزوجة لهذا النموذج عند 100 °F ويعرف بـ (U) ولزوجته عند 210 °F ويعرف بـ (V) الجدول 7.5.

الجدول 7.5 يبين بوضوح هذه الطريقة التي اعتمد عليها هذان الخبيران وذلك بفضل رسم منحنيات تغيير اللزوجة مع تغير درجة الحرارة للزيتين القياسيين والزيت النموذج.

ثم يبحث في جداول الزيوت القياسية (L) و (H) التي لها نفس لزوجة (V) كما في النموذج عند درجة الحرارة 210 °F، ثم تسجل لهذه الزيوت المرجعية اللزوجة (L) و (H) وكذلك الفرق D = L – H.

وحسب التعريف، أعطي دليل اللزوجة العلاقة التالية:

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

أو

$$VI = \frac{L - U}{D} \times 100$$

يعتبر دليل اللزوجة القريب من 100 من المعايير المهمة لمعرفة نوعية الزيت. غير أنه يجب الملاحظة أن هذه الطريقة التجريبية والمعتمدة بالأساس على المقارنة تحمل نفس الأخطاء التي حملها الرقم الأوكتاني والرقم السيتاني. وبالفعل فقد نجد زيوتا تتغير لزوجتها مع درجة الحرارة بشكل ضعيف مثل ما هو الحال في زيوت بنسيلفانيا. لذلك إيجاد اللزوجة بالاستقراء Interpolation في الواقع ليس له معنى. لذا في حالة وجود زيوت متكافئة في اللزوجة أي لا علاقة لها بدرجة الحرارة فإن قيمة دليل اللزوجة يتعلق بقيمة اللزوجة.

الجدول 7.5 حساب دليل اللزوجة

SSU_{210}	SSU_{100} HUILE L	D = L—H	SSU_{210}	SSU_{100} HUILE L	D = L—H	SSU_{210}	SSU_{100} HUILE L	D = L—H
40	138	31	80	1627	836	120	3838	2 218
1	161	41	1	1674	864	1	3902	2 259
2	185	52	2	1721	892	2	3966	2 301
3	210	63	3	1769	920	3	4031	2 343
4	237	76	4	1817	949	4	4097	2 387
5	265	89	5	1865	977	5	4163	2 430
6	293	102	6	1914	1007	6	4229	2 473
7	322	116	7	1964	1037	7	4296	2 517
8	353	131	8	2014	1067	8	4363	2 561
9	386	147	9	2064	1098	9	4430	2 605
50	422	165	90	2115	1129	130	4498	2 650
1	456	184	1	2166	1160	1	4567	2 696
2	491	203	2	2217	1191	2	4636	2 742
3	525	220	3	2270	1224	3	4705	2 787
4	561	239	4	2322	1256	4	4775	2 834
5	596	259	5	2375	1288	5	4845	2 880
6	632	276	6	2428	1321	6	4915	2 927
7	669	295	7	2481	1353	7	4986	2 974
8	706	315	8	2536	1388	8	5058	3 022
9	743	335	9	2591	1423	9	5130	3 070
60	781	355	100	2646	1457	140	5202	3 118
1	819	376	1	2701	1491	1	5275	3 167
2	857	396	2	2757	1526	2	5348	3 216
3	897	419	3	2814	1562	3	5422	3 266
4	936	440	4	2870	1597	4	5496	3 316
5	976	462	5	2928	1634	5	5570	3 365
6	1016	484	6	2985	1670	6	5645	3 416
7	1057	507	7	3043	1706	7	5721	3 467
8	1098	530	8	3102	1744	8	5796	3 518
9	1140	554	9	3161	1782	9	5873	3 570
70	1182	578	110	3220	1819	150	5949	3 621
1	1225	602	1	3280	1858	1	6026	3 673
2	1268	627	2	3340	1896	2	6104	3 726
3	1311	651	3	3400	1934	3	6182	3 779
4	1355	677	4	3462	1974	4	6260	3 832
5	1399	702	5	3524	2014	5	6339	3 886
6	1444	728	6	3585	2053	6	6418	3 940
7	1489	755	7	3648	2094	7	6498	3 995
8	1534	781	8	3711	2135	8	6578	4 049
9	1580	808	9	3774	2176	9	6659	4 105

الفصل السادس

طرق تقويم واختبار النفط ومنتجاته

طريقة استخدام مختلف المنتجات البترولية على أحسن وجه تستوجب على كل منتوج أن يتمتع ببعض الخصائص مثلا:

كاحتراق وقود البنزين بشكل سلس ومنتظم جيد في المحرك.

استمرارية الضخ عند درجات الحرارة المنخفضة للوقود النفاث أو لزيت الغاز أو لزيوت التزييت.

لزوجة مناسبة لضمان عملية التذرية، ...الخ.

لهذه الأسباب وغيرها كل مصافي العالم للتكرير تملك مختبرات للتحليل والسيطرة النوعية أو ما يسمى بمختبرات المراقبة Control Laboratory حيث تجرى فيها الاختبارات اللازمة والضرورية على المنتجات الوسطية أو التامة ليسمح فيما بعد بيعها أو استعمالها وفق ما يسمى بالمواصفات Specifications المطلوبة.

تهدف هذه الاختبارات إلى:

1- التأكد من أن أجهزة وحدات الإنتاج في المصفى تعمل بشكل مرض،

2- تحديد مدى مطابقة المواصفات مع متطلبات الاستعمال،

3- تحديد الظروف السليمة للخزن والنقل والتعامل مع الأجهزة والمعدات.

ولإجراء هذه الاختبارات وتحديد خصائص هذه المنتجات تستعمل عادة طرق خاصة تسمى الإختبارات القياسية أو القياسات ويطلق عليها بالإنجليزية Standards أو Metrology، ويقابلها بالفرنسية Normes. هذه الطرق عبارة عن قياسات يستخدم فيها إجراءات موحدة المقاييس من طرف هيئات وطنية أو دولية معترف بها، وسنذكرها لاحقا.

غير أن لهاتين العبارتين Specifications و Standards خلط ولبس يقع أحيانا في تحديد مفهوميهما، وسنحاول تبسيطهما.

أما القياس Standard، Norme هي عبارة عن مجموعة قواعد، خطوط رئيسة أو خصائص يتم تعيينها لمادة، عتاد، منتوج أو وسائل، تدون في وثيقة رسمية عليها رقم واسم الهيئة وتكون نتيجة توافق بين عدة أطراف تتشكل في هيئة معترف بها رسميا. وتعتبر هذه الوثيقة مرجعا مشتركا لانزاع فيها.

من ناحية أخرى تعطي المنظمة العالمية للتقييس International Organisation for Standardization (ISO) التعريف التالي للقياس:

وثيقة محررة باتفاق ومصادق عليها من طرف هيئة معترف بها، تقدم من خلال الإستخدامات المشتركة والمكررة قواعد وخطوط رئيسة أو خصائص لأنشطة نتائجها تضمن مستوى نظام أمثل في سياق معطى.

أما **المواصفات** Specifications عبارة عن مجموعة من الخصائص الخاصة بالجودة تتجاوب ودفتر الشروط المطلوبة يتم تعيينها عن طريق أجهزة أو منظمات رسمية تسمح باستخدام أو بيع هذا المنتوج أو العتاد.

بالنسبة للمنتوجات البترولية توجد عدة لوائح للمواصفات:

• المواصفات الإدارية والجمركية وما بين النقابات ومواصفات داخلية لمجموعة من النفطيين.

• المواصفات الإدارية تحدد خصائص يراع تطبيقها على المنتجات السائدة على مجموع التراب الوطني.

• المواصفات الجمركية وهي المختصة بالخصائص ذات انعكاسات ضريبية.

• المواصفات ما بين النقابات وهي المحددة بتعليمات صادرة عن الغرفة النقابية لتكرير النفط، وعادة تكون جد قاسية.

• مواصفات داخلية لمجموعة نفطيين وهي المواصفات المعينة من طرف شركة بترولية على منتوجاتها يراع فيها تطبيق مواصفاتها من أجل الحفاظ على علامتها التجارية.

المنظمات الوطنية والدولية للتوحيد القياسي

المنظمات الوطنية والدولية **للتوحيد القياسي** أو **التقييس** يقابلها بالإنجليزية Standardization وبالفرنسية Normalisation فهي كالتالي:

بالنسبة للمنتوجات النفطية توجد الهيئات المهنية المعترف بها هي:

• في الولايات المتحدة الأمريكة:

– الجمعية الأمريكية للفحوصات والمواد، American Society for Testing and Materials (ASTM)

– المعهد الأمريكي للبترول، American Petroleum Institute (API)

– جمعية مهندسي السيارات. Society of Automotive Engineers (SAE)

• في المملكة المتحدة:

– المعهد البريطاني British Standard Institution (BSI)

• في ألمانيا:

– المعهد الألماني للمقاييس Deutsche Institut Fûr Normung (DIN)

• في فرنسا

– الجمعية الفرنسية للمقاييس Association Française de Normalition (AFNOR)

• في روسيا الفيدرالية والدول التي كانت ضمن الاتحاد السوفييتي سابقا.

– المواصفات القياسية الروسية. (GOST)

• المنظمة العالمية للتقييس International Organisation for Standardization (ISO)

ويمكن إيجاد تفاصيل هذه الطرق القياسية في:

• منشورات المنظمة العالمية للتقييس International Organisation for Standardization (ISO)

• منشورات الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد ASTM Standards: Petroleum Product

• منشورات معهد البترول البريطاني IP Standards for Petroleum and its Products

ومنشورات الجمعية النقابية لمكرري البترول في فرنسا والتي تصدر مقاييسها باسم "أفنور" Association Française de Normalisation (AFNOR

أما في العالم العربي هناك هيئة عربية تعرف باسم

• المنظمة العربية للتقييس Arab Standardization and Metrology Organisation (ASMO)

بالإضافة إلى هذا توجد تقريبا هيئة لكل دولة عربية نذكر منها:

• في لجزائر: المعهد الجزائري للتقييس Institut Algérien de Normalisation (IANOR)

•في سوريا: هيئة المواصفات والمقاييس العربية السورية (ساسمو (SASMO)

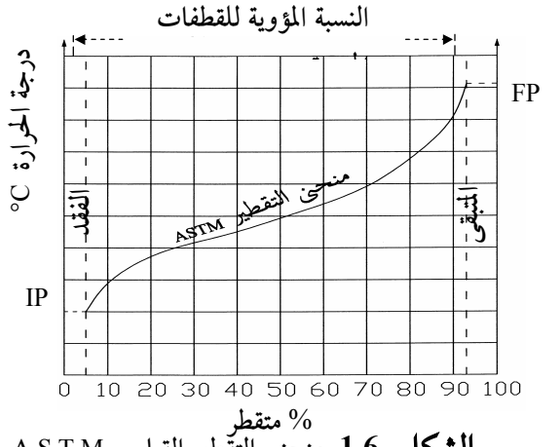
وفي أدناه أهم الطرق الرئيسية للاختبارات التي تحدد مواصفات البترول والمنتجات البترولية.

1.6 الإختبارات القياسية للبترول والمنتجات الفا

1.1.6 اختبار التقطير القياسي أوالتفاصلي للمنتجات النفطية Fractional distillation

أو تقطير ASTM (D 86, ISO 3405, NF M 07-002)

يؤخذ لغرض التجربة 100 cm^3 من المنتج البترولي ويسخن في دورق قياسي بسرعة منتظمة قدرها 4-5 ml/mn، تكثف القطارة في مكثف مائي وتدون درجات الحرارة بنقطة بداية الغليان وغليان كل 10 % مستقطر ونقطة نهاية الغليان، ويطلق على درجة حرارة أول قطرة من المكثف اسم نقطة أو درجة ابتداء الغليان Initial Boiling Point (IBP) . ثم تسجل درجات حرارة البخار على التتابع 5 %، 10 % ، 20 % ... 90 %، 95 %. عند نهاية التقطير نتابع بدقة التغير في درجات الحرارة. هذه الأخيرة تمر عبر حد أقصى ثم تنخفض بسبب التكسير الذي يمس الجزء المتبقي في الدورق. تسجل هذه الدرجة ويطلق عليها نقطة أو درجة نهاية الغليان Final Point Boiling (FBP).



الشكل 1.6 منحنى التقطير القياسي A.S.T.M.

تدون هذه النتائج عادة في منحنى الغليان أو منحنى التقطير Distillation curve or Ebullition curve الذي يربط العلاقة بين النسبة المئوية للمواد المقطرة مع درجة حرارة التقطير كما هو موضح في الشكل 1.6. تسجل نسبة الفقد في بداية المنحنى ونسبة المتبقى في نهايته والحقيقة أن هذا الاختبار أو هذا التقطير يمثل في حد ذاته بعض النقائص إذا ما قأورن ببقية العمليات الأخرى الدقيقة. إذ أن درجات الحرارة المسجلة لا تتطابق ومرور الأبخرة النقية عند قمة الدورق.إلا أنه وحسب تركيب المنتج المعين للتقطير فإنقاط بدء ونهاية التقطير تكون مختلفة وبالتالي بعيدة عن بعضها البعض. كذلك فإن النقاط المتوسطة قد تتوزع بشكل مختلف، ومع ذلك، يمكن القول أن منحنى التقطير القياسي يعكسبشكل أو بأخر تركيب المنتج ويسمح بتوزيع الهيدروكربونات والتحقق من نوعية هذه المركبات الهيدروكربونية الموجودة في هذا المنتج.

وأخيرا يعتبر منحنى التقطير القياسي طريقة جيدة لضبط وتشغيل أبراج التقطير بحيث يمكن من خلالها معرفة جودة التجزئة بين رافدين متتاليين.

2.1.6 الكثافة Density (ASTM D 1298, D 4052 NF T 60 172) (ASTM D 70, NF T 66-007)

طريقة القنينة Picnometer

يعتبر قياس الكثافة إحدى المواصفات الأساسية للبترول الخام ومشتقاته، إذ تعتمد على احتواء البترول أو منتجاته على القطفات المنخفضة الغليان والتي تتمتع بكثافة منخفضة أو على احتوائهم على الأصماغ ذات الكثافالعالية وكذلك على نوع الهيدروكربونات السائدة الداخلة في تركيبه من المعروف أن كثافة البرافينات أقل من كثافة النافثينات التي لها نفس عدد ذرات الكربون في الجزيء، وكثافة النافثينات بدورها أقل من كثافة الهيدروكربونات الأروماتية.

وإذا كان معرفة الكثافة مفيدا جدا لإجراء اتزان المواد وحساب بعض الأجهزة، فإنه لا يمكن لوحدها تعيين منتج بترولي، ومع ذلك فإنها تعتبر معيارا هاما لمستخدمي السيارة.

3.1.6 ضغط البخار بطريقة "ريد" Vapor pressure Reid (ASTM D 323, NF M 07-007)

يتم تعيين ضغط البخار بطريقة "ريد" في جهاز يتكون من غرفتين أو حيزين Chambers معدنيين مرتبطين فيما بينهما بصورة محكمة. حيز السائل حيث يوضع فيه المنتج حتى يمتلئ وحيز التمدد أو حيز الهواء والذي يكبر أربع مرات حجم حيز السائل مرتبط به مقياس الضغط (مانومتر).

يربط حيز السائل الممتلئ مع حيز الهواء بصورة محكمة ثم يغمران في حوض مائي مزود بمسخن ومنظم درجة الحرارة، وعند ثبوت درجة حرارة القياس ' 37.8 °C يخض الجهاز بقوة مرات متتالية حتى الحصول على قياس ضغط ثابت، عندئذ يؤخذ ضغط البخار من المانومتر. ونظرا لتأثير الضغط الجوي على مقياس ضغط البخار تصحح القراءة بالزيادة أو النقصان) بعد معرفة الضغط الجوي ودرجة حرارة المختبر ثم استخدام الجداول الخاصة بذلك. وتعتبر هذه الطريقة لضغط البخار عملية ناقصة إذ لا تعطي القيمة الحقيقية لضغط بخار الهيدروكربونات، حيث تجري بحضور الهواء، غير أنه توجد علاقة معينة بين قيمة ضغط البخار بطريقة **"ريد"** وضغط البخار الحقيقي كما هو مبين في باب الخواص الفيزيائية.

تعيين قياس ضغط البخار بطريقة **"ريد"** تعتبر عملية مهمة، فهو مبدئيا مؤشر لوجود المواد الخفيفة المتطايرة ودليل لمعرفة الظروف السليمة لخزن الوقود ومدى مطابقة هذا الأخير لمتطلبات الاحتراق في المحرك. (أنظر في باب المنتجات النفطية).

4.1.6 نقطة الوميض Flash point ونقطة الالتهاب Inflammation or fire Point
(أنظر القياسات حسب الجهاز المستعمل)

يطلق اسم نقطة (درجة) الوميض على أدنى درجة حرارة يسخن إليها المنتج البترولي في جهاز قياسي في ظروف محددة لتكوين خليط من أبخرة، ثم مع وجود الهواء وعند تقريب لهب من هذا الخليط يحدث وميضا. وتتميز نقطة الوميض بأن اللهب ينطفئ في الحال. وإذا استمرت عملية تسخين المنتج وعند الوصول إلى درجة حرارة معينة وتقريب اللهب تشتعل الأبخرة بوجود الهواء مرة أخرى على الأقل لمدة خمس ثواني ثم تنطفئ ، ويطلق على درجة الحرارة هذه اسم نقطة (أو درجة) الاشتعال أو نقطة الالتهاب Fire Point or Inflammation وتقع نقطة الاشتعال عادة أعلى بقليل من نقطة الوميض من 10 إلى 20 °C.

ولا يتم وميض الأبخرة البترولية إلا إذا كان نسبة تركيز هذه الأخيرة في الهواء في حدود معينة. والمقصود بذلك الحد الأدنى وهو أقل نسبة تركيز الأبخرة مقارنة مع الهواء لكي يحدث الوميض عند تقريب اللهب. وهناك علاقة بين نقطة الوميض والضغط البخاري. لذلك لا يتم حدوث وميض الأبخرة للمنتجات البترولية التالية إلا إذا كان ضغط أبخرته كالتالي:

وقود البنزين: 15 mm Hg

كيروسين قطفات عالية: 5 mm Hg

زيوت التزليق: 1 mm Hg

وانطلاقا من هذا فكلما كان المنتج البترولي من النوع الخفيف كلما كان الحصول عند التسخين على ضغط أبخرته عند درجة حرارة أقل. وعلى هذا نجد نقطة الوميض بالنسبة للبنزين أقل من°C 0 والكيروسين °C 50– 30 ووقود زيت الغاز المختلف الأنواع أكثر من °C 60 وزيوت التزليق تبعا للتركيب التفاصلي من °C 130 إلى °C 320 وإذا كان قياس ضغط البخار بطريقة "ريد" يستخدم أساسا للمنتجات الخفيفة (المتطايرة) كبنزين السيارات والطائرات فإن قياس نقطة الوميض يعتبر الخاصية الأساسية بالنسبة للمنتجات غير المتطايرة كالكيروسين وزيت الغاز.

وتدل نقطة الوميض في المشتقات الثقيلة كزيوت التزييت وزيت الوقود الثقيل على وجود المنتجات المتطايرة فيها والتي لم تفصل جيدا، كذلك يستفاد من نقطة الوميض تحديد الظروف السليمة لتخزين المنتجات البترولية وخاصة الكيروسين لإبعاد خطر الانفجار عن طريق الكهربائية الساكنة أو الإستاتية Static electricity. بالإضافة إلى محتوى المركبات المتطايرة في الوقود وتأثيره على عملية الإحتراق. وأخيرا وليس آخرا تفيد المشغل في وحدة التقطير في المصفى عن طريقة اشتغال أبراج النزع (التعرية) Stripping Column. فإذا كانت نقطة الوميض منخفظة جدا، فإنه يجب إضافة مقدار من بخار الماء في أسفل البرج لإعادة تبخير المواد الخفيفة أكثر.

وعلاوة على هاتين الظاهرتين، نقطة الوميض ودرجة الاشتعال، هناك ظاهرة أخرى تعرف باسم درجة حرارة الاشتعال الذاتي أو التلقائي (العفوي) Self Ignition Point. وهي عبارة عن درجة الحرارة التي يشتعل عندها المنتج البترولي ذاتيا عند تلامسه مع الهواء بدون تقريب اللهب منه، وتعتمد نقطة الاشتعال الذاتي على الطبيعة الكيميائية للمنتج وعلى مدى مقاومته لتأثير الأوكسجين، وأكثر المنتجات تعرضا للاشتعال الذاتي هي متبقيات تكرير البترول الثقيلة كالقار وأسود الكربون وغيرهما. فدرجة الاشتعال الذاتي للمنتجات المنخفضة الغليان أعلى من درجة الاشتعال الذاتي للمنتجات العالية الغليان وتبلغ درجة الاشتعال الذاتي للمتبقيات البترولية الثقيلة °C 350 – 300 وللكيروسين أعلى من °C 400 وللبنزين أعلى من °C 500.

ولتعيين نقطة الوميض للمنتجات البترولية توجد ثلاث طرق قياسية رئيسية وتستخدم حسب درجة تطاير هذه المنتجات.

1- مخبار آبل Abel (ASTM D 56, NF M 07-036) ويطلق عليه اصطلاحا بالكوب المغلق ويستعمل لتعيين نقطة الوميض لأنواع المنتجات البترولية الخفيفة نسبيا والتي تتراوح نقطة وميضها بين °C 18 إلى °C 71 مثل المذيبات، البنزين والكيروسين.

2- مخبار بنسكي- مارتنز Pensky- Martens (ASTM D 93, NF M 07-019) يطلق عليه بالكوب المغلق ويستعمل لتعيين نقطة الوميض للمنتجات الثقيلة نسبيا والتي تكون درجة وميضها أكثر من °C 71 مثل زيت الغاز، زيت الوقود وزيوت التزييت.

3- مخبار كليفلاند Cleveland (ASTM D 92 NF T 60-118) ويطلق عليه الكوب المفتوح لتعيين نقطتي الوميض والاشتعال للمنتجات المتبقية من تكرير البترول والبيتومين وغيرها.

5.1.6 حدا الانفجارية Limits of explosivity

من خلال التعريف السابق تعبر نقطة الوميض عن وجود مركبات خفيفة متطايرة لأي منتج بترولي قد تحدث مخاطر للانفجار ضمن حدود تركيزية معينة وتعرف هذه الحدود بحدي الانفجارية وهما الحد الأدنى under limit والحد الأقصى Upper limit.

يطلق على الحد الأدنى للانفجارية التركيز الأدنى لأبخرة المنتج في الهواء والذي يصبح الاشتعال فيه ممكنا عن طريق التماس مع لهب، أما الحد الأقصى للانفجارية فهو يعبر عن التركيز الأقصى للأبخرة والذي لا يمكن للاشتعال أن يحدث بسبب نقص الهواء. والجدول رقم 1.6 يبين حدي الانفجارية لعدد من الهيدروكربونات النقية وبعض المنتجات البترولية.

6.1.6 نقاط التغيم، التجمد و الانصباب أو الإنسكاب Cloud point, Setting point, Pour point

كما سبق ذكره فإن البترول والمنتجات البترولية عبارة عن مزيج هيدروكربوني معقد، وقد يتغير المنتج ككل في بعض الحالات بسبب تغير حالة بعض مركبات هذا المخلوط، مثلا بانخفاض درجة الحرارة يمكن أن يفقد البترول أو المنتج البترولي القدرة على الحركية أو كما يقال يعقد أي يتصلب بالرغم من وجود بعض المركبات التي تبقى سائلة عند نفس درجة الحرارة.

لحركية البترول والمنتجات البترولية عند انخفاض درجة الحرارة أهمية كبيرة وأساسية، وذلك عند نقل أو تحميل وإفراغ هذه المواد، وكذلك عند بدء دوران المحرك في جو بارد. و فقدان الحركية هذه يمكن أن تنشأ إما بسبب تكوين مجموعة من البلورات البرافينية وإما بسبب زيادة لزوجتها عند درجات الحرارة المنخفضة. لهذه الظواهر تم اعتماد لها المصطلحات التالية : نقطة التغيم، نقطة التجمد (العقد) ونقطة الانصباب.

ويطلق اسم نقطة التغيم أو الضباب Cloud point (ASTM D2500, ISO 3015, NF T 60-181) على درجة الحرارة التي يبدأ عندها ظهور ما يسمى بستار غائم ناتج عن تكوين مواد صلبة (برافينات دقيقة التبلور) عند تبريد المنتج في الظروف القياسية للتجربة محدثة تعكر المنتج البترولي.

وإذا استمر في تبريد المنتج البترولي، فإن هذا الأخير يعقد أو يتصلب أي يفقد حركيته وتظهر عندئذ نقطة العقد أو التجمد Setting (freezing) point.

إذن يطلق اسم نقطة التجمد على درجة الحرارة التي يفقد عندها المنتج البترولي قدرته تماما على الحركة في الظروف القياسية المحددة للتجربة.

ويطلق اسم نقطة الانصباب Pour point (ASTM D 2386, NF M 07-4048, NF T 60-105, IP16) على درجة الحرارة التي يصبح المنتج المتجمد عندها مائعا عند إعادة تسخينه ببطء وتكون درجة حرارته أعلى ببعض الدرجات حوالي (3 °C) من نقطة العقد.

يستعمل عادة مواصفات نقطتي التغيم والانصباب لزيوت الغاز، زيوت الوقود وزيوت التزييت. أما وقود النفاثات فيستعمل له اختبار نقطة التجمد (أو العقد).

الجدول 1.6 حدا الانفجارية لبعض الهيدروكربونات والمنتجات البترولية

المنتج	حدا الانفجارية % حجما من الهيدروكربونات في الهواء		درجة حرارة الاشتعال الذاتي (°C)
	الحد الأدنى	الحد الأقصى	
هيدروجين	4.1	74.2	580
كبريتيد الهيدروجين	4.3	45.5	260
ميثان	5.3	13.9	538
اسيتيلين	2.5	80.0	335
ايتيلين	3.02	34.0	543
ايثان	3.12	15.0	510
بروبيلين	2.0	11.1	497
بروبان	2.37	9.5	466
بيوتان العادي	1.6	8.5	430
بنتان	1.9	8.0	309
هكسان	1.25	6.9	247
هبتان	1.0	6.0	233
اوكتان	0.84	3.2	232
سيكلو هكسان	1.31	8.35	-
بنـزول	1.40	8.0	580
تولوول	1.27	7.0	552
غاز طبيعي	4.8	13.5	-
بنزين	1.3	6.0	260
كيروسين	1.16	6.0	255

7.1.6 نقطة الانصهار و نقطة القطرة Melting point and Drop point

تفيد نقطتا الانصهار والقطرة للمنتجات البترولية ذات الأوزان الجزيئية العالية كالبرافين (أي الشمع) والفـازلين وكـذلك الشحوم في تقدير وتثمين قيمهم الصناعية.

1- ويطلق على **نقطة الانصـهار** Melting point (NF T 60-114, NF T 60-121) درجـة الحـرارة الـتي يتحـول المنـتج البترولي عندها من حالة صلبة إلى حالة سائلة وعكس ذلك يسـمى بـنقطة التصـلب أو التجمـد. وهـو اختبـار تخـتص بـه البرافينات ذات الأوزان الجزيئية العالية وتتراوح درجة انصهارها ما بين 100 °C - 50.

يسخن أولا النموذج حتى الذوبان الكامل ثم يوضع في جهاز خاص لتبدأ عملية التبريد التي تجري علـى ثـلاث مراحـل متتالية : مرحلة التبريد السريع، مرحلة التبريد ببطء ثم مرحلة التبريد السريع للمرة الثانية.

وفي كل مرحلة يعين الوقت اللازم وتدون النتائج لرسم منحنى بياني يمثـل درجـة حـرارة التبريـد وفقـا للوقـت وتؤخـذ كنقطة الانصهار درجة الحرارة التي تبدأ من خلالها مرحلة التبريد السريع للمرة الثانية.

2- **نقطة القطرة** Drop point (ASTM D 566-64, NF T 60-102)

وهي تمثل مقياسا لزيوت وشحوم التزليق وهي تعبر عن درجة الحرارة التي تنفصل عندها قطرة من النموذج عن الكتلة الأصلية عندما تسخن تدريجيا في الظروف القياسية للتجربة، أي بمعنى آخر تعبر نقطة القطرة عن درجة الحرارة التي عندها زيوت وشحوم التزليق تتحول من حالة شبه صلب إلى حالة سائل بمعنى حصول المنتج البترولي نوعا من الميوعة أي بداية السيولة.

ونقطة القطرة تحدد درجة الحرارة العليا التي من خلالها يمكن استعمال الشحوم. وتتراوح درجة حرارتها في حدود 200 °C – 40.

وتكون حسب مادة التثخين المضافة للشحم. أما شحوم التزليق المتكونة أساسا من صابون الصوديوم لها نقاط القطرة تتراوح من 200 °C – 150.

ويجري اختبار نقطة القطرة حسب طريقة أوبلهود Ubbelhod، إذ توضع عينة من النموذج في بوتقة ثم تغمر هذه الأخيرة ومعها المحرار في كأس من ماء أو زيت الفازلين ويسخن الكل في حمام زيتي بسرعة درجة حرارة واحدة لكل دقيقة بحيث تعين درجة الحرارة التي عندها يبدأ المنتج البترولي على شكل قطرة ينفصل عن الكتلة الأصلية وبذلك تسجل نقطة القطرة لأول قطرة تنفصل عن البوتقة.

8.1.6 تحديد الشوائب

1.8.1.6 محتوى الكبريت الكلي Sulphur content

لتعيين كمية الكبريت الكلي في البترول والمنتجات البترولية ثلاث طرق قياسية.

وكل من هذه الطرق تعتمد على مبدأ حرق عينة موزونة من النموذج بالأوكسجين، بعدها يتم تحديد كمية حامض الكبريتيك المتكون ثم أخيرا ترسب شاردة (أيون) الكبريتات SO_4^- بشاردة الباريوم على شكل كبريتات الباريوم $BaSO_4$ ثم تحسب النسبة المئوية (وزنا) للكبريت في العينة من وزن الراسب.

وتستخدم هذه الطرق حسب درجة تطاير المنتج البترولي وهي كالتالي:

• اختبار مسعر التفجير أو المسعر القنبلي Bombe calorimeter (ASTM D 129, NF T 60-109) وهو يلائم البترول الخام وكافة المنتجات البترولية قليلة التطاير وذات محتوى كبريتي لا يقل عن % 0.1 وزنا.

• اختبار المصباح Lampe method (ASTM D 1266, NF M 07-005) وتستخدم هذه الطريقة للمنتجات البترولية الخفيفة والمتوسطة وذات محتوى كبريتي يصل إلى % 0.002 وزنا.

• اختبار أنبوب الكوارتز لجروت Grote (ASTM D 1551, NF T 60-108) وتعتمد هذه الطريقة على حرق عينة موضوعة في جفنه أعدت خصيصا داخل أنبوب كوارتزي وتستخدم هذه الطريقة للمنتجات البترولية الخفيفة والمتوسطة.

ومن جهة أخرى توجد طريقتان قياسيتان لتحديد المركبات الكبريتية ذات نسبة التآكل العالية وهما:

• اختبار الطبيب Doctor test (ASTM D 484, NF M 07-005) والذي يسمح عن طريق جرعة محلول بلمبيت الصودا Plombite de soude تعيين المركبات الكبريتية الآكلة مثل كبريتيد الهيدروجين والمركبتينات.

• اختبار صفيحة النحاس Copper strip (ASTM D 130, NF M 07-015) وهي الطريقة التي يمكن من خلالها تحديد مدى قابلية المنتجات البترولية وخاصة البنزين والكيروسين لنخر صفيحة نحاسية. وتتلخص في غمر صفيحة نحاسية داخل عينة من

البنـزين. هذا الأخير يوضع بدوره داخل حمام مائي أو زيتي يتم تسخينه إلى درجة حرارة معينـة 50 °C بالنسـبة للبنـزين و 100 °C بالنسبة للكيروسين وبعد ثلاث ساعات تكون الصفيحة قد تغير لونها إلى الأحمر، وقد غطت بمواد كبريتية. تحليل هـذه الصـفيحة يعطي قيم تعبر عن مدى قابلية هذه المواد للتآكل. نتائج الاختبار تقارن حسب مواصفات ASTM.

تقدير كمية الكبريت الكلي ضروري وجوهري فهي تعتبر مـن المعـايير الأساسـية عنـد اسـتخدام المنتجـات البترولية وبمـا أن استخدام هذه المنتجات يكون في غالب الأحيان باللجوء إلى احتراق هذه المواد فإن المركبـات الكبريتيـة الموجـودة فيهـا تشـكل مـع الأوكسجين غاز ثاني أوكسيد الكبريت SO_2 الذي يؤكسد بالماء الأوكسيجيني إلى SO_3 معطيا حـامض الكبريتيـك H_2SO_4 والـذي يعتبر أحد الأسباب الرئيسية في تآكل مدخنات وحدات التدفئة، أنابيب تفريغ غازات الاحتراق وكذلك المحرك عند توقيفه.

إضافة إلى هذا يعتبر الكبريت سما عنيفا للوسطاء Catalysts أثناء عملية التكرير ويزيد من فرقعة المحرك. ومـن جهـة أخـرى فإن الكبريت يشارك بشكل مثير في تلوث البيئة وخاصة في المدن الكبرى التي يفوق عدد السيارات بها المئات الآلاف.

2.8.1.6 محتوى الرماد Ash content (ASTM D 482, ISO 6245, M 07-045, IP4)

اختبار محتوى الرماد يجري على المنتجات الثقيلة بحيـث يـتم احـتراق عينـة موزونـة في بوتقـة عريضـة مـن الخـزف الصـيني أو السليكا أو البلاتين، وعند الاحتراق الكلي يواصل التسخين من أجل حرق الكربون وبعـد التبريـد والتجفيـف يعـاد وزن الجفنـة، ويمثل الفرق كمية الرماد التي تعطي النسبة المئوية الوزنية للمتخلفات اللاعضوية غير المتطايرة.

3.8.1.6 الكربون المتبقي Carbon residue

يمثل تحديد الكربون المتبقي على الراسب الكربوني الذي يكونه الزيت بعد حرقه في كميـة محـدودة مـن الهـواء، بحيـث يسـخن المنتج البترولي عند درجات حرارة عالية بمعزل عن الهواء تقريبا لإجـراء مـا يسـمى بـالتقطير التفككـي Destructive Distillation حيث يحصل تبخر المواد المتبخرة، وتتفكك المركبات الهيدروكربونية ثـم يـتم احـتراق المتبقـي في البوتقـة إلى الاحمـرار، وبعـد تبريد الجفنة نحصل على كربون متبقي والفرق بين وزن العينة والجفنة يعطي النسبة المئوية للكربون المتبقي.

هذه الكمية من الراسب الكربوني المعبر عنها بالمتبقي الكربـوني نجـدها في حـالات متعـددة منهـا حالـة زيـوت التزييـت عندما تصعد إلى غرفة الاحتراق لتتكلس بالإحماء على الجدران.

توجد طريقتان قياسيتان لاختبار الكربون المتبقي وهما :

1- الكربون المتبقي بطريقة كونرادسون Conradson Carbon Residue (ASTM D 189, NF T 60-116, IP 13)

2- الكربون المتبقي بطريقة رامسبوتم Ramsbottom Carbon Residue

وكل من الطريقتين لا تختلف كثيرا عن الأخرى والنتائج بين الطريقتين تبين التقارب بينهما.

4.8.1.6 محتوى الصمغ Gums content

من البديهي أن أي وقود بعد إنتاجه يخزن في صهاريج خاصة ولفـترات طويلـة كمـا هـو الحـال بالنسـبة لوقـود الطـيران العسكري. وقد يتعرض إلى التلامس مع الهواء، الحرارة والضوء. ونتيجة لـذلك تخضـع المركبـات غـير الثابتـة إلى تفـاعلات

الأكسدة والبلمرة وتتكون مواد مترسبة تسمى بالصمغ أو بالمواد الصمغية، وإذا كان محتواها أكثر مما تسمح به المواصفات فقد تشكل مشاكل و إزعاجا في المحرك، إذ تترك ترسبات في المكبس وفي خطوط أنابيب التغذية مما تتسبب في الانسداد ومن ثم الحد من عمل المحرك.

ولمعرفة ثبوتية الوقود يتم قياس قابلية تشكل الأصماغ بنوعيها:

- **الأصماغ الحالية** Existing gums (ASTM D 381, NF M 07-004, IP 131)
- **الأصماغ الكامنة** Potentiel gums (ASTM D 873, NF M 07-013) والتي تتكون عادة أثناء النقل والتخزين طويل الأمد.

ولتعيين **الأصماغ الحالية** في بنزين السيارات أو وقود الطيران التوربيني توضع عينة من النموذج في حمام مائي منظم عند درجة حرارة 160 °C ثم تخضع هذه العينة إلى تيار هوائي مباشر وساخن فتتبخر المواد غير الثابتة ثم يوزن المتبقي غير المتبخر وهو الذي يمثل الأصماغ الموجودة في البنزين والمعبر عنها بـ ملغ/ سم^3 وقود (mg/cm^3).

أما اختبار **الأصماغ الكامنة** فهو يتمثل في خلق ظروف اصطناعية لنمو الصمغ في البنزين أثناء الخزن الطويل ومدى ثبوتية هذا الوقود أثناء ذلك، وذلك بإخضاع هذا الأخير إلى فعل الأوكسجين الصرف تحت ضغط مرتفع خلال مدة لازمة لاستهلاك الأوكسجين، وفي هذه الحالة فإن تفاعلات البلمرة والأكسدة تجري بسرعة كبيرة وكمية الأصماغ المشكلة تعطي مدى ميلان الوقود لثبوتيته أثناء الخزن.

5.8.1.6 محتوى الماء Water content

طريقة كارل فيشر Karl Fischer (ASTM D 1744, ISO 6296, NF T 60-154)

طريقة دين–ستارك Dean-Stark (ASTM D 4006, ISO 9029, M 07-041)

يسبب وجود الماء في النفط الخام المستخرج من الآبار أضرارا وأخطارا عديدة سواء كان ذلك على مستوى عمليات التكرير أو عند استخدام المنتجات البترولية. فهو يؤثر على عمل الوحدات الصناعية التي تساهم في عملية التكرير، فإذا سخن بترول خام يحتوي على ماء، فإن هذا الماء يتبخر بشدة فيزداد حجمه، ويؤدي إلى رفع الضغط في الأجهزة والإخلال بالمعدات التشغيلية للوحدة الصناعية.

ومن ناحية أخرى يحتوي الماء الموجود في البترول على كمية كبيرة من الأملاح الذائبة على شكل كلوريدات الصوديوم NaCl، الكالسيوم $CaCl_2$ والمغنسيوم $MgCl_2$، وعند تحلل هذه الكلوريدات بالماء أثناء تعرض البترول إلى درجات الحرارة العالية يتكون حامض الكلوريدريك HCl مما يسبب تآكل الأجهزة بشدة.

كذلك يعتبر الماء سما خطرا على الوسطاء Catalysts ووجوده في المنتجات البترولية وخاصة في وقود الطائرات قد يسبب كوارث، لذا فإن تقدير كمية الماء ضرورية إذ اعتبرت المقاييس الدولية أن النفط الخام الجاهز لعملية التكرير لا يتجاوز محتواه من الماء % 0.3، ويتم تحديد كمية الماء في البترول الخام والمنتجات البترولية بواسطة جهاز دين ستارك Dean-Stark أو جهاز كارل فيشر Karl Fischer.

ولغرض إجراء عملية الاختبار تسخن عينة من النموذج في أحد الجهازين المذكورين بوجود سائل ذي درجة غليان تتراوح بين 120 °C - 100 وغير قابل للامتزاج مع الماء، عند ذلك يتقطر السائل والمشتقات الخفيفة بالإضافة إلى الماء، ثم يتجمع الكل في أنبوب مدرج مفصلا طبقة الماء وهي السفلي وطبقة السوائل وهي العليا، ثم تحسب نسبة الماء الموجودة في النموذج.

6.8.1.6 محتوى الماء والترسبات Water & sediments content

(ASTM D 96 & D 1796, ISO 9030, NF M 07-020-2)

طريقة أخرى لفصل الماء والترسبات معا تعتمد عل جهاز العزل بالدفع المركزي Centrifugal وهي تستعمل لتعيين كمية الماء و الترسبات الموجودة معا في البترول والمنتجات البترولية بوجود مذيب عادة التلوول (Toluene) وعامل تفكك الإستحلاب.

7.8.1.6 محتوى الترسبات Sediments content

(ASTM D 473, ISO 3735, NF M 07-010, IP 53)

طريقة يتم تعيين كمية الترسبات في البترول والمنتجات البترولية وزنا عن طريق الإستخلاص وبوجود مذيب التلوول (Toluene). يستخدم لذلك جهاز بسيط يتكون من دورق مخروطي سعة لتر واحد بداخله يوضع مكثف حلزوني وبوتقة مسامية أسطوانية الشكل. يوضع في البوتقة 10 غم من العينة البترولية ثم يسكب في الدورق (Erlenmeyer) 100 مللتر من التلوول أو البنزول ثم يسخن الكل حتى تقطير السائل المذيب كله وتكثيفه في الجفنة. وعند انتهاء استخلاص المنتج البترولي ينتهي التسخين.بعد ذلك تجفف البوتقة وتزن، ثم تحسب الترسبات على شكل نسبة مؤوية من النموذج في mg/100 ml.

2.6 القياسات الرئيسية لاختبارات البيتومين

1.2.6 اختبار نقطة التلين Softening Point (ASTM D 36, NF T 66-008)

نقطة التلين أو درجة الليونة هي درجة الحرارة التي عندها تصل المادة الصلبة إلى حد معين من الليونة تحت ظروف معينة للاختبار أي عندما يتحول الشكل الفيزيائي من حالة الصلابة إلى حالة الليونة.

ولتعيين درجة التلين يستعمل طريقة الحلقة والكرة Ring and Ball method، وهي عبارة عن كرة قياسية من الفولاذ ذات كتلة معينة توضع على سطح عينة من النموذج البترولي الصلب موجودة في حلقة معدنية ذات أبعاد قياسية، الكل يسخن في إناء مائي حتى بلوغ درجة الحرارة التي عندها تصبح المادة لينة بحيث تتمكن الكرة من دفع النموذج حتى تسقط على علو معين ثم تسجل درجة الحرارة التي يصطلح عليها بنقطة التلين أو الليونة.

2.2.6 اختبار الإختراقية أو النفاذية (ASTM D 583, NF T 66-004)

يعرف اختبار الاختراقية أو النفاذية بمدى قياس تماسك صلابة مادة البيتومين ويعبر عنها بأعشار المليمتر التي تخترقها إبرة قياسية في نموذج للمادة بتأثير وزن قدره 100 غرام وفي درجة حرارة 25 °C وفي زمن قياسي قدره 5 ثوان، وتتوقف الاختراقية على الطبيعة الكيميائية للمادة المختبرة بحيث كلما ارتفع محتوى الزيت في مادة البيوتمين تزداد الاختراقية، والعكس كلما ازدادت مادة الأسفلتين Asphaltenes والكربينات Carbenes انخفضت الاختراقية وارتفعت الصلابة.

3.2.6 اختبار المطيلية أو السحوبية (ASTM D4, NF T 66-012, IP 47) Ductility test

هو اختبار يعبر عن مدى قابلية المادة للسحب والمطيل (التطريق) بحيث تقاس مسافة السحب بالسنتيمترات التي يصل إليها طول النموذج الموضوع في مخبار ذي شكل معين عند سحبه تحت ظروف معينة قبل أن ينقطع بحيث تكون سرعة السحب 5 ± 0.5 cm/mn وفي درجة حرارة 25 °C وتعتمد المطيلية أساساً على التركيب الكيماوي للمادة، فبوجود كمية الصمغ في البيتومين بكثرة تزداد المطيلية أما المركبات الأسفلتية وخاصة البرافينية فهي تقلل من مقدار المطيلية.

وتختلف المطيلية حسب استعمالات البيتومين فبالنسبة لبيتومين الطريق تتراوح المطيلية عند درجة حرارة 25 °C بين 40 سم و 100 سم . أما بالنسبة للبيتومين البناء فتكون بين 1 سم و 4 سم. ويجد القارئ الكريم بقية الإختبارات الخاصة بالبيتومين في الجزء الخاص بالبيتومين وبقية الخواص للبتومينات في الباب الثامن (المنتجات النفطية غير الطاقوية وخصائصها) .

الفصل السابع

منتجات مصافي التكرير

المنتجات النفطية والغازية الطاقوية وخصائصها

لا تعتبر منتجات التكرير نهائية وقابلة للاستهلاك إلا بعد القيام بمختلف الفحوصات المطلوبة قبل نقلها إلى صهاريج التخزين النهائية أو إلى أسواق الاستهلاك. وهي في الحقيقة مكونات أوقطفات ابتدائية قد تحتاج إلى عمليات معالجة كالمزج مثلاً بين مختلف قطفات التقطير الابتدائي مع مكونات ناتجة عن عمليات التحويل الثانوية أو إضافة بعض المواد الكيميائية تسمى إضافات لتحسين بعض الخواص التجارية قبل الاستهلاك.

يمكن اصطلاحا تقسيم المنتجات البترولية التي يحصل عليها في مصانع التكرير إلى ثلاث مجموعات رئيسة:

- منتجات تامة الصنع أو جاهزة Finished products تسلم مباشرة إلى الاستهلاك كالبنزين والكيروسين إلخ....
- منتجات نصف مشغولة (نصف جاهزة) Semi - finished products وتسمى أيضاً بالمنتجات الأساس وقد تحتاج إلى بعض عمليات التنقية أو إضافة بعض الإضافات لتحسين الجودة التشغيلية كزيوت الأساس لإنتاج زيوت التزييت.
- منتجات وسطية أو منتجات ثانوية By-products كمواد أولية للصناعات البتروكيماوية.

وطبقا لغرض الاستخدام ومجالات استعمالها تنقسم هذه المجموعات كذلك بدورها إلى مجموعتين رئيسيتين وهما:

أ- منتجات بترولية وغازية تستخدم لأغراض طاقوية وهي:

- الغازات،
- الوقود بكل أنواعه،

بـ - منتجات بترولية تستخدم لأغراض غير طاقوية سنتطرق إلى دراستها في الباب الثامن وهي::

- المذيبات،
- زيوت التزييت،
- البيوتيمينات،
- الفحم البترولي،
- البرافينات، أسود الكربون وغيرها.

ت- **منتجات بترولية وغازية تستخدم لأغراض طاقوية.**

بادئ ذي بدء يجب القول أنه هناك تدقيق ذو طابع اصطلاحي يفرض نفسه في المصطلح « أغراض طاقوية » وما المقصود بمنتجات تستخدم لأغراض طاقوية. هناك منتجات بترولية سائلة أو غازية تسمى وقودا تستعمل في محركات محركات البنزين و الديزل ومفاعل الطائرة، إذ تحترق بوجود هواء في غرف الاحتراق حيث تسمح بتشغيل المحركات الحرارية. هذه المنتجات هي:وقود البنزين والكيروسين وزيت الغاز وغازات البترول المسيلة ويقابلها باللغة الفرنسية كلمة Carburant و بلإنجليزية كلمة Fuel.

وهناك منتجات أخرى نسميها أيضا وقودا قابل للإحتراق غير أنها تستعمل لإنتاج الطاقة الحرارية في المراجل، الأفران والمحطات الحرارية لتوليد القدرة ويقابلها بالفرنسية أوالإنجليزية كلمة Combustible. وحسب هذا التعريف فإن زيت الغاز

وقود يستخدم فقط في محركات السيارات أي Carburant. بينما زيت الوقود الثقيل يمكن أن يكون وقودا Carburant يستعمل في محركات الديزل البحري لتشغيلها و كذلك يستعمل كوقود Combustible لإنتاج الطاقة الحرارية في الأفران أو للتدفئة مثلا.

إذن كلمة وقود لها مدلولان: وقود لانتاج الطاقة الحرارية ومن ثم تحويلها إلى طاقة ميكانيكية أو وقود للحرق لإنتاج الطاقة الحرارية في الأفران.

1.7 الغازات

كما هو معروف تنقسم الغازات أو كما تسمى بالغازات الهيدروكربونية على غازات طبيعية وغازات صناعية.

وتنقسم الغازات الطبيعية تبعا لطبيعة الحقل المنتج وطريقة الاستخراج إلى:

• غازات طبيعية أساسا وهي غازات مستخرجة من حقول الغاز التي لا تحتوي على البترول وتشمل بشكل رئيس على الميثان كالغاز الطبيعي وتتكون طبيعيا في الترسبات الموجودة في باطن الأرض؛

• غازات قابلة للتكاثف وهي غازات مستخرجة من حقول الغاز، مشبعة بالهيدروكربونات البترولية السائلة في ظروف الطبقة الموجودة فيها. وعند خروج هذا الغاز إلى سطح الأرض تنفصل الكتلة الأساسية للغاز عن الطور السائل على شكل مكثف.

• غازات مصاحبة للبترول وهي غازات طبيعية مصاحبة للتراكمات النفطية مستخرجة مع البترول، وقد تكون ذائبة في النفط تحت ضغط ودرجة حرارة المكمن.

أما الغازات الصناعية وهي الغازات الناتجة أثناء عمليات تكرير ومعالجة البترول والمنتجات البترولية. وقد تتألف بالإضافة إلى الهيدروكربونات الأساسية (ميثان، إيثان، بروبان، بيوتان) من كميات متفاوتة من الهيدروجين الطليق وربما كبريتيد الهيدروجين H_2S بكميات قليلة، وتسمى أيضا بغازات المصافي أو الناتجة أثناء معالجة البترول في الحقول ذاتها. وتشمل على :

• غازات البترول المسيلة Liquefied petroleum gases (LPG) أو غازات المصافي المسيلة Liquefied refinery gases (LRG) كما يسمونها في الولايات المتحدة الأمريكية. وتتشكل أساسا من مزيج من الهيدروكربونات المشتملة على ثلاث ذرات كربون C_3 وأربع ذرات كربون C_4.

• غازات التكسير وهي غازات ناتجة من مواد هيدروكربونية سائلة أو غازية عن طريق التحول الحراري أو التحول الحراري الحفزي.

أما ما يهمنا هنا فهي الغازات المستعملة كمنتجات طاقوية كما جاء في العنوان.

هذه الفئة المكونة أساسا من الهيدروكربونات الغازية المشتملة على ذرات كربون من واحدة C_1 إلى أربع ذرات كربون C_4 وهي الميثان والايثان والبروبان والبيوتان.

غاز الميثان والإيثان، يستخدمان كوقود لأغراض طاقوية لتسخين الأفران في وحدات التصفية المختلفة أو في وحدات البيوتان البتروكيمياء لذا يطلق عليهما بوقود الغاز Fuel gas.

غاز البروبان وغاز البيوتان يعرفان بغاز البروبان التجـاري وغاز البيوتان التجاري. وتكون هذه المواد في حالة غازية تحت ظروف من الحرارة والضغط الطبيعيين وفي حالة سائلة عندما يكونان تحت ضغط مرتفع أوحرارة منخفضة.

غاز البروبان التجاري C_3 فهو خليط يتكون أساسا من % 90 من البروبان والبروبيلين، وأقل من % 5 من الإيثان والباقي من البوتانات والبوتينات. بالإضافة إلى استعمالاته كوقود للتلحيم، يستعمل أيضا كسائل للتبريد (نظام التبريد الثرمودناميكي) (Thermodynamic Refrigeration Cycle) إذ درجة غليانه عند الضغط الجوي الاعتيادي 41.7°C - .

ويجرى تسيـل غاز البروبان التجـاري عند درجـات الحرارة الاعتيـادية باستعمـال الضغط حـوالي 8.5 – 9.0 atm.

ويكون ضغط بخار البروبان بطريقة "ريد" عند 50 °C أي $RVP_{C_4}^{50}$ يتراوح بين 11.5 – 19.3 bar وعند درجة حرارة 37.8 °C يكون ضغط بخاره في المجال 8.3 – 14.4 bar.

أما البيوتان التجاري فهو مزيج يشمل أساسا على البيوتانات والبيوتينات وبنسبة ضعيفة أقل من % 19 حجما من البروبان والبروبين وكذلك البنتان لا يزيد كمياته على % 2 حجما وربما بعض مشتقاته غير المشبعة. يستعمل غاز البيوتان التجاري عادة في البيوت للتدفئة وبشكل واسع للطبخ.

ويمكن تسبيل البيوتان عند درجات الحرارة الاعتيادية باستعمال الضغط حوالي 2.1 atm. ضغط البخار بطريقة "ريد" للبيوتان عند 50 °C أي $RVP_{C_4}^{50}$ يساوي 6.9 bar.

كل هذه الغازات يتم تجهيزها تحت ضغط الاختبار 15 bar في قناني ذات سعة تصل إلى 13 kg بالنسبة للبيوتان التجاري و 35 kg بالنسبة للبروبان التجاري، وعند درجة الحرارة المحيطة.

أما غاز البترول المسال LPG (Liquefied Petroleum Gas) فهو مزيج من البروبان التجاري والبيوتان التجاري. تحدد نسبهما حسب موسم السنة ومجالات الاستعمال. ويباع تحت اسم بوبرو Bupro. ويستعمل حاليا و بكثرة كوقود للسيارات نظرا لسعره المنخفض وعدم تلوثه للبيئة.

وتعتبر مواصفات الغازات المسالة جد قاسية بحيث يحدد محتوى القطفات الأكثر تطايراً وكذلك الأكثر وزناً وذلك لما تحمله هذه الغازات من أخطار إذا لم يحسن استعمالها.

الجدول 1.7 يلخص المواصفات الخاصة بالضغط البخاري الأعلى لكل من البروبان التجاري والبوتان التجاري وغاز البترول المسال–وقود سيارات.

وقد حددت درجة الحرارة عند قياس ضغط البخار بـ 50 °C إذ تعتبر أعلى درجة حرارة التي يمكن عندها عرض قارورة غاز للشمس.

كذلك يعتبر تحديد العناصر الثقيلة في الغازات المسالة من المواصفات المهمة. ويتم هذا التحديد عن طريق تجربة تسمى اختبار التبخر. وهو عبارة عن تبخر الغاز المُسال في أنبوبة اختبار مفتوحة مع تسجيل انخفاض درجة الحرارة. وحدد الحد الأعلى لمتبقي التبخر للبيوتان التجاري عند درجة الحرارة 1 °C بأقل من % 5 من المتبقي السائل. أما في البروبان التجاري فإن المتبقي لا يمكن أن يتجاوز % 2 ، لذا فإن اختبار التبخر يسمح باستخدام الغاز المسال كلية بدون أي متبقي.

الجدول 1.7 المواصفات الخاصة بالضغط البخاري لكل من البروبان التجاري والبوتان التجاري

نوع الغاز	الضغط البخاري عند 37.8 °C (bar)	الضغط البخاري عند 50 °C (bar)
البروبان التجاري	14.4	19.3
البيوتان التجاري	-	6.9
غاز البترول المُسال- وقود سيارات	-	11.5

أما الكتلة الحجمية فإن المواصفات تحدد لها الحد الأدنى كما هو مبين في الجدول 2.7.

الجدول 2.7 الكتلة الحجمية لكل من البروبان التجاري والبيوتان التجاري

نوع الغاز	الكتلة الحجمية عند 15 °C (kg/l)	الكتلة الحجمية عند 50 °C (kg/l)
البروبان التجاري	≥ 0.520	≤ 0.443
البيوتان التجاري	≤ 0.559	≤ 0.513

هذه المواصفات، الهدف منها هو ضمان وجود طبقة غازية أو ما يسمى بالفضاء الغازي في القناني المملوءة بحيث أن هذه الأخيرة لا يمكن تعبئتها بالكامل. وبالفعل فإن الحجم الأقصى للتخزين من غاز البترول المسال والذي تشغله كتلة معينة يحدد بالكتلة الحجمية الصغرى عند 50 °C. لذلك فإن المواصفات توصي بأن يكون حجم الغاز المسال للتخزين أقل بـ 3 % من الحجم العادي الذي يمكن للقارورة أن تخزنه، وذلك للسماح للطور السائل بالتمدد الحر بحيث يبقى الضغط الموجود في القارورة، وفي كل الأحوال هو الضغط البخاري للمادة المخزونة. ويسمى هذا الحجم 3 % غير المشغول سماء غازي والذي لا يمكن للقارورة أن تكون معبأة بالمادة السائلة.

أما تحديد كمية الماء في الغاز المسال فيعتبر من أهم المواصفات وخاصة للبروبان التجاري، بحيث عندما يتمدد هذا الأخير بفعل التبخر فإن درجة حرارته تنخفض بسرعة، وفي حالة وجود قطرات من الماء عالقة في الغاز فإن هذه الأخيرة تتحول إلى ثلج مما يؤدي إلى انسداد الأنابيب والصمامات لذا يجب أن يكون الغاز المسال خاليا تماما من الماء. ويلخص الجدول 2.7 بعض خصائص البروبان التجاري والبيوتان التجاري.

والغاز المسال بصفة عامة، مادة شفافة عديمة اللون والرائحة خالية من الماء ومن مركبات الكبريت. ونظراً لخلو الغاز من أي رائحة وبالتالي لا يمكن الكشف عن تسرب محتمل من الأجهزة والأنابيب المستعملة، فإنه يضاف إليه قليل من مركبات الكبريتيد العضوية (المركبتنات) لإعطاء رائحة قوية مميزة بحيث تسمح بالكشف عن التسرب.

ويستخدم البروبان التجاري بكثرة كوقود في الصناعة نظرا لوجوده تحت ضغط عال، بينما يعتبر البيوتان أكثر ملاءمة للأغراض المنزلية لانخفاض الضغط اللازم لإسالته مما يقلل من أخطار استخدامه.

الجدول 3.7 الخواص الفيزيائية لكل من البروبان التجاري والبيوتان التجاري

الخصائص		البروبان	البيوتان
الكتلة الحجمية في الحالة السائلة عند 15.5°C	(kg/l)	≤ 0.520	≥ 0.559
الكتلة الحجمية في الحالة السائلة عند 50°C	(kg/l)	≤ 0.443	≤ 0.513
الوزن النوعي بالنسبة للهواء (هواء = 1)		1.58	2.05
درجة الغليان عند الضغط الجوي الاعتيادي	(°C)	41.7 -	6-
ضغط البخار بطريقة "ريد" عند 37.8°C	(bar)	14.4	
ضغط البخار بطريقة "ريد" عند 50°C	(bar)	19.3	6.9
نقطة التجمد	(°C)	189.9 -	135 -
درجة الحرارة الحرجة	(°C)	96.7	151.9
الضغط الحرج	(atm)	42	37.5
حرارة التبخر (عند درجة الغليان)	(cal/kg	102.8	91.7
القيمة الحرارية العليا	(kcal/kg)	11945	11778
القيمة الحرارية الدنيا	(kcal/kg)	11000	10900
الحد الأقصى للاشتعال	(% غاز في خليط هواء – غاز)	10	8.7
الحد الأدنى للاشتعال	(% غاز في خليط هواء – غاز)	2.2	1.9
الهواء النظري لاحتراق $1m^3$ غاز	(m^3)	23.8	30.4
درجة الاشتعال في الهواء	(°C)	535	525
درجة حرارة اللهب (أقصى حد)	(°C)	1975	1965
متبقي التبخر في 100 ml		0.05	0.05

2.7 الوقود بكل أنواعه

ويدخل ضمن هذه الفئة الأنواع التالية من الوقود :

1.2.7 • وقود للمحركات ذات الاحتراق الداخلي (الغازولين أو بنزين السيارات).

2.2.7 • بنزين الطائرات

3.2.7 • البدائل لوقود البنزين العادي

4.2.7 • وقود للمحركات النفاثة (الوقود النفاث أو الكيروسين النفاث).

5.2.7 • وقود للمحركات ذات الاشتعال الانضغاطي (وقود الديزل أو غازأويل).

6.2.7 • وقود للمحركات ذات الاحتراق الداخلي والسرعة البطيئة كمحركات الديزل البحرية أو المستخدم في منشآت مختلفة للتسخين كأفران التسخين والمراجل والغلايات، ويقصد بها زيوت الوقود أو الفيول أويل Fuels Oils.

1.2.7 الغازولين أو (بنزين) محركات السيارات Motor Spirit or Motor Gasoline

تحضر أنواع وقود البنزين التجارية عادة عن طريق مزج اثنين أو أكثر من مركبات يطلق عليها بالمركبات الأساسية أو الأولية للبنزين والتي تتمتع بعدد أوكتاني متباين وبنية كيميائية مختلفة. وهي عبارة عن قطفات سائلة تتكون من مركبات C_4 إلى C_{10}، مجال غليانها من 30 °C إلى 200 °C وتمثل أنواع البنزين التالية :

بنزين خفيف المستقطر المباشر	Straigh run gasoline
بنزين الإصلاح الوساطي	Catalytic reforming gasoline
بنزين التكسير الوساطي	Catalytic cracking gasoline
بنزين ناتج عن عمليات التفحم	Coking gasoline
بنزين ناتج عن عمليات تخفيض اللزوجة	Viscosité breaking gasoline
بنزين الألكلة	Alkylation gasoline
بنزين الأزمرة	Isomerisation gasoline
بنزين البلمرة	Polymerisation gasoline

وعلاوة على هذه الأنواع الأساسية للبنزين، يضاف إليها بعض الإضافات كالسائل الأثيلي (الإضافة لمقاومة الخبط) الذي يرفع العدد الأوكتاني للبنزين وكذلك بعض المواد المانعة للأكسدة لمنع تشكيل الأصماغ والمواد المضادة للتآكل وغيرها، وسنتطرق إليها فيما بعد بالتفصيل.

يوجد في السوق حاليا ثلاثة أنواع من البنزين التجاري : البنزين العادي والبنزين الممتاز والبنزين بدون رصاص.

وكل واحد من هذه الأنواع يتمتع بعدد أوكتاني مختلف عن الآخر، بحيث للبنزين الممتاز عدد أوكتاني أكبر من البنزين العادي مما يجعل الأول أحسن جودة وأفضل نوعية.

1.1.2.7 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لوقود بنزين السيارات

مما لا شك فيه أن سياقة السيارة والتمتع بها والحصول على أداء أمثل وكذلك الوثوقية بها أي إمكانية تشغيلها في كل الظروف المناخية ثم طول عمرها تعتمد كلها أساساً على تكنولوجية المحرك وبنيته، ولكن كذلك على ما يتمتع به البنزين من خصائص ومعايير الجودة للسير بهذه السيارة في أحسن الظروف، وهو ما يهمنا في دراستنا هذه. وعلاوة على العدد الأوكتاني الذي يمتاز به البنزين التجاري فإن لهذا الأخير خواص رئيسة فيزيائية وكيماوية يجب أن يتحلى بها وفقا للمواصفات المحلية أو الدولية، حتى يصبح مردود البنزين جيدا أثناء عملية تشغيل المحرك. ثم هناك خصائص لا تقل أهمية عن سابقاتها تتعلق بمشاكل التخزين والتوزيع، إلخ...سنتطرق إليها بالتفصيل في حينها.

فالخصائص الفيزيائية لها تأثير مباشر على تغذية المحرك بالوقود والإحتراق وخاصة عند استخدام المحرك في الظروف الصعبة؛ كبدء تشغيل المحرك و عمله في جو مناخي بارد أو جو مناخي حار. ومن الخصائص المهمة والتي لها علاقة مباشرة مع ما ذكر هي الكتلة الحجمية أو الكثافة، التطاير ممثلا في منحنى التقطير والضغط البخاري. هناك أيضا خصائص أخرى كاللزوجة وحرارة التبخر يمكن أن تتدخل في هذا المجال ولكن بصفة أقل.

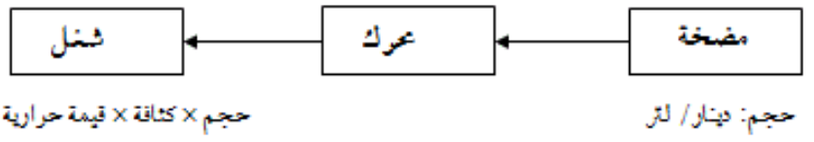
أما الخصائص الكيميائية فهي مرتبطة أساسا بالأرقام الأكتانية التي تسمح بالحصول على مردود أحسن للمحرك دون حدوث اشتعال غير طبيعي، وبالتالي تحديد مختلف أصناف وقود البنزين من عادي إلى ممتاز، وهذا لايتم إلا بمعرفة البنية الكيميائية للبنزين. ويمكن أن نقول وباختصار أن كل الأنشطة والتطورات حول الإجراءات والطرائق وتشكيل وقود البنزين التي تقوم بها مصافي التكرير منذ عشرات السينين كله تدور في فلك معيار العدد الأوكتاني.

أ- الخصائص الفيزيائية لوقود البنزين

1- الكثافة [1]

لا يمكن اعتبار الكثافة وحدها كمعيار لجودة البنزين. فهي تعتمد أساسا على منشأ البنزين وإجراءات إنتاجه، غير أنها تؤثر تأثيرا مباشرا في العمل الجيد للمحرك إذ تتحكم في الاستهلاك النوعي للبنزين. وفي الواقع فإن أي مكربن (مفحم) Carburator لأي سيارة يتكون من حوض للبنزين حيث يكون وصول البنزين إلى هذا الحوض منتظما بإبرة موضوعة على عوامة، كذلك توجد علاقة طردية بين قطر المنفث أو الفواهة Nozzle وكثافة البنزين المستهلك. وانطلاقا من هذا فإن مستوى البنزين مرتبط ارتباطا كليا بالكثافة، فإذا كانت كثافة البنزين ضعيفة فإن مستوى البنزين يعلو في الحوض وينتج عن ذلك تدفق البنزين بكثرة أي استهلاك أكثر وبالتالي احتراق سيئ وقدرة ضعيفة للمحرك. كذلك إذا كانت قيمة الكثافة مرتفعة جدا فإن الاستهلاك يكون ضعيفا وهذا ينجر عنه بطبيعة الحال ضعف في المزيج الشعول وبالتالي ضعف في قدرة المحرك، ولذلك تعاير العائمة Float عادة في المكربن لمجال واسع نسبياً تكون الكثافة في حدود ($0.725 < d < 0.770$) مما يتناسب والحد الأقصى للمواصفات المفروضة على البنزين في مجال الكثافة.

ومن ناحية أخرى فإنه وكما هو معروف يشترى البنزين من المحطة بالحجم (أي باللتر) كما هو موضح في الشكل 1.7 (35). وما يهم مستعمل السيارة في هذا الصدد هو القيمة الحرارية لوحدة الحجم، إذ يحول هذا الحجم إلى عمل.



الشكل 1.7 مسار عمل المحرك بالنسبة لمستعمل السيارة

وبحجم مساو، العمل المحول يكون أكبر بكثير كلما كانت الكثافة عالية أما القيمة الحرارية فإنها تبقى بشكل ملموس ثابتة لكل أنواع البنزين. إذن مستعمل السيارة يفضل استخدام البزين الأكثر كثافة الذي يتوافق مع المواصفات لأنه يعطيه أحسن القيمة الحرارية الدنيا حجما من جهة وأقل استهلاكا باللتر في 100 كيلومتر من جهة أخرى. وفي هذه الحالة إذا كان زيادة في الكثافة بنسبة 1 %، فإنه ينجر عنه نقص في الإستهلاك بـ 1 %. لذا فإن استعمال البنزين ذي الكثافة العالية (0.750 بدل 0.710) ينتج عنه نقص في الاستهلاك يصل إلى 6.3 % حسب نوعية السيارة وفصول السنة وأيضا زيادة في مجال العمل، وما قيل بالنسبة للسيارة يمكن أن ينطبق على الطائرة.

ومن جهة أخرى هناك تأثير مباشر من طرف الكثافة على نوعية الخليط بنزين- هواء. فإذا كان البنزين ذا كثافة عالية فإنه ينجر عنه خليط فقير مع توقعات حدوث عدم استقرار للمحرك أثناء التثغيل، أما إذا كان البنزين خفيفا فإنه ينجر عنه خليط أكثر غناءا. وبالتالي خلق تلوث هام عن طريق مواد غير محروقة. غير أن هذه المشاكل بدأت تزول أو على الأقل تنخفض بفعل وضع في علبة العادم ما يسمى بمحولات الأكسدة (39).

2- التطاير

[1] يقصد بالكثافة الوزن النوعي أو مايعرف حالياً الكتلة الحجمية.

يلعب **التطاير** في البنزين دورا جوهريا في أداء وعمل المحرك وسلامته. ولا يتحقق هذا إلا عن طريق توزيع منتظم لتبخر قطفات الوقود بين مختلف الأسطوانات بحيث يجب أن يتم احتراق البنزين في المحرك في فترة زمنية جد قليلة تقدر بحوالي 0.002 sec - 0.004. ولا يتم الاحتراق الكامل إلا إذا كان الوقود متبخرا تماما وممزوجا بالهواء بنسب معينة.

فوجود القطفات الخفيفة ضروري لسهولة بدء تشغيل المحرك وخاصة عند انخفاض درجات حرارة الجو. وفي نفس الوقت تساعد على بلوغ سرعة المحرك إلى مرحلة درجة الحرارة الضرورية لوصول المحرك إلى السرعة المطلوبة حتى يعمل بشكل جيد. غير أن هذه القطفات الخفيفة الزائدة فوق المحدد لها قد تساعد على انسداد بخاري للأنابيب المغذية للمكربن. كما أن وجود القطفات الثقيلة في البنزين الزائدة عن المواصفات المطلوبة قد يؤدي جراء عدم احتراق بقايا بعض المركبات القليلة التطاير الموجودة على جدران الأسطوانة بصورة تامة إلى حدوث ظاهرة تخفيف زيت التزييت مما ينجر عنه ترك الترسبات في المحرك وأخيراً تلف قميص أو بطانة الأسطوانات الشكل 1.7.

يعبر عن التطاير لوقود البنزين بمنحنى التقطير القياسي والضغط البخاري وأحيانا بالعلاقة V/L أي نسبة بخار/ سائل.

1.2- منحنى التقطير القياسي ASTM Distillation Curve

ويعتبر منحنى التقطير القياسي المؤشر الأساسي في معرفة مركبات البنزين والمرآة الحقيقية لتوزيع كميات المركبات المنخفضة والمتوسطة والمرتفعة الموجودة في البنزين. ويتم معرفة التركيب التفاصلي من خلال رسم منحنى تقطير البنزين كما سبق ذكره في الباب السادس الشكل 1.6. وباختصارمنحنى التقطير القياسي يكون نتيجة اختبار التقطير الفجائي (القياسي) لعينة تتكون من $100\ cm^3$ يجرى تقطيرها في المختبر حسب الطرق القياسية المعروفة ASTM D 86 و ISO 3405 حيث تسجل درجات حرارة بداية الغليان ونهايته وكذلك درجات حرارة النقاط النسب المقطرة (% 5، % 10، % 20 ، ...،% 90 ، % 95...) بحيث يتم تحديد:

• بداية درجة حرارة الغليان (IP) وهي درجة الحرارة المسجلة عند ظهور أول قطرة من المستقطر.

• درجة حرارة تبخر % 10 من البنزين تكون في مجال غليان من °C 50 إلى °C 70 وهو الحد الأعلى. وهو المجال الذي يعين مدى توفر القطفات الخفيفة في الوقود بحيث يعتبر وجودها بكمية يؤدي إلى تحسين عملية بدء تشغيل المحرك وخاصة في ظروف طقس بارد.

• درجة تبخر % 50 وقد حددت في مجال لا يزيد عن °C 140 ، وهذا لضمان قابلية التطاير للمقتطع الوسطى المكون للوقود وذلك من أجل الحصول على سرعة تسخين المحرك وبلوغ السرعة المطلوبة من جهة، ومن جهة أخرى جني أكبر قدر ممكن من قوة المحرك عند تحوله من نظام إلى آخر.

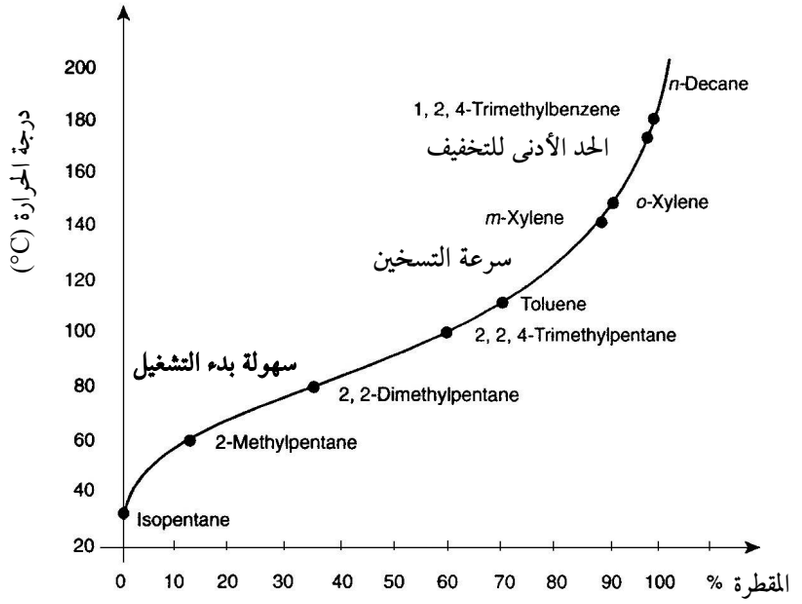
• تحديد درجة تبخر % 95 عند °C 195.

• وأخيراً تعيين درجة نهاية الغليان أو حوالي % 98 بـ °C 205 كحد أقصى.

بالإضافة إلى تحديد مواد متبقية لا تزيد عن % 3 أي التبخر الكامل تقريبا للوقود بما في ذلك الجزء الثقيل منه وهذا لضمان عدم حدوث ظاهرة تخفيف زيت التزييت .

الشكل 2.7 (39) يبين مثالا واضحا لمنحنى التقطير لقطفة بنزين مع الإشارة إلى درجات الحرارة لبعض المركبات

النموذجية، حيث نرى أن نقطة بداية الغليان تقترب من 35 °C، ونقطة نهاية الغليان حوالي 180 °C، ونقطة 50 % المقطرة أقل من 100 °C.



الشكل 2.7 منحنى التقطير لبنزين مع درجات الغليان لبعض المركبات النموذجية.

إذا كان وجود القطفات الثقيلة في البنزين ذا أهمية كبيرة بالنظر إلى القيمة الحرارية له فإن ضعف تبخرها وصعوبة احتراقها يؤديان بالعكس إلى تخلخل بارز في توزيع القطفات كما ونوعا بين الأسطوانات وإلى استهلاك مفرط في البنزين علاوة على تخفيف زيت التزييت كما ذكر سالفا حيث تمتزج بقايا هذه المركبات الثقيلة التي لم يكتمل احتراقها كليا مع زيت التزييت مما يخفض لزوجة هذا الأخير ويقلل من فعاليته وبذلك يصبح الاحتراق غير كامل ويتسبب في ترك ترسبات كربونية على الأسطوانة وعلى مولد الشرارة والقلنسوة، وقد يصل الأمر إلى تلف بطانة الأسطوانة ووقف عمل المحرك بالكامل.

هذا ويمكن أن نقول أن منحنى التقطير القياسيي مؤشر هام جدا بالنسبة لرجل المصفى، إذ من خلاله يمكن معرفة حسن سير وحدة التكرير بالإضافة إلى تقويم درجة التجزئة.

2.2- الضغط البخاري بطريقة "ريد" Reid vapor pressure

كما سبق ذكره فإن الضغط البخاري لمخلوط متعدد المركبات عند درجة حرارة معينة هو ذلك الضغط الذي يستقر عنده توازن سائل- بخار. وكلما كان السائل أكثر تطايراً كلما كان ضغطه البخاري قوياً. يلعب مقياس ضغط البخار بطريقة "ريد" نفس الدور تقريبا الذي يلعبه التقطير القياسيي ASTM. فإذا كانت مواصفات هذا الأخير تفرض وجود كمية من القطفات الخفيفة القابلة للتطاير كحد أدنى بالنسبة لـ % 10 المقطر من البنزين، فإن مقياس ضغط البخار لريد يقيس الحد الأقصى الذي لا يمكن تجاوزه بحيث يكون هذا الضغط في فصل الشتاء أكثر مما هو في فصل الصيف، وذلك لتسهيل بدء تشغيل المحرك وانطلاقه عند انخفاض درجة حرارة الجو. إلا أن ارتفاع نسبة القطفات الخفيفة في البنزين وبالتالي ارتفاع في ضغط البخار يؤدي حتما إلى خلق نوعين من العقبات :

الأولى ما يسمى بـ "الموقيات البخارية" أي تراكم غازات (Vapor lock) قد تتسبب في انغلاق الأنابيب المغذية. ويحدث ذلك صيفا وخاصة عند صعود السيارات في المرتفعات، ويرجع ذلك إلى نقص في تغذية المحرك بالبنزين السائل نتيجة تكون

هذه "الموقيات البخارية" للوقود المتبخر في الأنبوب الساخن وبذلك يصبح تدفق الوقود صعبا مما يخل في توازن سير المحرك ويدخل الغاز بدل السائل.

أما العقبة الثانية فهي تحدث عادة في جو رطب ومبلل أي في فصل الشتاء، وتتمثل في تشكيل الجليد حول الأجزاء المكونة للمكربن Carburator كالمنفث Nozzle وصمام فراشي Butterfly valve مما يؤدي بذلك إلى صعوبة تكوين المزيج الشعول (وقود – هواء) وبالتالي إلى صعوبة انطلاق المحرك مما ينتج عنه توقفات مفاجئة ومتكررة، وبالتالي إلى اضطراب عمل المحرك وصعوبة انطلاقه نتيجة تشكل فقاعات بخارية.

أما انخفاض ضغط البخار عن هذا المعين فهو يؤدي إلى صعوبة انطلاق عمل المحرك وذلك للنقص في القطفات الخفيفة كما أسلفنا سابقا.

لذلك حدد ضغط البخار بطريقة "ريد" بـ $800\ g/cm^2$ شتاء مقابل $650\ g/cm^2$ صيفا. هذا ويتم تحديد ضغط البخار للبنزين في المصافي عادة أثناء عملية تثبيت البنزين Gasoline stabilization process، وذلك بطرد المركبات الغازية منه C_1، C_2، C_3 بطريقة التقطير تحت الضغط، أما C_4 الذي يتميز في نفس الوقت بعدد أوكتاني مرتفع فإنه يجب مراقبته بعناية كبيرة إما بعملية ما يسمى إجراء تثبيت البنزين أي نزع البوتان الزائد من البنزين أو العكس بضخ كمية من مركب C_4 عند الحاجة. (أنظر إضافة البوتان في الباب الثالث) . أضف إلى هذا أن ارتفاع ضغط البخار قد يؤدي من جهة أخرى إلى زيادة في ضياع البنزين نتيجة التبخر أثناء عملية التوزيع وعند التخزين الذي هو أحد المصادر الأساسية لتلوث البيئة (15).

وكما ورد سالفا فإن الضغط البخاري بطريقة "ريد" (RVP) لا يمثل القيمة الحقيقية للضغط البخاري الحقيقي للبنزين حيث تشارك في هذه القيمة غازات ذائبة. الشكل 4.3 يسمح بالحصول على الضغط البخاري الحقيقي (TVP) لأي وقود ولمختلف درجات الحرارة شرط معرفة (RVP) والجزء الأولي من منحنى التقطير القياسي ASTM.

للعلم توجد طريقة جديدة تم إنشاؤها مؤخرا تسمى طريقة "غرابنير" Grabner methode إلا أنها لم تلق بعد رواجا واسعا. وتحمل الرقم ASTM D 5191 و NF M 07-079 و تعمل بطريقة آلية أي أوتوماتكيا. ولا تحتاج إلى حمام مائي تتطلب عينة بحجم $1\ cm^3$ بدل $150\ cm^3$ لـRVP. ويجري اختبارها لدرجات حرارة مختلفة.

ومهما كانت الطرق المستعملة لتحديد الضغط البخاري سواء بطريقة "ريد" أو "غرابنير" ، فإن أخذ العينة يجب أن يؤخذ وفق المقياس (ISO 3170) حتى نتحاشى فقد المركبات الخفيفة عن طريق التبخر.

3.2- نسبة البخار إلى السائل V/L

نسبة البخار إلى السائل V/L تعتبر كذلك من المعايير الخاصة بقابلية التطاير غير أنها لم تعرف رواجا في العالم عدا الولايات المتحدة الأمريكية واليابان حيث أصبحت موضوع اختبار قياسي (ASTM D 2533). تمثل نسبة البخار إلى السائل V/L عند درجة حرارة معينة وضغط معين لحجم البخار المكون من وحدة حجم السائل مأخوذ مبدئياً عند درجة الحرارة 0 °C. وفي هذه الحالة يعبر تطاير الوقود بمستويات درجات الحرارة التي من خلالها تكون نسبة البخار إلى السائل V/L تساوي بعض القيم الخاصة مثلا : V/L = 12، V/L = 20، V/L = 36 .

توجد صيغ ترابطية Correlations تجمع بين درجات الحرارة المتناسبة مع نسبة التبخر وخصائص التطاير السالف الذكر

(ضغط البخار "ريد"، منحنى التقطير ASTM) والتي من خلالها نجد تقريبا القيم المذكورة سابقا (39).

وتكتب العلاقات الترابطية لهذه القيم كالتالي:

$$T_{(V/L)\,12} = 88.5 - 0.19\,E70 - 42.5\,RVP$$

$$T_{(V/L)20} = 90.6 - 0.25\,E70 - 39.2\,RVP$$

$$T_{(V/L)36} = 94.7 - 0.36\,E70 - 32.6\,RVP$$

حيث: $T_{(V/L)x}$ - تشير درجة الحرارة (°C) والتي من خلالها V/L = x؛

E70 – النسبة المؤوية للتقطير عند 70 °C ؛

RVP– الضغط البخاري بطريقة "ريد" بالـ bar.

4.2- دليل تطاير الوقود Fuel Volatility Index (FVI)

مقدار يعبر به عن الدور الذي يلعبه الوقود في المحرك في حالته الساخنة. ويمثل العلاقة بين الضغط البخاري "ريد" RVP بالـ mbar و النسبة المؤوية حجما E70 عند 70 °C حسب الصيغة التالية:

$$FVI = RVP + 7\,E70$$

وحسب اختبارات أجريت على بعض السيارات ووفق التعريف المذكور تبين أن هذا الدليل يعبر بصفة مرضية عن الدور الذي يلعبه وقود البنزين في سلوك المحرك عندما يكون هذا الأخير ساخنا (51).

وتشترط المواصفات أن تكون قيمته في حدود 900 ، 1000 و 1150 حسب فصول السنة صيفاً، ربيعاً، خريفاً وشتاءً على التوالي. صانعوا السيارات يتشددون أكثر بحيث يشترطون أن FVI لا يتعدى 850 في فصل الصيف.

ب- الخصائص الكيميائية لوقود البنزين (17)

أ/ – العدد الأوكتاني أو درجة منع الخبط Antiknock value or rating

إذا كانت قابلية التطاير للبنزين من الخواص المهمة التي يهتم بها كثيرا مستعملو السيارات بحيث تضمن اشتعالا منتظما وبالتالي جودة عمل المحرك وسلامته، فإن العدد الأوكتاني للبنزين لا يقل أهمية بل يعتبر الأهم بالنسبة لصانعي السيارات. فهو الذي يحدد مردود المحرك وبالتالي أدائه الجيد كما سبق ذكره. وإذا كنا نشاهد حاليا تطورات مثيرة في صناعة محرك السيارات فهذه مرتبطة ارتباطا وثيقا بهذا العدد والمعروف أيضا بالدليل الأوكتاني. وكما سبق ذكره فإن مردود المحرك R يزداد بازدياد نسبة الإنضغاط ε. إلى أنه في حالة تجاوز هذه النسبة قيمة معينة يلاحظ نقص في المردود. وتختلف هذه القيمة حسب منشأ البنزين وتطايره. ومن الواضح أن الاتجاه الطبيعي لصانعي محركات السيارات ومنذ سنوات عديدة هو في رفع هذه النسبة مع ضبط وتعديل بارامترات المحرك، مثل تقدم الشرارة، مما يؤدي إلى تجنب الخبط في كل مناطق الاحتراق والزيادة في مردود المحرك وقوته.

وإذا كانت قوة المحرك تكمن في الاحتفاظ بها عن طريق التطور التكنولوجي (سعة الأسطوانة أو السعة الشوطية أو الحجم المكتسح، نسبة نقل الحركة) ، فإن المردود يبقى دائما تابعا للعدد الأوكتاني.

فعلى سبيل المثال إذا كان الفارق في العدد الأوكتاني (RON أو MON) بين بنزين عادي وبنزين ممتاز بستة نقاط معنى

هذا أنه يسمح بزيادة نقطة واحدة في نسبة الانضغاط مثلا المرور من 9 إلى 10، وهذا ما يجعل مردود المحرك يزيد بحوالي % 6 بحساب بسيط نحصل على كل نقطة تزداد في العدد الأوكتاني ربح في المردود بـ % 1. هذا التوضيح يؤدي بنا إلى مفهوم يقترب مما سبق ذكره وهو ما يسمى ببارامتر كفاية المركبة Car Efficiency Parameter (CEP) هو يدل على أن نسبة الانضغاط المتوافقة مع البنزين المستعمل في محرك ما، تمثل التغيير المحدث في الاستهلاك وزنا ويكون هذا بطبيعة الحال نتيجة تغيير نقطة واحدة في العدد الأوكتاني؛ وعلى هذا فـ CEP في المثال السابق يساوي واحد. والحقيقة أن هذه القيمة هي بالذات التي يعمل عليها صانعوا السيارات في تقديراتهم التقنية- الاقتصادية. والآن إذا افترضنا أن صانعي السيارات قاموا بالتغيير في المحرك ولكن هذه المرة ليس بالتصرف في نسبة الانضغاط وإنما في تقدم الشرارة فإن التحليلات السابقة تبقى مقبولة من حيث النوع، ولكن تؤدي إلى CEP ضعيف جدا ويكون بين (1 – 0.5). وانطلاقا من هذا فإن رفع العدد الأوكتاني للوقود يمثل دائما عامل تحسين للمردود، وبالتالي انخفاض جيد للاستهلاك في الوقود. هذه الحقيقة جعلت رجال التكرير يبحثون عن أحسن الإجراءات الممكن استعمالها في عمليات التكرير للحصول على وقود ذي عدد أوكتاني مرتفع (39).

إذن فالعدد الأوكتاني هو مقدار يميز نوعية الاحتراق للبنزين ومدى مقاومة هذا الأخير للخبط والظروف المثلى

لاستخدامه. أي بنزين يجب أن يحترق بشكل منسجم ودون خبط. هذا الخبط الذي يتوقف أساسا على الطبيعة الكيماوية للبنزين. فالهيدروكربونات البرافينية العادية تتميز بخبط قوي وتكون البيروكسيدات بسهولة، الهيدروكربونات البرافينية المتفرعة والهيدروكربونات الآروماتية شديدة المقاومة للخبط ولا تكون البيروكسيدات إلا عند درجات انضغاط عالية.

لذلك فالبنزين المثالي يجب أن يحتوي على الإيزوبرافينات والأوليفينات في قطفاته الخفيفة، الهيدروكربونات الآروماتية في الجزء الثقيل منه، أما النافثينات فتشغل الجزء الوسطي.

ب/ – دور الإضافات (ألكيلات الرصاص) في تحسين العدد الأوكتاني تاريخيا

موضوع الإضافات وخاصة ألكيلات الرصاص أثار اهتمام الباحثين في بداية الأمر حول دورها في رفع العدد الأوكتاني وبالتالي تحسين جودة وقود البنزين. أما في الوقت الحالي فقد أصبح مصدر قلق وخوف بسبب السموم التي ينفثها في الجو عن طريق علبة العادم. ومع ذلك أعتقد أنه يجب دراسته في هذا المقام أولا للتاريخ وثانيا للدور الهام الذي قام به في القرن الماضي.

يوجد عدد لا بأس من المركبات العضوية المعدنية تم تجريبها لرفع العدد الأوكتاني أي لزيادة المناعة ضد الفرقعة، ومن هذه المواد التي شاع استعمالها بسرعة كإضافات لوقود البنزين هي:

رابع إثيل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$ أو Tetraethyl lead (TEL) سائل درجة حرارة غليانه 200 °C.

رابع مثيل الرصاص $Pb(CH_3)_4$ أو Tetramethyl lead (TME) سائل درجة حرارة غليانه 110 °C.

أو خليط الاثنين معا. وللاختصار يدعى كل واحد منهما بالسائل الإيثيلي Ethyl fluid نسبة إلى اسم الشركة التي تمتاز باحتكار هذه المادة. وقد كان أول من استعمل المركب الجديد $Pb(C_2H_5)_4$ هو سلاح الجو الأميركي.

لقد تم إدماج هذه المركبات في وقود السيارات في القرن الماضي وبالتحديد سنة 1920 حيث كان يمثل آنذاك الطريقة السهلة والاقتصادية للوصول إلى أعداد أوكتانية عالية. إلا أنه ومنذ ظهور اللوائح الخاصة بالمحافظة على البيئة بدأ استعمالها

ينقص في كثير من الدول بشكل مثير وذلك بدءا من سنة 1970. هذا التحرك من سنة لأخرى في إصدار اللوائح تلو اللوائح بقي مستمرا إلى أن وصل الأمر في بداية سنة 2000 إلى إلغاء استخدام مركبات الرصاص كلية في وقود البنزين.

ما يجدر التذكير به في هذا الصدد هو أن عملية البحث عن مواد إضافية تعمل على تخفيض الخبط في البنزين بدأت مع ثلاثة مهندسين من شركة جينرال موتورس General Motors وهم توماس بويد، توماس ميدغلي وتشارل كيتارينغ Thomas Boyd ,Thomas Midgley, Charles Kettering. وبعد أن قاموا بعدة تجارب حول استخدام اليود و الأنيلين ثم مركبات فلزية عضوية، لاحظوا في الأخير أن رابع إثيل الرصاص ذات الصيغة $Pb\ (C_2H_5)_4$ Tetraethyl lead (TEL) يتمتع بخواص جد معتبرة في خفض الخبط في المحرك. وبدءا من 1922 قامت القوات الجوية الأمريكية في استخدام هذا المركب المضاف. إلا أنه لوحظ في ذات الوقت وجود ترسبات على الصمامات والشمعات. ثم ظهرت من نفس العائلة مركبات كرابع مثيل الرصاص ذات الصيغة التالية $Pb\ (CH_3)_4$ Tetramethyl lead (TML) أو مزيج من هذين المركبين (TEL) و (TML) أو مركبات تضم مجموعات مثيل CH_3 و إثيل C_2H_5 : $Pb\ (C_2H_5)_2(CH_3)_2$، $Pb\ (C_2H_5)_3\ CH_3$، $Pb\ (C_2H_5)$ $(CH_3)_3$. الجدول 4.7 يبين بعض خصائص المقارنة بين المركبين TEL و TML.

غير أنه لوحظ في ذات الوقت عند إدخال هذه المركبات في البنزين وجود ترسبات بكمية لا بأس بها في غرف الاحتراق، المكابس، الصمامات، الشمعات وغيرها، وفي علب وأنابيب انفلات الغازات نتيجة تشكيل أكسيد الرصاص. ولمنع حدوث مثل هذه المشاكل يضاف إلى هذه المواد موانع أو مواد للسحب تسمى مواد الكسح أو التنقية "Scavengers" (39). وهي عبارة عن إيثان ثنائي البروم $(C_2H_4Br_2)$ وإيثان ثنائي الكلور $(C_2H_4Cl_2)$ التي تحول مشتقات الرصاص إلى بروميد وكلوريد الرصاص.

وتأتي عملية التنظيف أو الكسح عندما تتفكك أثناء الاحتراق ألكيلات الرصاص، فيتحد الرصاص مع أكسجين الهواء مشكلا أكسيد الرصاص (PbO). وحتى لا يزداد أكسيد الرصاص بمرور الزمن في غرفةالاحتراق تخلط ألكيلات الرصاص مع مواد الكسح وهي إيثان ثنائي البروم $(C_2H_4Br_2)$ وإيثان ثنائي الكلور $(C_2H_4Cl_2)$. هذه المواد تتفكك هي الأخرى بسهولة في غرفة الاحتراق إلى هالوجين البروم (Br_2) و هالوجين الكلور (Cl_2) أو أحماض كحمض البروم هيدريك (HBr) وحمض الكلورهيدريك (HCl)، والتي هي بدورها تتفاعل مع PbO لتؤدي في الأخير إلى تكوين مركبات ملحية وحسب المعادلات التالية:

$$2\ PbO\ +\ 2\ X_2 \rightleftharpoons 2\ Pb\ X_2\ +\ O_2$$

$$PbO\ +2\ HX \rightleftharpoons PbX_2\ +\ H_2O$$

تجدر الإشارة هنا أن مواد الكسح لا تمثل فقط جوانب إيجابية ولكن لها أيضا جوانب سلبية، من ذلك أنها تشارك في نفس الوقت عن طريق التآكل في بلي منظومة غازات العادم. أما البروم والكلور وبمعزل عن الرصاص فهما يشاركان في تسمم الحفاز. ولذلك هناك بعض الدول في أوروبا مثل ألمانيا تتحفظ كثيرا على استمال مواد الكسح لما فيهم من خطر وهو خلق ما يسمى بالديؤوكسين Dioxine. ثم من ناحية أخرى إذا كانت نسبة ألكيلات الرصاص المضافة لا تتعدى 0.15 g/l ، فإن اللجوء إلى مواد الكسح يصبح غير ضروري. وكما أن الأمر الآن تعدى إلى إنتاج بنزين خال من الرصاص فهذا يعني أن البروم والكلور لا وجود لهما في بنزين الوقود.

الجدول 4.7 الخواص الكيميائية والفيزيائية لكل من TEL و TML(39)

الخواص		رابع إثيل الرصاص TEL	رابع مثيل الرصاص TML
الصيغة الكماوية		$Pb(C_2H_5)_4$	$Pb(CH_3)_4$
التركيب بالمائة وزنا %			
محتوى الرصاص		64.06	77.51
هالوجينات الإيثيلين		36.7	36.7
إضافات (مثبتات، أصباغ... إلخ)		1.8	12.5
الخواص			
درجة الغليان	(°C)	198.9	110.0
الكثافة	(kg/litre) d_4^{20}	1.650	1.995
ضغط البخار	عند 15 °C (mbar)	0.22	23.3
ضغط البخار	عند 50 °C (mbar)	2.80	133. 0
نقطة التجمد	(°C)	-130.2	-30.3
معامل الانكسار	n_D^{20}	1.520	1.512
الوزن الجزيئي	(g/mol)	323.5	267.4
المحتوى المعدني في كل ml	(g من Pb)	1.057	1.546

وكما ذكر آنفا فإن إضافة هذه المركبات في بنزين ينتج عنه زيادة في العدد الأوكتاني. فمثلا إذا كان لبنزين له RON قريب من 92 فإن الزيادة تكون في حدود 2 - 3 نقاط لكمية 0.15 g Pb / l ومن 5 – 6 نقاط لكمية 0.4 g Pb / l. وفي حالة رفع النسبة، فإن تأثير المواد المضافة يميل إلى الإشباع، أي أن أولى الإضافات هي الأكثر فعالية. لذلك يعبر عادة عن فعالية ألكيلات الرصاص بعبارة "التأثرية" أي تأثرية البنزين للرصاص Susceptibility of Gazoline to Tetraethyl lead. فهي تقيس مدى ارتفاع العدد الأوكتاني للبنزين عند إضافة رابع إيثيل الرصاص. إلا أن هذه الزيادة في العدد الأوكتاني شديدة الحساسية خاصة إذا ما أضيفت نسب معينة. ويعني هذا أن الإضافات الأولية من هذه المادة هي أكثر فعالية أما عدا ذلك فلا تأثير يذكر، أي أن تأثير السائل الإيثيلي غير متساو في رفع العدد الأوكتاني للهيدروكربونات. ومن جهة أخرى تتوقف هذه التأثرية حسب التركيب الكيميائي للبنزين ومحتوى الكبريت الموجود به. فبالنسبة للتركيب الكيميائي فإن إدماج المركب الرصاصي بنسبة 0.6 g/litre لقطفة آتية من التقطير المباشر لنفط خام ولها RON قريب من 70 أي أنها تتشكل أساسا من البرافينات تسمح برفع العدد الأوكتاني بأكثر من 10 نقاط.

أما وجود الكبريت في قطفات أساسية للبنزين فهو يعمل على إضعاف حساسية هذه القطفات تجاه الرصاص. إلا أن آلية هذه الظاهرة غير معروفة بالتدقيق، ولكن مستوى انخفاضها يعتمد في آن واحد على نسبة الرصاص المضاف وطبيعة المواد الكبريتية الموجودة في القطافة (ثنائي كبريتيدات ، تيوفين ...) . ولهذا وجود 1000 ppm من هذه المركبات تجعل العدد الأوكتاني ينقص بنقطة واحدة إذا ما أضفنا إلى البنزين 0.15 g Pb /litre، فهذا يساوي نقص في فعالية الرصاص بحوالي الثلث.

ج/ – ألكيلات الرصاص وعلاقتها مع البيئة

لقد نشطت عملية إضافة ألكيلات الرصاص بنوعيها رابع إثيل الرصاص TetraEthyl Lead (TEL) ورابع مثيل الرصاص Tetra Methyl Lead (TML) على مدى نصف قرن من الزمن كمادة رئيسية بلا منازع لرفع العدد الأوكتاني، وذلك لتأمين الوقود المناسب تماشيا مع تطور تكنولوجية محركات الاحتراق الداخلي ذات الاشتعال الموجه. إلا أن هذه الإضافات من الرصاص أصبحت مصدر قلق وخوف على تلوث البيئة وإلحاق الضرر بصحة الإنسان بشكل أو بأخر بعد أن كانت نعمة وراحة على صانعي السيارات. ولكن في الوقت الحالي يمكن أن نقول أن انبعاث ملوثات الرصاص (بكسر الواو) بات في تراجع محسوس تقريبا في كل أقطار العالم، حيث بدأ إنتاج البنزين الخالي من الرصاص ينمو ويزداد بشكل مثير.

إلى جانب مركبات الرصاص هناك مركبات الكبريت اللتي تعمل أيضا على تلوث الجو. وينتمي إلى هذه المركبات أنهيدريد كبريتي SO_2 وأنهيدريد الكبريتيك SO_3 وهي في الحقيقة عبارة عن شوائب يحصل عليها عندما يتحول مجموع الكبريت الموجود في الوقود كان بنزينا أو زيت غاز كليا أثناء عملية الاحتراق إلى أنهيدريد كبريتي أي ثاني أكسيد الكبريت

SO_2 الذي يتأكسد بماء الأكسيجين إلى أنهيدريد الكبريتيك SO_3 معطيا بذلك حامض الكبريتيك H_2SO_4 أثناء مروره على سطح وسيط التأكسد في علبة العادم. يعتمد مستوى التلوث الكبريتيك على محتوى الكبريت الموجود في الوقود. من ذلك أن الوقود التقليدي الذي يحتوي على % 0.05 وزنا أي (500 ppm) من الكبريت يكون محتوى ثاني أكسيد الكبريت SO_2 في غازات العادم حوالي 35 ppm.

د/ – المواد الملوثة المنبعثة عن طريق علبة العادم (بكسر الواو)

نقصد هنا بالمواد الملوثة حصرا على المواد المنبعثة عن طريق علبة العادم من السيارات والعربات المنفعية والتي تشكل الخطر الأكبر والأساس في تلوث البيئة أو المحيط. غير أن هذا التلوث لا يتكون فقط نتيجة انبعاث بعض الغازات السامة من علبة العادم الموجود عند كل سيارة، ولكن بالإضافة إلى هذا، هناك مواد أخرى تشارك بشكل أو بآخر في التلوث العام للبيئة. هذه المواد عبارة عن مفقودات هيدروكربونية تتعلق بشكل خاص **بوقود** البنزين عن سائر بقية الوقود وتسمى بمفقودات التبخر أي مواد هيدروكربونية تضيع عن طريق التبخر Evaporation losses.

للملاحظة لا يوجد تقريبا فقد بالنسبة لبقية الوقود، مثلا تعتبر نسبة تبخر وقود زيت الغاز قليلة جدا لا بل لا شيء أثناء التعامل معه وذلك نظرا لضعف ضغطه البخاري (حوالي 1 mbar عند درجة الحرارة المحيط). تتشكل هذه المفقودات لوقود البنزين عند مختلف مراحل التوزيع في مواقع مختلفة بدءا من المصفى إلى تشغيل المحرك من ذلك عند تشحينه أو تفريغه من وإلى الصهريج، نقله برا، بحرا أو نهرا أو عن طريق السكك الحديدية، تعبئته في خزان السيارة...إلخ. كما أن زيادت هذه المفقودات أو نقصانها يخضع للأحوال الجوية وتختلف باختلاف المناطق. فهي موجودة تقريبا بصفة دائمة في المناطق الاستوائية، بينما تظهر صيفا فقط في مناطق ذات المناخ المعتدل.

وقد صدرت عدة تعليمات منها تعليمة سنة 1994 تحمل اسم المرحلة الأولى "Stage one" وتخص الفقد قبل وصول البنزين إلى خزان السيارة والتي بموجبها يتم ضبط تدابير تسمح باسترجاع أبخرة هذه الهيدروكربونات الممكن انفلاتها أثناء عمليات النقل والشحن وغير ذلك (52). وقد تم وضع أجهزة خاصة لهذا الشأن في بعض دول العالم كالولايات المتحدة الأمريكية واليابان وأوروبا بحيث يسمح في هذه الأخيرة باسترجاع حوالي 000 700 طن/ سنويا من الهيدروكربونات.

ثم تلتها التعليمة الثانية وتخص هذه المرة الفقد عند محطات التوزيع وسميت بالمرحلة الثانية "Stage two". وقد تبنتها

معظم دول أوروبا وبدؤوا في تجهيز محطات توزيع البنزين لصيد هذه الهيدروكربونات وإرجاعها إلى خزان التخزين الموجود في المحطة. وقد تمكن من استرجاع حوالي 000 200 طن/ سنويا.

أما في الولايات المتحدة الأمريكية فقد صدرت سنة 1994 لائحة من طرف الوكالة الأمريكية لحماية البيئة Environmental Protection Agency (EPA) تفرض على كل عمليات التموين للسيارات استرجاع أبخرة الهيدروكربونات عن طريق حاجز يوضع مباشرة قرب خزان الوقود يعمل على صيد الأبخرة المحتمل انفلاتها عند تعبئة السيارة بالوقود (50).

هناك ثلاثة أنواع من المواد الملوثة:

1- النوع الأول ويقصد به أول أكسيد الكربون CO، الهيدروكربونات غير المحترقة HC، أكاسيد الأزوت NO_x والجسيمات الصلبة. وتسمى بالملوثات التقليدية وكل واحد منها إذا استثنينا أول أكسيد الكربون، يحتوي على مجموعة من العناصر شبه معقدة. وقد صدرت في شأنها لوائح وبدء في تطبيقها سنة 1970.

2- النوع الثاني من هذه المواد ينتمي إلى بعض المركبات الفردية كالبنزول والفورم ألديهيد أو مركبات مجتمعة في مجموعات كالهيدروكربونات الأروماتية متعددة النوى Polynucleair Hydrocarbons Aromatics (PHA). قد أطلق على هذه المواد اسم الملوثات النوعية و بدء الاهتمام بها سنة 1990.

3- أما النوع الثالث فهو يتعلق بمواد خاصة كالأندريد الكبريتي SO_2 ومركبات الرصاص والذين يشاركون في التلوث بشكل أو بآخر.

هـ/ - المعالجة الأولية لأزمة التلوث

لندرس فقط النوع الأول من هذه المواد الملوثة وأترك القارئ الكريم دراسة بقية المواد الملوثة في كتب متخصصة.

بدأت معالجة أزمة التلوث في بداية الأمر بالحد من المواد السامة مثل أول أكسيد الكربون CO، أكاسيد الآزوت NO_x والهيدروكربونات غير المحترقة HC عن طريق ضبط أداء المحرك ومراجعة أجهزته المختلفة. وكانت هذه الإجراءات أقل ما يقال عنها أنها كافية في زمانها إلى حد ما. ولطالما أن الرصاص بقي موجودا في الوقود كمادة مضافة للزيادة في العدد الأوكتاني ولا يمكن التخلي عنه، وبالرغم من إضافة بعض المواد المانعة أو ما يسمى بمواد للسحب أو مواد الكسح أو التنقية "Scavengers" (39) كما سبق الإشارة إليها، فقد أصبحت هذه الإجراءات غير كافية وغير حاسمة لتقي البيئة من شر التلوث. وفي هذا الصدد لجأت شركات صناعة السيارات بالتعاون مع مختبرات للبحث في كل من الولايات المتحدة الأمريكية ودول أوروبا الغربية إلى القيام بمعالجة إضافية تهدف إلى التحكم والسيطرة على الغازات الناتجة عن الاحتراق قبل إفلاتها من علبة العادم إلى الهواء الجوى عن طريق إدخالها في ما يسمى محولات الأكسدة الحفازة Converters Catalytic Oxidation التي أصبحت تعرف فيما بعد بمحولات الأكسدة الحفازة ثلاثية المفعول Three-Way Catalytic Converter حيث تعالج في آن واحد المركبات الثلاثة وهي CO، HC و NO_x إذ تعمل على أكسدة كل من CO وHC لتحولها إلى CO_2 و H_2O و اختزال أكاسيد الأزوت NO_x وتحويلها إلى N_2 و H_2O، (الصورة) . وقد تبين فيما بعد أن الرصاص المضاف إلى البنزين يتراكم على سطح المادة الحفازة مؤديا في الأخير ليس فقط إلى إبطال مفعولها بل أكثر من هذا إلى تسمم الوسيط الحفاز.

إن إدخال هذه التقنيات الجديدة سواء كان بالحصول على الاحتراق الأمثل في المحرك أو بوضع نظام محولات الأكسدة

الحفازة سمحت بالتخفيض الهائل للمواد السامة المنفوثة من غازات العادم حيث وصل التخفيض إلى حدود % 90 من هذه المواد مما جعل دول كثيرة كالولايات المتحدة الأمريكية ودول أوروبا الغربية تعمم هذا الإجراء على سياراتها. إلى أن هذه العملية لم يرتح لها مستعملو السيارات بسبب كلفتها العالية ومقلقة حيث يجب من حين لآخر تجديد أو استرجاع Regeneration هذه المحولات المسممة.

لذلك وللحفاظ على هذه المحولات والإستمرارية في الآداء الجيد للوسيط الحفاز، صدر القرار القاضي بالعمل على التقليل مبدئيا من كمية الرصاص شيئا فشيئا حتى أواخر التسعينات ومن ثم تحريمه كليا بدءا من عام 2000 من إضافته إلى وقود البنزين ليفسح المجال للبدء في إنتاج الوقود البنزيني الخالي من الرصاص.

Pot catalytique à support métallique.
(Photothèque IFP)

الصورة: علبة محولات الأكسدة الحفازة

وفي هذا الإطار بدأت الدول الغربية في إصدار اللوائح الضرورية والتشريعات الخاصة للتخلص تدريجيا منه والوصول إلى إنتاج وقود خال من الرصاص أو كما يسمونه حاليا **بنزين بدون رصاص**.

و- البنزين الخالي من الرصاص Unleaded gasoline

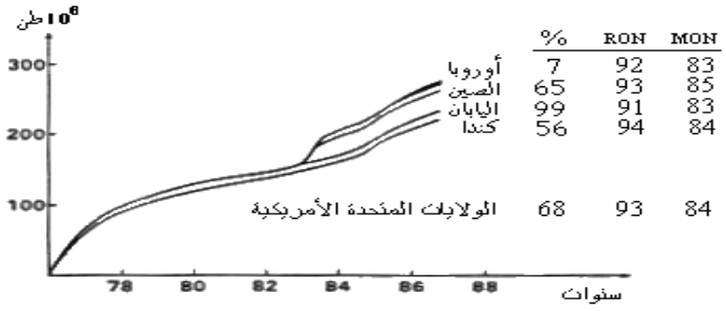
إن ظهور تلوث البيئة بكثرة في المدن ذات الكثافة السكانية العالية الناجم عن الارتفاع المذهل في عدد السيارات وما تطلقه هذه الأخيرة في الهواء من علبة العادم من غازات سامة، جعل المسؤولون في الولايات المتحدة الأمريكية ودول غرب أوروبا واليابان والبرازيل وغيرها، يتخذون إجراءات صارمة الهدف منها الحفاظ على الطبيعة من التلوث، ووضعت لهذا الغرض أموالا طائلة وطورت أحدث التكنولوجيات. لذا أصبح لزاما وضروريا البحث عن وسائل و طرق أخرى أكثر نجاعة في المحافظة على البيئة، وهذا لا يتم إلاّ عن طريق إنتاج وقود مناسب وخال تماما من مركبات الرصاص ويحافظ في آن واحد على عدد أوكتانه والذي أصبح يعرف بالوقود النظيف.تجدر الإشارة هنا أن هذا الموضوع شغل في بداية التسعينات العديد من البحوث والمقالات تمت بالتعاون مع شركات بترولية وصانعي السيارات وباحثين في مخابر متخصصة في هذا المجال.

وفعلا فقد شهد عقد الثمانينات من القرن الماضي اتخاذ إجراءات ضرورية ولازمة للتخلي تدريجيا عن البنزين التقليدي الحاوي على مركبات الرصاص، حيث قامت الدول الصناعية بوضع جدول زمني إلى غاية سنة 2000 يحدد فيه كمية الرصاص المحتواة، والشروع في إنتاج بنزين خال من الرصاص.

وانطلاقا من هذا بدأت شركات تكرير النفط العمل على إنتاج بنزين ذي العدد الأكتاني العالي من جهة، وخال من مركبات الرصاص من جهة ثانية، واعتمدوا في ذلك على طريقتين:

الأولى: إيجاد تركيبات مناسبة ومدروسة لإعادة صياغة البنزين وخلق ما يسمى حوض البنزين التجاري Pool gasoline، وهو ما تقوم به الولايات المتحدة الأمريكية حيث يحاول رجال المصافي تغيير تركيبة البنزين وليس البحث عن الزيادة في العدد الأوكتانى وذلك حرصا منهم على محافظة البيئة.

الثانية: وتعتبر مكملة للأولى وتعتمد على البحث على مركبات بديلة لمركبات الرصاص تضاف إلى هذا البنزين للمحافظة على العدد الأوكتاني الذي فقده خلال إزالة الرصاص، وهي مركبات كيميائية من فصيل الهيدروكربونات التي تحتوي على الأوكسجين مثل الكحول Alcohol والأثيرات Ethers لخلطها مع البنزين. ونظرا لتمتع هذه المواد بالعدد الأوكتاني المرتفع فإن مزجها يؤدي لزيادة العدد الأوكتاني للوقود. وهو ما نراه في أوروبا إذ أصبح شغلهم الشاغل يكمن في زيادة العدد الأوكتاني.



	%	RON	MON
أوروبا	7	92	83
الصين	65	93	85
اليابان	99	91	83
كندا	56	94	84
الولايات المتحدة الأمريكية	68	93	84

الشكل 3.7 بنزين خالي من الرصاص (تطور الإنتاج العالمي).

وقد شرع في الثمانينات في إنتاج بنزين ممزوج بمركبات الأوكسجين بدل الرصاص، ونال رواجا واسعا في كثير من الدول. إذ في سنة 1990 أنتجت الولايات المتحدة الأمريكية ما يقارب % 100 من بنزينها الخالي من الرصاص، وفي سنة 1993 أصبح يمثل البنزين بدون رصاص في دول أوروبا الغربية بنسبة % 59 من ضروب البنزين التجاري (40) .

هذا وبالرغم من أن نوعية البنزين أورو ممتاز (EuroSuper (RON 95 ; MON 85 تعتبر مرضية، فإن بعض دول أوروبا الغربية وخاصة فرنسا ينتجون ويوزعون بنزينا ممتازا جدا يعرف باسم (Super 98) ذات عدد أوكتاني عال جدا (RON 98 ; MON 88).

أما في الولايات المتحدة الأمريكية فقد بدء في إنتاج بنزين بدون رصاص % 100 سنة 1990 تماشيا مع قرار الوكالة الأمريكية للمحافظة على البيئة Environment Protection Agency (EPA).

وإذا كانت بداية استخدام البنزين الخالي من الرصاص قد جرت بشكل محتشم وبطئ بحيث كانت حصة دول أوروبا الغربية سنة 1987 من البنزين بدون رصاص ضعيفة جدا لا تتعدى % 7 مقارنة مع حصة الولايات المتحدة الأمريكية % 68، اليابان % 99، كندا % 56 والصين % 65، كما هو واضح في الشكل 3.7، فقد كان منتظرا نمو كبير في إنتاج

البنزين الخالي من الرصاص وخاصة في أوروبا (53). الجدول 5.7 يبين على سبيل المثال التركيب النموذجي لحوض البنزين التجاري حسب المصدر والمحتوى لمختلف القواعد المكونة لثلاث درجات من البنزين الأكثر انتشارا حاليا في العالم وخاصة في أوروبا وهذه الدرجات هي: البنزين الممتاز التقليدي ويحتوي على 0.15 g Pb/litre، أورو ممتاز Eurosuper وممتاز أول Super 98 (39).

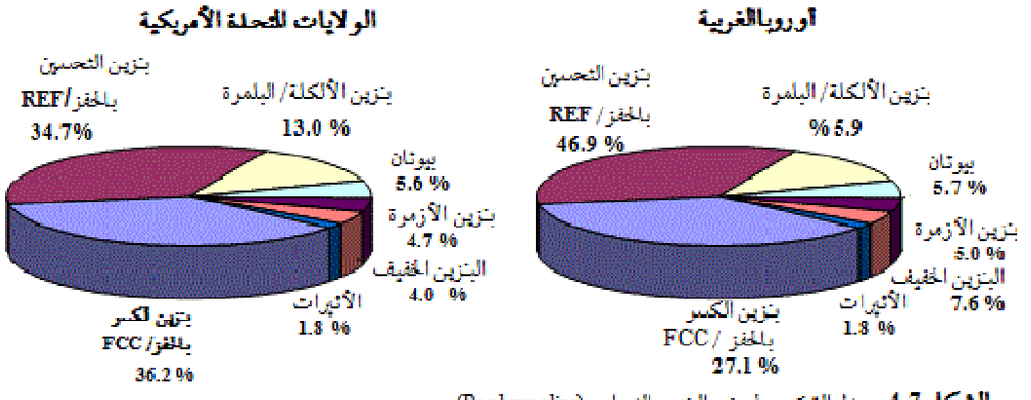
كما يلاحظ في الجدول 5.7 أنه لا يوجد تركيب محدد لبنزين أساس، ولكن هناك مجال وأحيانا واسع لمحتوى رافد من الروافد المذكورة. وهكذا يعتبر كل من البنزين الذي تقدمه وحدات التهذيب المحفز أو بالوسيط الكيميائي Catalytic Reforming ووحدات التكسير بالوسيط وخاصة التكسير بالمحفزات المسيّلة Fluid Catalytic Cracking (FCC) من الروافد الأساسية للبنزين الخالي من الرصاص. كذلك تعتبر البنزينات المحصل عليها من إجراءات الأزمرة والألكلة والبلمرة من المركبات المتميزة بالعدد الأوكتاني. لذلك تضاف إلى وقود البنزين ولو بكميات محدودة كما هو مبين في الجدول 5.7.

الجدول 5.7 التركيب النموذجي لأنواع البنزين التجاري المكون أصلا من قواعد الأساس

نوع القطفة الأساس	حوض البنزين التجاري: مجال نسبة التركيب (% حجما)		
	ممتاز مع 0.15 g Pb/litre	أوروممتاز	ممتاز أول 98
قطفة C_4	4 - 2	4 - 2	4 - 2
بنزين التقطير المباشر	10 - 5	8 - 0	5 - 0
بنزين التكسير بالحفز	40 -20	35 -15	25 -10
بنزين التهذيب	60 - 30	60 - 35	80 - 45
بنزين الأزمرة	5 - 0	5 - 0	8 - 0
بنزين الألكلة	10 - 0	15 - 0	20 - 0
MTBE	3 - 0	5 - 0	9 - 0
RON	*95	96,5	99.5
MON	*84	85.5	88

*قبل إضافة مادة الرصاص.

الشكل 4.7 يبين لنا بوضوح الاختلاف في حوض البنزين التجاري في منطقتين الأكثر استهلاكا في العالم هما: الولايات المتحدة الأمريكية ودول أوروبا الغربية حسب معطيات شركة Chem Systems (39).



الشكل 4.7 معدل التركيب لحوض البنزين التجاري (Pool gasoline) في كل من الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا.

ومن الطبيعي أن تختلف ضروب البنزين التجاري اختلافا بينا في التركيب من بلد لآخر وهذا راجع بالدرجة الأولى لنماذج المصافي في البلد والمادة الخام المغذية لها وكذلك نوعية وكمية العمليات المجهزة بها هذه المصافي.

ز- العدد الأوكتاني للمكونات الأساسية للبنزين

في الجدول 4.5 سبق أن قدمنا مجموعة كبيرة من العدد الأوكتاني RON و MON لعدد كبير من المركبات العضوية التي من المحتمل أن تدخل في تكوين وقود البنزين. ثم عن طريق الجدول رقم 5.5 حاولنا توضيح خصائص كل عائلة وسلوكها في مجال العدد الأوكتاني عن طريق البحث RON.

غير أن البنزين التجاري بأنواعه المختلفة قد يشارك في تركيبه إلى جانب البنزين المستحصل من التقطير المباشر مختلف ضروب البنزين الناتجة عن مختلف عمليات وحدات التكرير، كالبنزين المتكون أثناء عملية التكسير بالحفز وبنزين الإصلاح بالحفز وبنزين البلمرة وبنزين الألكلة، إضافة إلى بنزين الأزمرة بحيث تشارك هذه الروافد في رفع العدد الأوكتاني للبنزيي

التجاري. كما أن هناك مركبات أخرى غير المركبات الهيدروكربونية تشارك في تكوين البنزين بشكل أو بأخر كالمركبات العضوية الأكسجينية كالكحول مثل الميثانول والإيثانول وغيرها والأثيرات؛ مثل مثيل تيريت بوتيل إثير(MTBE) Methyl Tertio Butyl Ether–، إثيل تيريت بوتيل إثير Ethyl Tertio Butyl Ether (ETBE) وغيرها. دراسة سلوك هذه المركبات وغيرها سيكون من اللائق التطرق إليها في الخليط بدل حالتها النقية. فإدماجها في وقود البنزين ينجر عنه رفع العدد الأوكتاني بشكل مكثف. وسنتكلم عن هذه المركبات لاحقا.

الجدول 6.7 يعطي بعض أمثلة لبعض الأعداد الأوكتانية تستعمل كأسس لتركيب البنزين وهي في الحقيقة أرقام غير دقيقة وذات طابع مقداري حيث تختلف ضروب البنزين المنتجة في المصفى في تركيبها وخصائصها على نوع البترول الخام المعالج، وعلى نمط الإجراءات المستعملة وتكنولوجياتها وظروف التشغيل في هذه الإجراءات.

وعلى هذا الأساس يجب البحث عن الطرق أو الإجراءات التي يمكن من خلالها الحصول على قواعد ذات عدد أوكتاني عال لتعطي وقود بنزين ذات جودة عالية.

ويعد الضغط البخاري والعدد الأوكتاني العاملين الأساسيين بالنسبة لرجل التكرير. غير أن التجارب أثبتت أن هذين العاملين المذكورين يعتبران من الصعوبة بمكان في الحصول عليهما. لذلك عند صياغة البنزين، يفضل إدماج قطارات الأساس ذات التطايرية القليلة و العدد الأوكتاني المرتفع.

الجدول 6.7 العدد الأوكتاني لبعض ضروب البنزين المنتجة في المصافي

أساس البنزين	RON	MON
بوتان	95	92
إيزو بنتان	92	89
بنزين خفيف	68	67
بنزين الإصلاح (ضغط متوسط)	94	85
بنزين الإصلاح (ضغط واطئ)	99	88
بنزين الإصلاح ثقيل*	113	102
بنزين إجمالي FCC	91	80
بنزين حفيف FCC	93	82
بنزين ثقيل *FCC	95	85
بنزين ألكيلة	95	92
بنزين إيزومريزة	85	82
ديمرسول[1] (اتحاد الأوليفينات الخفيفة)	97	82
MTBE	115	99
ETBE	114	98

*نقطة بداية التقطير في حدود 110 °C.

[1] ديمرسول: نتاج إجراء يسمى الأوليغومارية أو الديمارية وهي عبارة عن عملية تجمع بين جزيئين من الأوليفينات C_3 و C_4 لتعطي خليطا من الأوليفينات المتفرعة من C_3 و C_4 .

ن/ – إعادة صياغة البنزين

يقصد بصياغة أو إعادة صياغة البنزين مجموع العمليات التي تعمل على مزج عدد من مختلف البنزينات الأساسية المنتجة من مختلف وحدات التكرير التي بحوزة المصفى للحصول على منتج بنزين نهائي يتماشى والمواصفات المطلوبة.

وطبعا أول هذه المواصفات هو العدد الأوكتاني بالإضافة إلى معايير التطاير (الضغط البخاري ومنحنى التقطير).

الجدول 7.7 خصائص قطارات التكرير الأساسية المستخدمة في صياغة البنزين التجاري (39)

الخواص	قطفات الأساس							
	بيوتان	إيزوبنتان	بنزين خفيف SR*	بنزين مهذب LP*	بنزين مهذب MP*	بنزين مهذب HP*	بنزين مهذب ثقيل	بنزين إجمالي FCC*
الكتلة الحجمية (kg/dm^3)	0.579	0.610	0.655	0.819	0.778	0.790	0.867	0.752
ضغط البخار RVP (bar)		0.15	0.70	0.40	0.414	0.419	0.60	0.427
التقطير القياسي ASTM								
نقطة بدء الغليان		20	30	50	34	41	117	39
10%		22	38	75	63	56	121	56
50%		27	52	138	112	108	132	105
90%		31	77	170	146	145	153	179
نقطة انتهاء الغليان		36	101	204	180	184	194	204
التحليل (% حجما)								
البرافينات	100	100	91	27	44	41	2	41
النافتينات	-	-	7	1	2	-	-	8
الأوليفينات	-	-	-	-	-	-	-	21
الآروماتية	-	-	2	72	54	59	98	30
العدد الأوكتاني RON	95	92	68	102	94	99	113	91
العدد الأوكتاني MON	92	89	67	91	85	88	102	83

*SR- Straight Run – التقطير المباشر.

*LP- Low pressure – الضغط الخفيف.

*MP- Medium pressure – الضغط المتوسط.

*HP- Hight pressure – الضغط الثقيل.

*FCC- Fluid catalytic cracking – التكسير المحفز السائلي.

وانطلاقا مما قيل حول العدد الأوكتاني قد يبدو للوهلة الأولى للقارئ أو الدارس لهذه المادة أن العدد الأوكتاني هو الخاصية الوحيدة والمهمة التي يمكن من خلالها تحديد نوعية غازولين السيارات. طبعا الجواب لا.

كل المواصفات والخصائص التي ذكرت سابقا مثل الكتلة الحجمية، ضغط البخار، نطاق الغليان، محتوى الكبريت والأصماغ وغيرها، لها تقريبا نفس الأهمية التي لا يمكن الإغفال عنها إذا أردنا جني أكثر ما يمكن من الفوائد من السيارة وخاصة إدامتها.

ونتيجة لذلك فإن الغازولين المثالي إن صح التعبير هو الذي يجمع بين هذه المواصفات المذكورة آنفا وكل المستلزمات الضرورية للسير الأحسن للسيارة. لذلك للحصول على ضغط بخاري مطابق للمواصفات، ولسهولة بدء تشغيل المحرك وخاصة في ظروف شتوية، يجب على البنزين أن يكون محتويا على قطفات خفيفة C_4 و C_5 وقطفات البنزين الآتية من التقطير المباشر وكذلك بنزين الأزمرة (المماكبة) أي البنزين المحتوي على البرافينات المتفرعة. غير أن إلحاق هذه القطفات المذكورة بما يسمى بحوض البنزين يجب أن تكون مضبوطة ومراقبة بعناية جيدة، وبشكل خاص على قطفة البيوتان التي محتواها لا يتعدى في خليط البنزين 8 –% 10.. الجدول 7.7 يعطي نتائج تحليل خصائص بعض قطارات التكرير الأساسية المستخدمة في صياغة البنزين التجاري (39).

كذلك يدخل في حوض البنزين الأوليفينات المستحصل عليها من عمليات التكسير الحراري أو بالحافز ولو بشكل متواضع والتي في الواقع يجب أن تكون مركزة في الجزء الأول من منحنى الغليان مثلها مثل البرافينات المتفرعة بالرغم من أن بعض خصائصها كالضغط البخاري والعدد الأوكتاني RON مهمة، إضافة للهيدروكاربونات الأروماتية الناتجة عن عمليات الإصلاح بالحافز والتي تكون موجودة في الجزء الأخير من منحنى الغليان وذلك لتجنب الخبط. وعلاوة على هذا تضاف مركبات كيميائية مختلفة لتحسين الجودة والنوعية وسنتحدث عنها في حينها.

يعتمد حاليا في تحديد العدد الأوكتاني عند صياغة تركيب البنزين إلى التحليل الكيماوي والعلاقة الترابطية بين التركيب الكيماوي والعدد الأوكتاني. شركة بريتيش بيتروليوم BP (54) اقترحت تقنية جديدة تعتمد على إيجاد الأعداد الأوكتانية للبنزينات المكونة للبنزين التجاري عن طريق التحليل الطيفي ما دون الأحمر Infra Red Spectrum.

الجدول 7.7 (تكملة) خصائص قطارات التكرير الأساسية المستخدمة في صياغة البنزين التجاري

	قطفات الأساس						
	بنزين خفيف FCC	بنزين ثقيل FCC	ألكيلات	أيزومريزات	ديمرسول	ETBE	MTBE
الكتلة الحجمية (kg/dm^3)	0.687	0.830	0.710	0.643	0.686	0.750	0.746
ضغط البخار RVP (bar)	0.679	0.50	0.40	0.49	0.49	*0.0	*0.55
التقطير القياسي ASTM							
نقطة بدء الغليان	37	115	32	35	56		
1 0%	47	134	72	42	58		
50%	63	158	106	47	60	72.8	55.3
90%	106	192	126	61	130		
نقطة انتهاء الغليان	134	208	198	75	188		
التحليل (% حجما)							
البرافينات	57	22	100	95	-	-	-
النفثينات	9	6	-	5	-	-	-
الأوليفينات	28	10	-	-	100	-	-
الآروماتية	6	62	-	-	-	-	-
العدد الأوكتاني RON	91	95	97	83	97	*117	*118
العدد الأوكتاني MON	82	84	94	82	82	*101	*101

* قيم مأخوذة عند الخليط.

ي/- سلوك البنزين عند المزج - دليل المزج

لقد سبق أن ذكرنا أنه يمكن حساب بعض الخواص الفيزيائية الكيماوية كالكثافة، الوزن الجزيئي، الضغط البخاري إلخ... لمخلوط المنتجات البترولية كمقدار وزني متوسط، نظرا لكون هذه الخصائص تتمتع بقاعدة الجمع. غير أنه هناك خواص أخرى للمخلوط كالتطاير والعدد الأوكتاني لا ينطبق عليهما هذه الخاصية. لذلك وللأخذ بعين الاعتبار هذه الفوارق، غالبا ما يدخل مفهوم ما يسمي بدليل أو عامل المزج الذي يمكن تحديده كالتالي(39).

لنفرض أننا نريد معرفة العدد الأوكتاني RON لخليط AB مؤلف من قاعدتين A و B . دليل المزج M_A الذي يمثل واحدا من هذين المركبين وهو A يحسب عن طريق العلاقة التالية:

$$RON_{AB} = x\, M_A + (1 - x)\, RON_B$$

حيث: RON_B و RON_{AB} – يمثلان على التوالي RON للمركب B والخليط النهائي AB؛

x - الجزء الحجمي للمركب A في الخليط.

عادة يطبق دليل المزج على المركب الأقل تركيزا

مثال: عند مزج % 80 من بنزين الإصلاح الوساطي ذي RON = 97 ، مع % 20 من بنزين التكسير الوساطي ذي RON=92، نحصل على RON نهائي يساوي 96.5. دليل المزج لبنزين التكسير يكون في هذه الحالة:

$$M = \left(\frac{96.5 - 97 \times 0.8}{0.2} \right) = 94.5$$

دليل المزج في هذه الحالة أكبر بـ 2.5 نقاط بالنسبة إلى RON . إذن الفارق بالنسبة للرقمين الأوكتيين هو 0.5 نقاط أي (RON المقاس: 96.5 ؛ و RON النظري: 96.0).

والحقيقة أن دليل الخلط لمركب ما يعتمد على تركيز وطبيعة المنتج المستلم. وكان رجال المصافي يستعملونه لوضع وتخطيط العمليات الإنتاجية في المصفى. وقد بدأ هذا العامل يتجه نحو الزوال إلا في بعض الحالات الخاصة عندما يتعلق الأمر بإدماج المواد الأكسجينية، ولهذا لا يعتبر الدليل في حد ذاته خاصية جوهرية.

الجدول 8.7 يعطي أرقاما تقريبية لدلائل المزج لبعض الكحول والأثيرات عندما تضاف نسب ضعيفة إلى بنزين خال من الرصاص.

الجدول 8.7 دلائل المزج لبعض الكحول والأثيرات

نوع المنتج	دليل المزج M	
	RON	MON
ميثانول	135 - 125	105 -100
إيثانول	130 - 120	103 - 98
مثيل تيريت بوتيل أثير MTBE	117 - 113	101 - 95
أثيل تيريت بوتيل الأثير ETBE	122 - 118	102 -100
تيريت بوتيل الكحول TBA	110 - 105	100 - 95
تيريت أميل ميثيل أثير TAME	114 -110	100 - 96

تقنيات أخرى أكثر عمومية ولها انتشار واسع تستخدم الكروماتوغرافيا الغازية (55). هذه الأخيرة تسمح بالتعرف في البنزين على أكثر من 200 مكون حيث العدد الأوكتاني معروف فرديا. وبذلك يمكن حساب العدد الأوكتاني الإجمالي للبنزين حسب العلاقة الخطية التالية:

$$IO = \sum_{i}^{n} \left(IO_{PPI} + K_i \right) C_i$$

حيث: IO – العدد الأوكتاني RON أو MON للبنزين؛

IO_{PPi} – العدد الأوكتاني للمنتج (i) النقي؛

C_I – التركيز (%وزنا) للمنتج (i)

K_I – عامل يمثل فارق المثالية بالزيادة أو النقصان وفق سلوكه الخاص في الخليط.

في الحسابات عامل K_I يكون مماثلا لجميع المركبات الذين ينتمون لنفس العائلة الهيدروكربونية وبنفس درجة التفرع ونفس عدد ذرات الكربون.

2.1.2.7 مساهمة المركبات المؤكسجة في صياغة تركيب البنزين أو البنزين المؤكسج

من المركبات البديلة لمركبات الرصاص التي تم اختيارها لإضافتها إلى وقود البنزين وتتمتع بخصائص ممتازة كالعدد الأوكتاني وغيره من جهة، ولا تعمل على تلوث البيئة من جهة أخرى هي مجموعة من المركبات الكيميائية من فصيلة ما يسمى بالهيدروكربونات الأكسجينية. فإدخالهم في البنزين أعطى لهذا الأخير زيادة محسوسة في العدد الأوكتاني. غير أنه من الأحسن معرفة سلوك هذه المركبات عند خلطهم مع البنزين بدلا من حالتهم النقية (43).

يمكن تقسيم المركبات الأوكسجينية إلى مجموعتين أساسيتين وهي:

1 – الكحول بأنواعها المختلفة الميثانول Methanol، الإيثانول Ethanol، ورباعي بوتيل الكحول (TB etra butyl Alcool .

2– الأثيرات وهي مثيل تيريت بوتيل إثير Methyl Tertio Butyl Ether (MTBE)، إثيل تيريت بوتيل إثير (ETBE) Ethyl Tertio Butyl Ether وتيريت أميل مثيل أثير Tertio Amyl Methyl Ether (TAME).

سر نجاح هذه المركبات والاستخدام الواسع لها في الأسواق العالمية يكمن أولا في ارتفاع عددها الأوكتاني الجدول 9.7، وثانيا وجودها في البنزين بنسبة 10- % 15 ينجر عنه انخفاض محتوى أوكسيد الكربون CO بنسبة 10 - % 15 ومحتوى الهيدروكربونات غير المحترقة HC بنسبة 5- % 10 . الجدول 9.7 يبين أهم الخواص الفيزيائية للمركبات المرشحة كخلائط مع البنزين مقارنة مع البنزين الممتاز الصافي.

يتبين لنا من خلال دراستنا لهذا الجدول أن كل المركبات تتمتع بعدد أوكتاني مرتفع مما يؤهلها جميعا للقيام بالمهمة. كل أنواع الكحول عدا تيتر بوتيل الكحول TBA تسجل حساسيات عالية 20- 30 وذلك بسبب ارتفاع عددها الأوكتاني (طريقة البحث RON). بالمقابل فإن الأثيرات Ethers يملكون حساسيات ضعيفة بالرغم من أن عددها الأوكتاني يقترب من 100، ومع ذلك فهم من هذه الناحية يلعبون دورا متناهيا.

من ناحية أخرى ومن جراء وجود الأوكسجين في الجزيء، فإن جميع المركبات الأوكسجينية لها قيم حرارية أقل من قيم البنزين الممتاز مما يحدث استهلاكا أكثر. هذه الظاهرة تتضح أكثر بقدر ما يكون محتوى الأكسجين موجودا بقوة، كما هو الحال بالنسبة للميثانول حيث قيمته الحرارية الدنيا تمثل حوالي 50 % مما يمثله البنزين الممتاز.

تشكيل المزيج الأزيوتروبي (أي نسبة بخار السوائل منه تعادل نسبة السوائل الممزوجة) عند خلط الكحول مع المكونات الخفيفة لوقود البنزين ينجر عنه ارتفاع هام في الضغط البخاري مما قد يضطر رجال المصافي إلى دمج أقل كمية من البوتان حتى يتوافق ومواصفات التطاير.

أما الأثيرات فلا تشكل أي صعوبة عند مزجها مع البنزين حيث يملكون ضغوطا بخارية ضعيفة مقارنة بوقود البنزين كما هو مبين في الجدول 9.7، لذلك يمكن إضافة البيوتان عند الضرورة.

الجدول 9.7 الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات الأكسجينية

الخواص	البنزين الممتاز ممثلا بالأوكتان	ميثيل تيريت بوتيل أثير MTBE	أثيل تيريت بوتيل أثير ETBE	تيريت أميل ميثيل أثير TAME	الميثانول	الإيثانول	رباعي بوتيل الكحول TBA
الصيغة الكيميائية C_xH_yO	$CH_{1,8}$	$C_4H_9OCH_3$	$C_4H_9OC_2H_5$	$C_5H_{11}OCH_3$	CH_3OH	C_2H_5OH	C_4H_9OH
الوزن الجزيئي	114	88.15	102	102	32	46	74
الكتلة الحجمية (kg/m^3)	735 -760	746	750	750	796	794	792
كمية الأوكسجين (% وزنا)	0	18	-	-	50	35	22
نقطة الغليان (°C)	30 - 190	55.3	72.8	86.3	64.7	78.3	82.2
ضغط أبخرة ريد عند 37.8°C (bar)	0.40 – 0.8	0.55	0,4	0.1	0.32**	0.16**	1.03
القيمة الحرارية الصافية أو الدنيا وزنا (kJ/kg)	42690	35200	35880	36500	19937	26805	32560
القيمة الحرارية الصافية أو الدنيا حجما (kJ/l)	32020	26260	26910	27375	15870	21285	25790
الحرارة الكامنة للتبخر (kJ/kg)	289	337	321	310	1100	854	510
الذوبان بالماء (H_2O) g/1000g	آثار	4,8	-	-	-	-	-
العددالأوكتاني:طريقة البحث RON عند الخلط *	95	118	118	115	126	120	105
العدد الأوكتاني: طريقة المحرك MON عند الخلط*	85	101	101	100	95	99	95
مدى الحساسية RON – MON	10	17	17	15	31	21	10

* يقصد به دليل المزج بالنسبة للمواد الأوكسجينية.

** عندما يضاف الميثانول والإيثانول بكمية ضعيفة إلى وقود البنزين ضغط أبخرتهم يكبر بكثير ويصبح على التوالي (3.7 bar و 2.0 bar).

ومن جهة أخرى فإن الكحول معروفة بظاهرة التآكل واستخدامها في الحالة البحتة أو المزج يتطلب وضع مواد أو أجهزة للوقاية.

وعلى صعيد آخر فإن إضافة هذه المركبات المؤكسجة إلى البنزين يعطي لهذا الأخيرخاصية أفضل للحفاظ على البيئة وبشكل خاص الأثيرات التي تملك خواصا فيزيائية وثرموديناميكية هامة بحيث عند زيادتها في البنزين نحصل على وقود ذي انبعاث منخفض مما ينجر عنه تأثير ضعيف على الطبقة الجوية ذات الأوزون المرتفع. أضف إلى ذلك مساهمتها في تسهيل تبخر البنزين عند تشغيل المحرك في ظروف انخفاض درجة الحرارة (56).

كذلك وجود الماء المحتمل في وقود البنزين المحتوي على الأثيرات لا يشكل بحد ذاته مشكلا حقيقيا ، فوجود الماء إلى غاية 50 ppm تقريبا وعند درجة حرارة المحيط يكون الذوبان كليا: أكثر من هذه القيمة فإن الماء يتروق دون المس بالطور الهيدروكربوني بحيث يمكن سحبه إذا كان ضروريا.

على عكس الأثيرات، حضور مقدار قليل (أثر) من الماء في الكحول كالإيثانول (ethanol) وبشكل خاص الميثانول (methanol) قد يحدث ما يسمى بالذوبان التبادلي التام Total Demixtion عند درجات الحرارة المنخفضة مع تكوين طورين أحدهما يتشكل من خليط ماء – كحول والثاني طور الهيدروكابونات مما يحتاج إلى إضافة ما يسمى مذيب – شريك (57).

يعبر عادة بالذوبان التبادلي التام بدرجة حرارة التضبب حيث يكون خليط وقود البنزين مع الكحول غير صافيا مما يدل علامة عدم قابلية الذوبان أي اللاذوبانية. إذن كل هذه المركبات المؤكسجة السالفة الذكر تمتاز بفوائد وخصائص جعلتها تحوز على أهمية خاصة في السنوات الأخيرة، كما أنها تشكل في بعض الأحيان عوائق واضطرابات. لذا على رجل المصفى أن يحدد في الأخير الاختيار المناسب إن لم نقل الأمثل على المدى البعيد في البحث عن ذاك أو ذاك المركب لاستخدامه اقتصاديا، صحيا وبيئيا. _وسنحاول أن نوضح بعض الشيء لهذه المركبات المؤكسجة وبشكل خاص عند مركب **مثيل تيريت بوتيل إثير** الـ MTBE الذي نال استعمالا كبيرا ورواجا واسعا عن بقية المواد الأخرى.

أ- الميثانول CH_3OH

كان استعمال الميثانول منذ زمن بعيد وبالتحديد في العشرينات عند إنشاء المحركات الحرارية كوقود لسيارات ذلك الزمان، حيث كان يستخرج آنذاك عن طريق الانحلال الحراري (بيروليز) للخشب. ثم أصبح كمادة إضافية لوقود الطائرات حتى سنة 1940 بفضل زيادة القدرة التي كان يتحصل عليها أثناء الإقلاع والصعود للطائرة. وبقي الميثانول يستعمل بصفة جدية كمادة مضافة لمزجه مع وقود السيارات إلى غاية سنة 1970 بهدف تنويع الطاقة، بل وأكثر من هذا فقد كان ولا يزال ينافس الوقود المتحصل عليه من النفط من حين لأخر عند ظهور أزمة نفطية تحول دون تمويل المصافي بالنفط. وفي أواخر الثمانينات صار استخدام الميثانول في وقود البنزين تحت الرقابة المشددة وبمحتوى أقل من 5 % (58).

ويظهر لنا من خلال الجدول 9.7 أن الميثانول يختلف كثيرا عن نظرائه من الكحول و الأثيرات وحتى عن الوقود التقليدي. وبما أنه يحتوي على جزيء من الأوكسجين للاحتراق، فهو بالتالي يملك قيمة حرارية صافية (دنيا) حجما كانت أو وزنا، ولكنها ضعيفة حيث تمثل قيمته الحرارية الدنيا حوالي 50 % مما يمثله البنزين الممتاز كما سبق الذكر آنفا. لذا فإن استخدامه كوقود يؤدي بالضرورة إلى ارتفاع في الاستهلاك والمعبر عنه باللتر في 100 كلم.

كذلك حرارته الكامنة للتبخر عالية جدا، فهي تفوق حرارة تبخر البنزين بأربع مرات وهذا يعني أنه سيؤثر على المحرك عند التغذية (أي عند بدأ التشغيل أو الانطلاق في ظروف درجة الحرارة المنخفضة).

ضغط بخار الميثانول لوحده بطريقة ريد ضعيف مقارنة مع ما يملكه البنزين، ولكن عند خلطه مع الوقود فان قيمة ضغط البخار تزداد بكثرة كما هو واضح في الجدول، مما يؤدي إلى وجود ما يسمى بالمزيج الأزيوتروبي أي نسبة بخار السوائل منه تعادل نسبة السوائل الممزوجة. وأخيرا تمتعه بعدد أوكتاني كبير على كل المواد المؤكسجة و البنزين الكلاسيكي. لذا ومن الطبيعي أن الميثانول يستخدم كوقود لمحركات ذات اشتعال موجه.

لذلك فإنه على صعيد هذه الخواص، فالميثانول يمكن استخدامه كوقود أو حتى كبديل لغاز طبيعي، غير أن الميثانول كما هو معروف فهو مادة سامة والحصول عليه يستوجب سعة كبيرة بحدود % 20 مقارنة مع المادة الخام التي هي الميثان. ولهذا حاليا فإن كل الميثانول تقريبا قد حُول إلى MTBE قبل أن يستخدم كوقود أو بالأحرى كإضافات، غير أنه في الولايات المتحدة الأمريكية هناك محاولات لا زالت محل تجارب لوقود غني بالميثانول حوالي % 85.

ب – تيريت بوتيل الكحول TBA

شاع استعمال **تيرت بوتيل الكحول** TBA كخليط مع الميثانول لكون هذا الأخير مادة غير ثابتة عند وجوده مع الماء كما سبق ذكره ويحدث ما يسمى بظاهرة الذوبان بالتبادل التام. ولتفادي هذه الظاهرة فهو يطلب وجود ما يسمى بمذيب شريك Co-solvant وعادة ما يكون هذا الشريك هو الكحول TBA لخلطه مع البنزين. الخليط الميثانول و TBA بتراكيز متساوية تقريبا كانت تنجه شركة أركو الأمريكية وتسوقه تحت اسم أوكسينول Oxinol. وكان يحصل آنذاك على نوعين من البنزين: الأول (M3 TBA2 (3 % methanol, 2 % TBA والثاني (M2 TBA2 (2 % methanol, 2 % TBA ولقي هذا الخليط استحسانا وانتشارا كبيرين في كل من الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا لسنوات عديدة. غير أن التقلبات والتغيرات الكثيرة التي طرأت على سعر الميثانول بدءا من 1985 والأضرار الناتجة عنه سواء كان عند المستهلكين أو صانعي السيارات أجبر رجال المصافي على التخلي عن استعمال هذا الخليط وخاصة شركة أركو التي تعتبر المنتج الأساسي لهذه المادة حيث حولت TBA إلى MTBE (59) كما سنرى ذلك عندما ندرس هذا الأخير.

ج – الإيثانول Ethanol

مع أن إنتاج الإيثانول أساسه مواد بتروكيميائية وبالتحديد غاز الإيثيلين، فلقد صاحبه اضطرابات وعوائق في استعماله كوقود للسيارات لعدم مردوديته اقتصاديا بسبب الكلفة العالية لإنتاجه. غير أن الإيثانول المصنوع من الكتلة الحيوية Biomasse سمح بإيجاد طرق لاستخدامه في الزراعة.

ومع ذلك ففي الخمسينات استعمل وقود البنزين المتكون من % 75 بنزين عادي، و % 15 إيثانول انهيدريد (بدون ماء) و % 10 من البنزول. إلا أنه في فترة 1960- 1975 غاب الإيثانول كليا عن الاستخدام كمادة مضافة إلى الوقود للسبب الذي ذكر سابقا. وفي أعقاب أزمة 1973 التي تلاها نقص فادح في مادة البترول الخام قررت الحكومة البرازيلية إصدار مشروع يعرف باسم ''**برنامج الكحول** '' «Proalcool» لإنتاج الإيثانول بشكل مكثف كوقود عن طريق قصب السكر. وكان يستخدم وفق طريقتين:

1-إضافة حوالي % 20 من الإيثانول الخالي من الماء إلى البنزين الكلاسيكي لاستعماله في السيارات الموجودة في السيران.

2- تغذية السيارات الجديدة والمصنوعة خصيصا لاستخدام الإيثانول المائي(حوالي % 8 من الماء) وكان استهلاك الإيثانول كوقود يتزايد بسرعة كبيرة بحيث وصل في سنة 1989 إلى أكثر من 12 مليون طن في السنة.

غير أن هذا البرنامج بدأت تتخلى عنه الحكومة البرازيلية عندما تبين وجود حقول نفطية كبيرة بالبلد، وانخفاض أسعار السوق العالمية للنفط ودخل البرازيل في إنتاج الوقود الكلاسيكي مثل بقية الدول، مفضلا تسويق قصب السكر خارج البلد.

أما في الولايات المتحدة الأمريكية فقد شرع في استعمال خليط يسمى ''**غازأوحول**'' « Gasohol » أي غازولين-الكحول الذي يحتوي على % 10 من الإيثانول الخالي من الماء منذ سنة 1973. ثم صار إنتاج الإيثانول يرتفع ليستقر سنة 1990 في حدود 2,2 مليون طن في السنة، وهو ما يمثل نسبة % 0.7 من مجموع البنزين الأمريكي. إلا أنه يبدو أن هذه الطريقة بدأ التخلي عنها، وأصبح استخدام الإيثانول في شكل ETBE يمثل الأوفر حظا من الناحية الاقتصادية كما سنبينه لاحقا.

د- إيثيل تيريت بوتيل أثير ETBE

مركب يتم إنتاجه عن طريق تفاعل الإيثانول مع الإيزوبوتين. وهو معروف كمركب إضافي لتمتعه بخواص عالية: رقم أوكتاني عالي، ضغط بخاري ضعيف...، بحيث يملك كل الصفات الجيدة التي يملكها منافسه MTBE . أ نظر الجدول 9.7. تشير الدراسات الاقتصادية أن الكلف المرتبطة بإدماج الإيثانول مباشرة لوحده في الوقود أو عبر مروره بمادة ETBE لا تختلف تقريبا. إلا أنه لوحظ وجود مجموعة من المضايقات عند الإضافة المباشرة في البنزين (عمليات التخزين، التحكم عند الزيادات في ضغط البخار، معالجة المياه الملوثة عن طريق الإيثانول) . وفي هذه الظروف تصبح الميزات التقنية لمادة ETBE جوهرية، وبالتالي تكون عملية الأثيرة تقريبا ضرورية. لذلك أصبح الاتجاه الحالي يميل إلى تحويل الإيثانول إلى إيثيل تيريت بوتيل أثير ETBE كما سبق ذكره آنفا.

هـ- تيريت أميل ميثيل أثير TAME

يحصل تيريت أميل ميثيل أثير TAME عن طريق تفاعل الميثانول مع الإيزوأميلين الموجود في قطفات البنزين الخفيفة الآتية من التكسير ببخار الماء Steam Cracking والتكسير بالوسيط الحفاز. فهو كمركب أكسجيني يتمتع بخواص، مثل العدد الأوكتاني والضغط البخاري عند خلطه، يجعله مناسبا لإدماجه في وقود البنزين.

إنتاج TAME لم يلق نفس النجاح الذي لقيته بقية المركبات الأكسجينية، لأنه، وبالرغم من أن مركبات الإيزوأملين تتمتع لوحدها بعدد أوكتاني عالي، إلا أن التغيرات الهامة في سعر الميثانول لم تكن دائما في صالحه لتقويمه كمادة تضاف إلى البنزين.

ينتج حاليا من مركب TAME في مجموع الوحدات الموجودة في العالم بما فيها الولايات المتحدة الأمريكية ما يقارب 300 ألف طن/ سنة. ومهما يكن من أمر فإن TAME مركب أكسجيني يستطيع أ ن يحل مكان MTBE عندما يكون هناك عجز في الإيزوبوتيلين كبيرا.

و- مثيل تيريت بوتيل إثير MTBE

أما مركب MTBE فقد كان معروفا منذ بداية القرن الماضي. وخاصيته مانعة الدق بدء في دراستها في الثلاثينات من طرف عدة شركات بترولية، واستمرت حتى أثناء الحرب العالمية الثانية.

إلا أنه كان يجب انتظار سنة 1973 لتشتغل أول وحدة صناعية لدى شركة أنيك في مدينة رافينا بإيطاليا (60)، حيث كان الإنتاج في هذه السنة 000 100 طن. وكانت سنة 1975 سنة الانطلاقة حيث قفز الإنتاج العالمي من واحد مليون طن/ سنة إلى 5 ملايين طن/ سنة في السنوات الثمانين.

وبدأت وحدات الإنتاج على المستوى العالمي تزداد وتنمو حيث تم إنشاء 49 وحدة لإنتاج 6.4 مليون طن/ سنة من MTBE إلى غاية سنة 1988 كما هو مبين في الجدول 10.7.

تدل دراسة الجدول 9.7 على أن خواص MTBE العامة قريبة جدا من خواص وقود البنزين، إضافة إلى عدده الأوكتاني العالي مما يجعله يبقى مرشحا قويا ومنافسا عنيدا لبقية الإضافات.وفي هذا الصدد ندرج بعض الملاحظات الخاصة به.

• تمتعه بعدد أوكتاني كبير عند خلطه مع البنزين (RON :115 إلى 120) ; (MON : 95 إلى 100) حيث يزداد العدد الأوكتاني للخليط من 2 إلى 5 نقاط وفق نسب تتراوح من 10- % 20 من مركب MTBE.

• ضغط بخاره ضعيف مما يسمح بإضافة البوتان في حوض البنزين، وله تأثير إيجابي حيث يقلص من التطاير وخاصة عند نقطة 50 % من التقطير (61) . وبالتالي لا يحدث انخفاض مهم في المزيج الغني وخاصة عند بدء اشتغال المحرك من جهة أخرى.

• قيمة حرارته الكامنة للتبخر تقريبا في نفس مستوى البنزين على عكس الميثانول التي حرارته الكامنة تفوق حرارة البنزين بثلاث مرات.

• تقدر القدرة الحرارية بحوالي % 80 من التي يملكها البنزين بينما التي يملكها الميثانول لا تفوق % 45 عن قيمة قدرة البنزين، وبالتالي يكون الاستهلاك كثيرا.

• مزجه مع البنزين لا ينجر عنه صعوبات الذوبان التبادلي Demixtion ولا زيادة في التطاير مثل ما لوحظ عند الميثانول.

الجدول 10.7 وحدات إنتاج MTBE في العالم (كتوبر 1988)

البلد	عدد الوحدات	الطاقة (مليون طن في السنة)
الولايات المتحدة الأمريكية	20	3.7
أمريكا الجنوبية	2	0.1
أوروبا الغربية	19	1.7
أوروبا الشرقية	4	0.2
أسيا / الشرق الأوسط	4	0.7
الإجمالي	49	6.4

خلافا لمركب الميثانول فإن MTBE ليس ذلك المركب العدواني، فهو لا يحمل ظاهرة التآكل، وإضافته للبنزين بنسبة % 11 يخفض درجة حرارة تشغيل المحرك من °C 12-10، ولا يحتاج المكربن (كربورتر) إلى ضبط. ومن الناحية الاقتصادية إضافة MTBE إلى البنزين يخفض استهلاك هذا الأخير حوالي % 7.

وإذا كانت إضافة MTBE في وقود البنزين تطورت بسرعة فائقة وعلى حساب مركبات الرصاص فذلك يعود إلى مساهمته الفعالة في تخفيض بعض الانبعاثات الملوثة وبوجه خاص أول أكسيد الكربون CO، بالإضافة إلى عدده الأوكتاني المرتفع. طريقة إنتاج بعض المركبات المؤكسجة توجد في الفصل 12.

وأخيرا يبين الجدول 11.7 الاستهلاك العالمي لسنة 1994 لبعض المركبات الأوكسجينية بحيث يمثل مجموع استهلاكه حوالي 26.5 مليون طن/ سنة وهذا لا يتجاوز % 3.5 من مجموع البنزين المستهلك في العالم أي ما يمثل % 0.88 من الأوكسجين المستهلك.

3.1.2.7 مشاكل تتعلق بالتخزين والتوزيع أو الثبات ضد التأكسد

عملية ثبات البنزين ضد الأكسدة وخلوه من الأصماغ تبين مدى قابلية خزنه وحفظه لفترات طويلة دون تعرضه إلى تفاعلات كيميائية كالتأكسد والبلمرة تحت تأثير عوامل مختلفة (درجة حرارة الجو، الهواء والضوء) . وتأتي هذه التفاعلات نتيجة وجود مركبات غير ثابتة في البنزين كالأوليفينات التي تتأكسد أوتتبلمر وتشكل معها مواد ذائبة أو مترسبة تسمى بالأصماغ أوالراتنجات Gums تعمل على سد أنابيب التغذية وتحد من عمل المحرك.

معرفة وجود مثل هذه المواد في البنزين تتم عن طريق إجراء اختبار محتوى الأصماغ بنوعيها ُالكامنة ُ و ُالحالية ُ التي تتكون أثناء النقل والخزن (أنظر طرق اختبار المنتجات البترولية) والذي يجب أن تكون في كل الأحوال أقل من 10 ملغ في 100 ملل بنزين (المواصفات الفرنسية). كذلك وجود الأصماغ في البنزين له تأثير مباشر على العدد الأوكتاني، فتحويل الأوليفينات ذات العدد الأوكتاني الكبير إلى بوليميرات عالية تخفض من قيمة العدد الأوكتاني للبنزين المعني والذي قد يصل إلى نقطتين أو ثلاثة في بعض الأحيان. ولمعالجة هذه الظواهر يضاف إلى البنزين مواد مانعة للأكسدة.

إضافة إلى تحديد الأصماغ بنوعيها ُالكامنة ُ و ُالحالية ُ يوجد اختبار آخر وهو تعيين ما يسمى بفترة التخلق الصمغي Induction period (ISO 7536, ASTM D 525). ويقصد بذلك الناتج عن ازدياد نسبة التأكسد في المنتوج البترولي. وهو يسمح بتقدير خطر تكوين الصمغ أثناء التخزين. توضع عينة من وقود البنزين في قنبلة مليئة بالأوكسجين عند درجة حرارة 100 °C وتحت ضغط 7 bar وبواسطة مانومتر نتبع تطور ضغط الأوكسجين وفق الزمن. ثم نسجل الوقت الموافق لأول سقوط الضغط وهو دليل على بداية التأكسد. إذا لم يطرأ أي شيء يوقف الإختبار بعد 960 دقيقة أي بعد 16 ساعة، فإن هذا الوقت يوافق فترة التخلق الصمغي. المواصفات الأوروبية (EN228) تفرض بالنسبة لوقود البنزين خال من الرصاص (Eurosuper) فترة التخلق دنيا 360 دقيقة، بينما في الولايات المتحدة فقط 240 دقيقة حسب (ASTM D 4814).

الجدول 11.7 الاستهلاك العالمي للمركبات الأوكسيجينية

المركبات	الكمية 1000 طن / سنويا	نسبة المركبات في حوض النزين (%)
MTBE	15000	2.01
Ethanol	11000	1.47
ETBE	200	0.03
TAME	300	0.04
المجموع	26500	3.55

4.1.2.7 محتوى الكبريت

من الخواص الأخرى ذات الأهمية الكبيرة هو خلو البنزين من مركبات الكبريت المحدثة للتآكل، فقد حددت المواصفات في هذا الشأن كمية الكبريت الكلي كحد أعلى بـ % 0.17 للوقود الممتاز و % 0.15 للوقود العادي.

إن وجود الكبريت في أي شكل من الأشكال غير مرغوب فيه إطلاقا في البنزين فهو من الشوائب الضارة ولو أن درجة ضرره تختلف من مركب لآخر، فبينما نجد أن مركبات التيوفين ومركبات الكبريت الحاصلة من ضروب المركبتان غير المعالجة وكبريت الكربون قليلة الضرر نسبيا، نرى أن المركبات الأخرى ككبريتيد الهيدروجين وأنواع المركبتان والكبريت الحر أشد ضررا. ومن بين الأضرار الناجمة عن وجود الكبريت S في البنزين هو الحصول على الحامض الكبريتيك، حيث يتأكسد الكبريت عند الاحتراق إلى أوكسيد الكبريت SO_2 ثم إلى ثالث أوكسيد الكبريت SO_3. وأخيرا وبحضور الماء يتحول هذا الأخير إلى حامض الكبريتيك H_2SO_4 الذي يؤدي إلى تآكل أجزاء المحرك وتوقفه وبالتالي تلفه.

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4$$

ومن ناحية أخرى احتواء بنزين السيارات على مركبات كبريتية يخفض من مدى حساسية الرصاص للبنزين عند إضافة رابع أثيلات الرصاص له وبذلك يقلل من فعالية هذا الأخير في مقاومته للفرقعة. كذلك يؤدي وجود مواد كبريتية إلى التآكل المباشر للصهاريج عند تخزين البنزين وكل القنوات المستعملة للنقل. وأخيرا ورغم المجهودات الجبارة التي يحاول من خلالها مكرروا النفط إنتاج مواد بترولية خالية من الكبريت إلا أنه لازال هذا الأخير يعتبر أحد المسببات الهامة في تلوث البيئة.

2.2.7 بنـزين الطائرات

بالرغم من أنه أصبح ذا أهمية قليلة منذ ظهور محركات الطائرات النفاثة إلا أن بنزين الطائرات لا زال سوقا مهما يستعمل للطائرات الصغيرة الخاصة بالسياحة مجهزة بمحركات ذات المكابس. إن البنزين المستعمل في هذه الطائرات يختلف بطبيعة الحال عن بنزين السيارات، ولأسباب تتعلق بالسلامة فإن هذا البنزين عبارة عن قطفة بترولية خفيفة يجرى غليانها في مجال °C 170 – 40 بحيث لا يتعدى تبخر % 10 درجة حرارة 75°C وهي التي تشير إلى وجود قطفات خفيفة ضعيفة تمنع ظهور ما يسمى بالموقيات البخارية التي تؤدي كما سبق ذكره إلى ضياع كثير من البنزين السائل في التغذية. كذلك وجود القطفات الثقيلة بشكل ضعيف يؤدي إلى الحد من اتساخ المحرك والذي يعتبر العدو القاتل للمحرك عند الإقلاع بحيث يحدد تبخر % 90 عند درجة حرارة °C 135.

عمل محرك الطيران يختلف تماما عن محرك السيارة للأسباب التالية:

- كل محركات الطيران مزودة بضاغطة.
- محرك الطائرة يعمل وفق نظامين:

1-نظام عند الإقلاع وعند القتال حيث يبحث القدرة القصوى.

2-نظام عند السرعة القصوى حيث يبحث عن الإستهلاك الأدنى .

ومهما كان من أمر فإن الشغل الشاغل لمحرك الطائرة هو الحصول على القدرة القصوى مع وزن أقل ودون ازدحام.
يتميز بنزين الطائرة بميزتين أساسيتين هما:

الأولى تتعلق بعمل المحرك عند استعمال مخلوط مفتقر نوعا ما وهذا عندما تكون الطائرة في سرعتها القصوى. في هذه الحالة العدد الأكتاني (MON) المحصل عليه يتحول إما إلى عدد أكتاني "طيران"إذا كانت قيمته أقل من 100 أو إلي دليل الآداء. لإيجاد هذه القيم توجد جداول في الكتب المتخصصة.

الثانية عند إقلاع الطائرة، عندئذ يستخدم المخلوط الغني أو المستوفر. في هذه الحالة يحدد العدد الأكتاني وفق اختبار ASTM D909 والمسمى أيضا بطريقة Supercharge Methode أو طريقة F4 أي طريقة تعزيز التغذية. فإذا كانت نتيجة الإختبار أقل من 100 عندئذ يعبر عنه بالعدد الأكتاني. أما إذا كانت النتيجة أكثر من 100 فإن هذا الأخير يعبر عنه بدليل الآداء (40)، في هذه الحالة تكون مقاومة هذا البنزين للخبط مشابهة لمقاومة الإيزوأوكتان مضافا إليه ما يعادل 0.3 g في اللتر الواحد من الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$. وهنا يمكن حساب دليل الآداء حسب الصيغة التالية:

$$\text{دليل الآداء} = \frac{2800}{120 - \text{العدد الأكتاني المقاس}}$$

يستعمل عادة للطيران الخفيف للسياحة البنزين الممتاز للسيارات ذي العدد الأوكتاني 98-99، أما بنزين الطائرات الأكثر قوة والخاص بنقل البضائع، عدد أوكتانه يزيد عن 100. الجدول 12.7 يبين الخصائص الأساسية لهذه المنتجات.

يوجد ثلاثة أصناف لوقود الطائرات، كل صنف يتمثل برقمين وهم على التوالي بنزين80/87 وبنزين 100/130 وبنزين 100/130LL كما هو مبين في الجدول 12.7.

الجدول 12.7 المواصفات الأساسية لمختلف أصناف بنزين الطائرات

الخصائص		القيمة المحددة (كل الأصناف) الأدنى	القيمة المحددة (كل الأصناف) القصوى	طريقة الاختبار
درجة حرارة التقطير حسب ASTM				
المقطر % 10			75	
المقطر % 50			105	ASTM D 86
المقطر % 90			170	
النقطة النهائية للتقطير الحد الأقصى (°C)				
ضغط البخار عند 37.8°C	(mbar)	385	490	ASTM D 2551 ASTM D 323
نقطة تلاشي البلورات	(°C)		- 60	ASTM D 2386
محتوى الكبريت وزنا	(ppm)		500	ASTM D1266

للإشارة يطلق على هذه الأوصاف لوقود الطائرات بالدرجات: درجة 80، درجة 100 ودرجة 100LL تشير الأرقام الواطئة 80، 100، إلى القيم الأدنى للعدد الأوكتاني (MON) أو دليل الآداء المسموح بها للاستعمال في الخليط الفقير. أما الأرقام العالية

أي الأرقام المسمات بدليل الأداء فهي تمثل أيضا الحد الأدنى للأعداد الأوكتانية في الخليط الغني. أما الحرفان المعتمدان LL أيLow Lead يقصد به الرصاص المضاف المنخفض.

وحسب الجدول 12.7 فإن بنزين الطائرات يجب أن يكون له:

- ضغط بخاري ضعيف أي أقل من 490 mbar وذلك لتفادي التجمد الممكن تشكيله عند درجات الحرارة المنخفضة الموجودة على علو.
- نقطة نهائية للتقطير أقل من 170 °C لتحديد تشكيل الترسبات ونتائجها الوخيمة وهي فقدان القوة وتبريد مضطرب.
- ثبات عند درجات الحرارة المنخفضة ويقصد به عدم تشكيل البلورات عند 58 °C– وذلك لمنع سد الراشحات وأنابيب التغذية.
- أخيرا محتوى الكبريت لا يتعدى % 0.05 للأسباب المعروفة.

تجدر الإشارة هنا أن وقود البنزين للطيران العسكري هو من صنف 115/145 ومحتوى الرصاص فيه يصل إلى 1.28 g/litre.

الجدول 12.7 المواصفات الأساسية لمختلف أصناف بنزين الطائرات (تكملة)

الخصائص	الدرجات			طريقة الاختبار
	80/87	100/130	100/130LL	
الرقم الأوكتاني أو رقم الأداء في خليط فقير				ASTM D 2900
الرقم الأوكتاني الحد الأدنى	80	100	100	
في خليط غني الرقم الأوكتاني الحد الأدنى	87			ASTM D 909
رقم الأداء الحد الأدنى	130	130	-	
محتوى الرصاص الأقصى (g/litre)	0.14	1.12	0.56	ASTM D 2590

3.2.7 البدائل لوقود البنزين العادي

من المعروف والمؤكد أن المخزون العالمي للنفط بدأ يستنفذ بشكل تصاعدي نظرا للاستهلاك الكبير والواسع له. ثم إن أزمة 1973 النفطية التي أحدثت تحولات جذرية في سوق المنتجات النفطية حيث تخللها نقص واضح في كمية النفط المعالج والتي تبعها نقص كبير في استهلاك الوقود بأنواعه المختلفة، جعلت الدول الصناعية تفكر جديا في إيجاد بدائل لوقود لبنزين العادي.

وبالفعل ومن أجل معالجة هذا الوضع والتصدي له والحاجة إلى استقلالية الدول المستوردة للنفط عن الدول المنتجة له من ناحية، والمساهمة في الحفاظ على البيئة من ناحية أخرى، يتم حاليا تحضير وتطوير بدائل لأنواع الوقود العادي بأنواع أخرى متعددة والتي أصبحت تعتبر من مكونات الطاقة المستقبلية وهي:

- غاز البترول المسال/ وقود، GPL/c
- الغاز الطبيعي/ مركبة، GNV
- الوقود الحيوي، Biocarburant أو Bio-fuel
- الوقود السائل الاصطناعي، Fuel Liquidate Synthese.

1.3.2.7 غاز البترول المسال/ وقود GPL/c

غاز البترول المسال المستعمل كوقود للسيارات والمسمى بالفرنسية GPL-carburant أو باختصارGPL/c هو مزيج من البروبان والبوتان يحتوي على أكثر من % 19 حجماً وأقل من % 50 حجماً من مركبات C_3 (البروبان والبروبيلين) وعلى حوالي % 50 من مركبات (C_4) إيزوبيوتان وبيوتان.

ومن خصائصه الفيزيائية أن GPL-C له القيمة الحرارية الصافية أي الدنيا وزنا (Q_{nm}) أو $(PCI)_m$ (kJ/kg) عالية وأكثر من الذي يملكها البنزين أو زيت الغاز الجدول 13.7. ولكن وبما أنه كثافته ضعيفة فإن القيمة الحرارية الصافية أو الدنيا حجما (Q_{nv}) أو $(PCI)_v$ تصبح أقل من الذي يملكها بقية الوقود السائل، وهذا ما ينجر عنه زيادة في الإستهلاك حوالي % 20 غير أن هذه الزيادة ستتعوض بشكل كبير عند شرائه باللتر عند محطة التوزيع حيث اللتر لـ GPL-C أقل بكثير من سعر البنزين.

الجدول 13.7 القيم الحرارية الدنيا وزنا وحجما لـGPL/c مقارنة مع القيم الحرارية للوقود التقليدي

الخصائص	أورومتاز	غازأويل	البروبان التجاري	البيوتان التجاري	(GPL/C)
الكثافة (سائل) (kg/dm^3)	0.725-0.780	0.820-0.860	0.51	0.58	0.51-0.58
القيمة الحرارية الدنيا وزنا (MJ/kg) (Q_{nm})	42.7	42.6	46.0	45.6	45.8
القيمة الحرارية الدنيا حجما (MJ/d) (Q_{nv})	32.0	35.8	23.5	26.4	25.0

من مواصفاته الكيميائية الهامة كوقود للسيارات العدد الأوكتاني MON الذي حددته التعليمة الأوروبية EN 589 بأن يكون أكثر من 89 مما يجعل محتوى الأوليفينات محدودا حيث العدد الأوكتاني لهذه الأخيرة ضعيف جدا من ناحية، وتأثيرها السلبي على النظافة (تكوين الرانتيجات) من ناحية أخرى.

كذلك حدد ضغطه البخاري إلى أقل من 15.50 bar عند 40 °C، (مواصفة ISO 4256) وذلك مراعاة مع سلامة الخزانات حتى لا تقع حوادث في حالة ضغوط عالية وخاصة في فصل الصيف.

أما في فصل الشتاء فإنه يجب أن تكون قيمة الضغط البخاري لـ GPL-C في حدود الحد الأدنى وذلك لتسهيل بدء تشغيل المحرك.

هناك مواصفات أخري لا تقل أهمية أيضا مثل:

- اختبار تحديد محتوى البوتاديين إلى % 0.5 وزنا (ISO 7941)
- اختبار عدم وجود كبريتيد الهيدروجين H_2S ، (ISO 8819)
- اختبار التآكل على صفيحة من النحاس (ISO 6251)

كذلك يمتاز GPL/c بصفات بيئية هائلة منها أنه وقود نظيف، بدون شوائب (محتوى الكبريت فيه ضعيف جدا) ، دون إضافات ضارة (لا رصاص ولا بنزول) ، حيث الإنبعاثات من علبة العادم غير سامة لعدم وجود الهيدروكابونات

الأروماتية، وضعيفة جدا مثل ثاني أوكسيد الكربون CO_2. وأخيرا وليس آخرا فهو وقود قليل التبخر حيث الخزان الذي يعبؤ فيه الغاز المسال وطبقا لشروط السلامة أن يكون مسيكا للغاز أي عديم التسرب إذن فهو لا يعمل على تلوث البيئة لذا يعتبر من الخيارات البديلة والهامة للبنزين الحالي.

بالإضافة إلى هدا فهو يتمتع في أغلب الأحيان برسم ضريبي غير مرتفع. لدلك أصبح يستعمل كوقود للسيارات بدل البنزين في عديد من البلدان، كاليابان، الولايات المتحدة الأمريكية، دول أوروبا الغربية، بعض الدول العربية ومن بينها الجزائر.

وبالرغم من أن استعماله عالميا في وسائل النقل نما بشكل بطيء حيث بلغ استهلاكه % 6.6 سنة 1990 ليرتفع قليلا إلى % 8.1 سنة 2004 من مجموع الغاز البترولي المسال المنتج عالميا، إلا أن هناك بعض العوائق خفضت من تطوره وهي:

- الكلفة العالية عند شراء السيارة إذ بها منظومتان لاستخدام الوقود وهما منظومة الوقود التقليدي أي البنزين ومنظومة غاز البترول المسال، إضافة إلى التكلفة الخاصة بما يسمى "الخدمة ما بعد البيع".
- كميات الغاز GPL/c المستعمل محددة قسرا.

لذا يعتبر أن منظومة استخدام الغاز البترولي المسال لم تصل بعد إلى الأفضل.

أما بقية التطبيقات لمادة GPL غير وسائل النقل، فهي حوالي % 25 للبتروكيمياويات و % 67 كوقود لإنتاج للطاقة الحرارية.

2.3.2.7 الغاز الطبيعي/ مركبة (GNV)

كان استخدام الغاز الطبيعي لحد الآن حكرا على قطاعات محددة مثل القطاع المنزلي والقطاع الصناعي كالتدفئة وإنتاج الطاقة الحرارية وأيضا قطاع الكيمياء. أما تطبيقاته في مجال النقل فقد كان شبه منعدما نظرا لما يتمتع به الوقود الكلاسيكي السائل (بنزين، غازأويل والوقود النفاث) من سهولة في استعماله في المحركات المعروفة حاليا والمصنوعة لهذا الغرض. وقبل أن نتطرق إلى استخدام الغاز الطلبعي كوقود للسيارات أو للمركبات بصفة عامة يجب دراسة مكوناته وشيئا من خصائصه الغيزيائية والكيميائية.

يتكون الغاز الطبيعي أساسا من الميثان حيث محتواه من هذا الأخير يكون من 80 إلى % 95 حسب موقعه الجغرافي. خواصه الكيميائية والفيزيائية قريبة جدا من خواص غاز الميثان ولكنها تعتمد أيضا على نسب بقية المركبات التي يحتوي عليها الغاز الطبيعي.

أما التركيب الكيمياوي، بالإضافة إلى الميثان توجد مركبات أخرى وفق النظام التناقصي تركيزًا: الإيثان بين (1 و % 8) البروبان إلى غاية (% 2) البيوتانات والبنتانات أقل من (% 1) . هذا ويحتوي الغاز الطبيعي على مركبات خاملة مثل الأزوت (14.3) الموجود في حقل غرونينل بهولاندا وثاني أوكسيد الكربون CO_2 (بين % 0.9 و% 44). تجدر الإشارة هنا أن بعض حقول الغاز الطبيعي في العالم مثل حقل أوش بباكستان Uch (Pakistan) يحتوي على غازات خفيفة التركيز تحتوي على أكثر من (40%) من CO_2. الجدول 14.7 يبين التركيبة الكيماوية لبعض الغازات الطبيعية في بعض دول العالم (59).

ونظرا لتمتعه ببعض المزايا التي قد لا توجد في المصادر الأحفورية الأخرى كالنفط والفحم، كتوافره عالميا بكثرة وقيمته الحرارية العالية، إضافة إلى أنه مصدر ممتاز لطاقة نظيفة خال من الكبريت أو به مقادير قليلة لا تؤثر على البيئة (أنظر

المقدمة) ولأسباب تنوع مصادر الطاقة بدأت في مناطق عديدة من العالم تتجه الأنظار نحو استخدامه كوقود لمختلف السيارات السياحية أو الشاحنات، خاصة أو عمومية.

الجدول 14.7 التركيب الكيمياوي لبعض الغازات الطبيعية الموجودة في العالم

المكونات	Groningue (هولاندا)	Lacq (فرنسا)	Parentis (فرنسا)	Ekofisk (النرويج)	Frigg (النرويج)	Hassi Rmel* (الجزائر)	Ourengoï (روسيا)	Uch (باكستان)
الميثان	81.3	69.0	73.6	83.3	95.7	83.7	85.3	27.3
الإيثان	2.9	3.0	10.2	8.5	3.6	6.8	5.8	0.7
البروبان	0.4	0.9	7.6	3.4	-	2.1	5.3	0.3
البيوتانات	0.1	0.5	5.0	1,5	-	0.8	2.1	0.3
C^+	0.1	0.5	3.6	1.0	-	0.4	0.2	-
N_2	14.3	1.5	-	-	-	-	-	-
H_2S	-	15.3	-	-	-	-	-	-
CO_2	0.9	9.3	-	2.0	0.3	0.2	0.4	46.2

المكونات	Kapuni (زيلاندا الجديدة)	Los Angeles** (الولايات المتحدة)	Viking-kinselta (كندا)	Maracaïbo (فنزويلا)	Uthmaniyah (العربية السعودية)	Burgan (الكويت)	Kirkuk (العراق)	Ardjuna (أندونيسيا)
الميثان	45.6	86.5	91.9	82.0	55.5	74.3	56.9	65.7
الإيثان	5.8	8.0	2.0	10.0	18.0	14.0	21.2	8.5
البروبان	2.9	1.9	0.9	3.7	9.8	5.8	6.0	14.5
البيوتانات	1.1	0.3	0.3	1.9	4.5	2.0	3.7	5.1
C^+	0.8	0.2	-	0.7	1.6	0.9	1.6	0.8
N_2	-	2.6	4.9	1.5	0.2	2.9	-	1.3
H_2S	-	-	-	-	1.5	0.1	3.5	-
CO_2	43.8	0.5	-	0.2	8.9	-	7.1	4.1

إلى غاية 1996 عدد المركبات المستعملة لهذا الوقود كان يقدر بحوالي مليون واحد مركبة موزعة على الدول التالية وهي إيطاليا، الأرجنيتن، كندا، زيلاندا الجديدة والولايات المتحدة الأمريكية ومجموعة الدول المستقلة التي تضم دول الإتحاد السوفياتي السابق (59). وفي سنة 2005، بلغ عدد نماذج المركبات المصنوعة من طرف تسع صانعي السيارات 14 نموذج حيث وصل عدد المركبات في العالم التي تسير بالغاز الطبيعي أكثر من 3 ملايين مركبة. غير أن له بعض المشاكل ككل وقود منها مشكل التخزين والتموين حيث أنه ثقيل ومربك في السيارة بسبب حجم الخزان بالإضافة إلى فقدان بعض الشيء من قدرة المحرك مقارنة مع البنزين العادي (62).

تجدر الإشارة في هذا الصدد أن القيمة الحرارية الصافية أي وزنا (Q_{nm}) أو ($PCI)_m$ للغاز الطبيعي عالية نوعا ما بحوالي % 10 من التي يملكها الوقود السائل العادي، إذ لمردود مساو مع المحركات ذات التموين بالوقود التقليدي فإن الإستهلاك وزنا للمحركات المغذية بالغاز الطبيعي يكون منخفضا بنفس الكمية.

من ناحية أخرى يجب القول أن القيمة الحرارية الدنيا للغاز الطبيعي متناقصة حسب محتوى الغازات الخاملة (CO_2 , N_2) . استخدامه كوقود أنه لا يحتاج إلى تغيير كبير في المحرك وبالنسبة للبيئة فهو يمثل مزايا كبيرة حيث تخفض الإنبعاثات الملوثة عند خروجها من علبة العادم إلى % 25 ، وخاصة إذا كانت العربة مجهزة لاستعمال هذا النوع من الوقود.

كذلك من خصائصه أن المحركات المستعملة لهذا النوع من الوقود تعطي مردودا طاقويا مطابقا مع انخفاض الإنبعاثات السامة المطلوبة. فغازات علبة العادم لا تنفث لا أكسيدات الكبريت، ولا أكسيدات الرصاص ولا الجزيئات.

ويمكن أن يخزن الغاز الطبيعي في الصندوق الخلفي للسيارة (المركبة) على طريقتين:

• إما على شكل غاز عند درجة حرارة المحيط وضغط مرتفع جدا (200 bar or 20 MPa). وهو مايسمى بالغاز الطبيعي المضغوط (GNC).

• أو على شكل سائل عند درجة الحرارة الخفيضة (-161°C) Cryogenic temperature و ضغط جوي. ويسمى بالغازالطبيعي المسال (GNL).

غير أن استعماله على شكل غاز مضغوط لقي رواجا واستحسانا كبيرين في العالم مكان استخدامه على شكل سائل. إذ أن الطريقة الأولى تعتبر غير مكلفة وسهل استخدامها بينما طريقة السائل تحتاج إلى وضع تقنية الحرارة الخفيضة المعقدة بالرغم من أن حجم ووزن خزان لتخزين الغاز المسال أقل بكثير من خزان الغاز المضغوط بحيث نسبة ربح المكان قد تصل إلى الثلث.

3.3.2.7 الوقود الحيوي Biofuels

استخدام الوقود الحيوي في المحركات لم يكن وليد الأمس القريب. في 1911 كتب رودولف ديزل Rudolph Diesel أنه يمكن تغذية محرك الديزل بالزيوت النباتية، وقام آنذاك باستخدام زيت الفول السوداني كوقود لمحركه (45). وقد استعمل تدريجيا على درجات مختلفة في تغذية المحركات بدءا بالاستبدال الجزئي أو الكلي للبنزين بما يسمى الكحول المحول الصفات أو كحول ممسوخ Denatured alcohol منذ نهاية القرن التاسع عشر. و أصبح في السنوات الأخيرة محل اهتمام كبير لدى الدول والشركات البترولية والجامعات ومؤسسات البحث العلمي نظرا للإحساس الكبير ببدء ندرة النفط من جهة والنشاط المتزايد من انبعاث غازات الإحتباس الحراري الناتج عن مختلف مصادر الوقود الأحفوري مثل النفط والفحم والغاز التي تتسبب في ظاهرة التغيرات المناخية في العالم من جهة أخرى.

ويعتبر الوقود الحيوي Biofuels أحد أهم مصادر الطاقة المستقبلية المستخرجة من الكائنات الحية سواء النباتية أو الحيوانية منها. وهو واحد من مصادر الطاقة المتجددة الهامة خلافا لغيره من المصادر الأخرى الطبيعية كالنفط والغاز والفحم الحجري وكذلك الوقود النووي.

وقد اقتصر في السنوات الأخيرة مصطلح الوقود الحيوي على الإيثانول المستعمل في محركات البنزين و وقود الديزل الحيوي وأصبح يعرف بالسلسلة الكلاسيكية أو الجيل الأول.

ومن هذا المنطلق يمكن تقسيم الوقود الحيوي إلى جيلين بل إلى ثلاثة أجيال.

1 – **الجيل الأول** ينقسم إلى مجموعتين كبيرتين هما:

أ- الإيثانول الحيوي Bio-Ethanol وهو وقود حيوي ينتج من أي محصول يحتوي على نشويات أو سكر بشكل أساسي. وهو كحول يستحصل عن طريق تخمير السكر الآتي من الشمندر أو قصب السكر أو عن طريق النشاء المستخرج من الحبوب– قمح أو ذرة. يمكن خلطه مباشرة مع وقود البنزين بكميات بدءا من % 5 إلى % 26 بل وإلى أكثر من هذا. ويستعمل بكثرة في كل من البرازيل والولايات المتحدة. وحسب الوكالة الدولية للطاقة (64) تم إنتاج الإيثانول الحيوي سنة 2005 في بعض دول العالم موزعا كالتالي: % 1 في كل من الهند وكندا، % 3 في كل من أوروبا والصين، % 44 في الولايات المتحدة الأمريكية، % 48 في البرازيل. غير أن له بعض العقبات وقفت في وجه انتشاره:

- الكثافة الطاقوية ضعيفة مما للبنزين العادي. الإيثانول الحيوي يملك % 66 مما يملكه البنزين (65).
- له صفة التآكل، نورانية اللهيب ضعيفة، ضغط بخاره منخفض جدا مما يجعل بدء اشتغال المحرك على البارد صعبا جدا، له قابلية الخلط مع الماء.
- التكلفة العالية مقارنة بالوقود العادي؛
- صعوبة إنتاجه بكمية كبيرة نظرا لتنافسه في السوق الغذائي العالمي مما نتج عنه نقصا في المواد الغذائية وارتفاعا في الأسعار(66).

لذا أصبح يفضل استعماله على شكل إيثيل تيريت بوتيل أثير ETBE كما أشرنا إليه سابقا، أنظر(2.1.2.7) .

ب- وقود الديزل الحيوي أو بيو الديزل Biodiesel ويسوق حاليا باسم "دييستر" (Diester) والموجه لمحرك الديزل. وهو مركب يحضر أساسا من نباتات تحتوي على زيت نباتي مثل زيت اللفت Turnip oil، زيت السلجم Colza oil، زيت عباد الشمس Tournesol oil، زيت فول الصويا Soya or soybean oil وزيت ورقة النخيل Palm oil (67) حيث يتم أسترت Esterify الزيت النباتي مع الميثانول للحصول على منتج يتكون من مجموعة يطلق عليها مثيل ستر للزيت النبات Ester méthylique d'huile végétale (EMHV) ، Methyl ester of vegetable oil (68). هذا ويخلط الديزل الحيوي مع زيت الغاز بنسب تتراوح بين 2 و % 5 .

ودائما وحسب الوكالة الدولية للطاقة (64) ودائما سنة 2005 فإن أوروبا تأتي في المركز الأول بـ % 90 من إنتاج البيوديزل تليها الولايات المتحدة الأمريكية بـ % 8 والبرازيل بـ % 2 فقط.

للبيوالديزل خصائص قريبة جدا من خصائص الغاز أويل أي زيت الغاز وفي الوقت نفسه فهو يتمتع بمزايا هامة لا تجدها في الغازأويل التقليدي ليس فقط بالنسبة للمحافظة على البيئة إذ يسمح بتخفيض غازات الإحتباس الحراري أوما يسمى بظاهرة الدفيئات من 60 إلى % 70 ولكن أيضا تقنييا داخل المحرك إذ بعد أبحاث أجريت في المعهد الفرنسي للبترول تبين أن البيو الديزل يسمح بتحسين قدرة التزييت Lubricating power في المحرك.

2- **الجيل الثاني** والمعبر عنه بالوقود الحيوي هو عبارة عن وقود يصنع من الخشب السليلوزي lignocellulosique وهي مخلفات زراعية كسيقان الزرع والتبن الحبوبي (قمح، شعير) أو مخلفات غابية كأوراق الصفصاف أو نفايات عضوية مثل مخلفات محطات التنقية والتي يطلق عليها بالكتلة الحيوية Biomass بحيث تعتبر مصدرا للطاقة غير محدودة ولا تدخل في المنافسة مع الإسعمال الغذائي.

توجد طريقتان لتحويل هذه الكتلة الحيوية إلى سائل:

أ- الطريقة البيوكيميائية أو كيميائي حيوي وهي تحويل الكتلة الحيوية إلى إيثانول سليلوزي.

ب- الطريقة الكيميائية الحرارية وهي تحويل الكتلة الحيوية إلى إنتاج وقود.

أ- الطريقة البيوكيماوة أو كيميائي حيوي، في هذه الطريقة تشتمل الكتلة الحيوية على ثلاث عناصر وهي السليولوز Cellulose، نصف سليولوز Semi-cellulose ومادة ليجنين (Lignine) غير أنه يفضل استعمال السليولوز فقط لأن تحويله إلى إيثانول سليلوزي أسهل من بقية العناصر. تتم هذه الطريقة على 3 مراحل. المرحلة الأولى يتم فيها استخراج السليولوز ثم تحويل هذا الأخير إلى غلوكوز (Glucose) عن طريق التحليل بالماء بمساعدة خميرة الأنزيمات (Enzyme).

المرحلة الثانية يخمر الغلوكوز بواسطة الخميرة الكيميائية ليصبح إيثانول سليلوزي.

المرحلة الثالثة ينقى الإيثانول السليلوزي بواسطة التقطير وإزالة الماء أي التجفيف.

ب- الطريقة الكيماوية الحرارية أو مايسمى بالوقود السائل عن طريق البيوماس (بي.تي.إل) BTL. يتعلق الأمر بداية على تحميص الكتلة الحيوية ثم تغويزها أي تحويلها إلى غاز عند درجة حرارة أكثر من 1000 °C بحضور بخار الماء أو الأوكسجين. يحصل على ما يسمى بالغاز الإصطناعي Synthesis gas المركب من أحادي الكربون (CO) والهيدروجين *(H_2)*. ثم تأتي المرحلة التالية التي يتم فيها تطبيق تفاعل فيشر– تروبش Fischer –Tropsch وهو التحويل الكيميائي الوساطي للغاز الإصطناعي إلى برافينات خطية حيث يجري عليها عملية التكسير بواسطة الهيدروجين تليها عملية الأزمرة لنحصل في الأخير على غازأويل اصطناعي أو كيروسين ذات الجودة العالية.

3- **الجيل الثالث** وهو تصنيع الوقود الحيوي من الطحالب (Algues) (68) والفطريات المجهرية، Microscopic Fungus , Champignons microscopiques ويعتبر السبيل الأمثل لإنتاج وقود حيوي حيث تكلفة إنتاجه منخفضة، ليس هناك منافسة مع الطريقة الغذائية، أحجام الإنتاج غير محدودة، انخفاض محسوس في انبعاث ثاني أوكسيد الكربون CO_2 و النقص في تبعية الطاقة وأخيرا وليس آخرا لاتوجد منتجات مشتركة لتثمينها.

4.3.2.7 الوقود السائل الاصطناعي Fuels Liquidate Syntheses

يوجد حاليا ثلاث أنواع من الوقود السائل الاصطناعي. يتعلق الأمر بمجموعة من الوقود مصنوعة:

- من الغاز الطبيعي ويسمى الوقود – من الغاز إلى السائل Gas to Liquids (GTL)
- من الفحم ويسمى الوقود– من الفحم إلى السائل Coal to Liquids (CTL)
- من البيوماس ويسمى الوقود– من بيوماس إلى السائل Biomass to Liquids (BTL)

أ- الوقود السائل عن طريق الغاز الطبيعي GTL

طريقة إنتاج هذا الوقود تتم وفق تفاعل فيشر – تروبش Fischer-Tropsch المشهورة. وتتكون هذه العملية من ثلاث 03 وحدات أساسية وهي:

أولا وحدة إنتاج الغاز الاصطناعي ثم ثانيا عملية تفاعل فيشر – تروبش Fischer-Tropsch وثالثا عملية التكسير الهيدروجيني متبوعة بالتقطير التجزيئي لنحصل في الأخير على منتج يتألف من 1/4 وقود البنزين و 3/4 وقود الديزل.

يعتبر هذا النوع من الوقود من أجود أنواع الوقود المحصلة لحد الآن. لا يحتوي على كبريت، ولا أروماتيك ويفضي إلى انخفاض واضح في مجال انبعاث الجزيئات و الهيدروكربونات غير المحترقة و أكسيد الكربون CO. تكلفة إنتاج هذا النوع من الوقود انخفضت هذه السنوات الأخيرة بسبب تطور تقنيات الطرائق وحتى المردود ارتفع بسبب إيجاد جيل جديد من الوسائط.

يجب القول في هذا الصدد أن الغاز الطبيعي أصبح منفذا هاما وسوقا كبيرا للدول المنتجة لهذا الغاز ينافس بشكل جدي النفط الخام في الحصول على منتجات سائلة نقية وخالية تقريبا من التلوث تستعمل كوقود للبنزين.

ب- الوقود السائل عن طريق الفحم CTL

تعتبر هذه الطريقة مكلفة للغاية ولكنها تعتبر من الأهمية بمكان لدى بعض الدول وبشكل خاص بالنسبة للدول التي تملك مصادر هامة من الفحم كالصين والهند. غير أن هده الطريقة لا زالت في طريق التطوير والتحسين تقنيا واقتصاديا.

تجدر الإشارة في هذا الصدد أنه إضافة إلى المنتج الأساسي أي الوقود السائل يحصل أيضا على ثاني أوكسيد الكربون.

ج- الوقود السائل عن طريق البيوماس BTL (أنظر الوقود الحيوي الجيل الثالث) .

4.2.7 الكيروسين Kerosene

يعتبر الكيروسين من القطفات الوسطى لمنتجات التقطير الأولى التي تلي البنزين الابتدائي مباشرة، وهو بذلك يكون متوسط التطاير، إذ لا تزال به نسبة قليلة من البنزين، ولونه يميل إلى البياض المشوب بالاصفرار أو الاحمرار، مما يدل على وجود كمية من الهيدروكربونات الأروماتية. أما نطاق غليان الكيروسين فهو يتراوح بين 280 °C - 130 وحتى 300 °C. ويقع ضمن التشكيلة الهيدروكاربونية C_{10} - C_{14}. وقد يتغير نطاق غليانه وفقا للاستعمال كما أنه تجرى عليه اختبارات متعددة حسب نوع الكيروسين المطلوب. ومن هذه الاختبارات درجات نطاق الغليان (درجة بدء الغليان-درجة انتهاء الغليان)، نقطة الوميض Flash point، اختبار للون بطريقة الجمعية الأمريكية لتحليل المواد (ASTM)، نسبة الكبريت بطريقة المصباح Lamp Method، نقطة الدخان Smoke point، اختبار الاشتعال Burning test، نقطة التجمد Freezing point بالنسبة لإنتاج وقود النفاثات، ونسبة كبريت التآكل (Corrosive sulphur).

وللكيروسين استعمالات متعددة نذكر من بينها كيروسين الإنارة ، وقود الطائرات النفاثة، وقود محركات الجرارات الزراعية وأخرى.

1.4.2.7 كيروسين الإنارة Lighting Kerosene أو **زيت المصابيح** Lamp oil

لا زال إلى يومنا هذا تستعمل قطفة الكيروسين في عمليات الإنارة في القرى والمداشر بالمصابيح المعروفة بفوانيس زيت الكاز (الاسم المتعارف عليه شعبيا) وليس الغاز، إلا أن هذا الاستخدام أصبح على وشك الانقراض بعد دخول الكهرباء بقوة في البيوت والمنازل الريفية. كما أن استعماله في التدفئة والتسخين بقي محصورا. غير أن استخداماته في السكك الحديدية لا زال شائعا في الإشارة والتشوير. ومن خصائصه في التقطير أن يكون أقل من 90 % مقطر حجما عند حرارة 210 °C و 65 % أو أكثر عند 250 °C، 80 % أو أكثر عند 285 °C، مما يجعله من المذيبات الأكثر ثقلا نسبيا. لذا أهم ما يجب أن يتصف به هذا المنتج هو خلوه من المركبات العطرية أو ندرة وجودها لمنع تكوين الدخان أثناء الإضاءة في زجاجات المصابيح، وهو ما يعرف بـ

(اختبار الدخان Smoke point)، بالإضافة إلى عدم تكوين نسبة عالية من الهباب (السناج) على جدران المصابيح عند احتراقه (اختبار الاحتراق Burning test). لذلك يجب على كيروسين الإنارة أو التسخين أن لا يحتوي على نسبة مرتفعة من المركبات الكبريتية والنيتروجينية، وذلك لتفادي تكوين رائحة كريهة أثناء الاحتراق (اختبار نسبة الكبريت الكلي Total sulphur test) واختبار القواعد النيتروجينية، كما تحدد نقطة الوميض لتفادي احتمالات الحرائق أثناء استخدامه أو تخزينه أو نقله (اختبار نقطة الوميض Flash point test).

2.4.2.7 وقود الطائرات النفاثة

إن ظهور الطائرات النفاثة وتطورها بصورة فائقة خلال العقود الخمسة الماضية من القرن الماضي قد فتحت منفذا جديدا وسوقا واسعة لقطفات الكيروسين بحيث أصبح الوقود الأساسي في النقل الجوي والطيران العسكري ويتمتع بمزايا متعددة نذكر منها:

- الادخار بمادة البنزين لاستخدامها في مجالات أخرى.
- تقليل المخاطر نسبيا مقارنة ببنزين الطائرات ذي درجة التطاير العالية.
- توفر الكيروسين كناتج عرضي في المصافي البترولية ولا يحتاج إلى وحدات خاصة لإنتاجه بل يمكن الحصول عليه من وحدات التقطير الأولية، إلا أنه نظرا لاستعماله على ارتفاع جد عال وفي درجات الحرارة المنخفضة فهو ينفرد بمواصفات دقيقة وقاسية وخاصة فيما يتعلق بالماء والشوائب والمواد العالقة وذلك لضمان سلامة الطيران.

يوجد عدة أنواع من وقود الطائرات النفاثة حسب استعمالاتها سواء في الطيران المدني أو العسكري وتسميتها قد تختلف من بلد لآخر وفي هذا المجال يمكن وضع ثلاثة أصناف من الكيروسين مصنفة عالميا في الطيران المدني والعسكري وهي :

1- الكيروسين النفاث آ، Jet A أوJP1 أي Jet Propelled حسب التسمية الأمريكية، وهو يغلي في مجال 150 - 280°C تقريبا، ويطلق عليه في كل من إنكلترا والولايات المتحدة الأمريكية اسم كيروسين الطيران العنفي ATK (Aviation Turbine Kerosine).

2- الكيروسين "النفاث آ-1"، "JET A -1" حسب التسمية الأمريكية أو TR turboréacteur (TRO) حسب التسمية الفرنسية وهو لا يختلف كثيرا عن الكيروسين JET A. ويستعمل في الارتفاعات العالية وفي المناطق الباردة وهو النوع الذي لقي رواجا واسعا لدى كل الطيران المدني العالمي تقريبا.

3- الكيروسين "النفاث ب"، "JET-B" حسب التسمية الأمريكية أو "JP4" أو "TR4" حسب التسمية الفرنسية وهو المستعمل في لطيران العسكري ويتكون من قطارة واسعة تشمل المركبات الخفيفة بحيث يتمتع بمجال غليان واسع 240 °C – 50.

ويعرف بالولايات المتحدة الأمريكية وإنكلترا باسم غازولين الطيران العنفي Aviation Turbine Gasoline (ATG) .

بالإضافة إلى هذا يستعمل الطيران العسكري أنواع أخرى من الكيروسين النفاث مثلF45 أو F40 ولا تختلف هذه الأنواع في تطايرها عن الصنف الثالث.

يوجد نوع أخر من الكيروسين النفاث أثقل شيئا ما وأقل تطايرا من "TRO" أو "JET A -1" والذي يمكن تخزينه في حاملات الطائرات: يتعلق الأمر بـ TR5 أو JP5.

1.2.4.2.7 الخصائص الفيزيائية والكيماوية المطلوبة لوقود الطيران النفاث

هناك عدة عوامل تؤثر على عملية الاحتراق الداخلي لوقود الطيران النفاث وعلى كفاية الاحتراق وبالتالي على حسن أداء التشغيل، ومن أجل أن تتم عملية الاحتراق بشكل جيد، يجب على الوقود النفاث أن يتبخر بشكل سريع، وأن يكون مع الهواء خليطا مشبعا. وبالرغم من أن تركيب كل من جهاز حقن الوقود وغرفة الاحتراق يلعب دورا رئيسا، إلا أن بعض الخواص كالتطاير، التوتر السطحي (Surface tension) ، وكذلك اللزوجة لا يقل دورهم في عملية الاحتراق ورش الوقود في غرفة الاحتراق. لذا من مواصفات الوقود المطلوبة أن تكون درجة تقطير الأكثر من % 10 عند 204 °C، وأن تكون درجة نهاية الغليان أقل من 300 °C، وينبغي على اللزوجة الكينماتية أن تكون أقل من 8 mm^2/s عند 20 °C.

1- الخصائص الفيزيائية لوقود الطيران النفاث

يمثل مقياس الوزن النوعي للوقود النفاث أحد الخصائص المهمة إذ بواسطته يحدد معرفة حمولة الطائرة وتصميم خزان الوقود على أساس الحجم لمدى طيراني معين، إذ كما نعرف يعبأ الوقود على أساس وحدة الحجم، زد على ذلك، فإن العلاقة بين الوزن النوعي والقيمة الحرارية هي التي تحدد الطاقة اللازمة والضرورية للمجال الطيراني، وتؤثر في نفس الوقت على خواص ومزايا المحرك واستهلاك الوقود. وتزداد القيمة الحرارية لوحدات الحجم بارتفاع الوزن النوعي بينما تنخفض القيمة الحرارية لوحدات الأوزان بارتفاع الوزن النوعي لذا يجب أن يستخدم وقود يتمتع بوزن نوعي عال للحصول على أكبر طاقة. ومن ناحية أخرى فإن الوقود ذي الكثافة المرتفعة يساعد على تشكيل رواسب فحمية التي تتكون عادة عند وجود الهيدروكربونات العطرية لذلك حددت نسبة هذه الهيدروكربونات بأقل من % 25 . أما الكثافة فتكون عادة بين 0.760 – 0.840.

وتتمتع الهيدروكربونات النافتينية بقيمة حرارية عالية، لذا وجودها في الوقود النفاث مرغوب فيه. وقد حددت القيمة الحرارية الدنيا حسب مواصفات ASTM بـ 10250 kcal/kg.

2- الخصائص الكيماوية لوقود الطيران النفاث

كذلك يعتبر تكوين الدخان بكميات تفوق المواصفات دلالة على وجود المركبات العطرية أو المركبات الغنية بالكربون وتعتبر عملية احتراق الوقود النفاث المشبع بهذه المركبات أصعب من غيره ويكون مصحوبا بلهب دخاني. وتقاس نقطة الدخان Smoke point في مصباح معياري بالارتفاع الأكثر ممكنا للهب بدون تكوين دخان. وقد حددت مواصفات نقطة الدخان قيما تتراوح بين 10 و 40 mm، أما بالنسبة للكيروسين النفاث آ JET-A أو TRO فقد حدد له الحد الأدنى 25 mm.

إن لنقطة الدخان علاقة مباشرة بالتركيب الكيميائي للوقود، فالبرافينات ذات السلاسل المستقيمة تتميز بنقطة دخان عالية إذ حضورها في الوقود مرغوب فيه أما البرافينات ذات السلاسل المتفرعة (الإيزومبرات) فنقطة دخانها ضعيفة، وبشكل أقل بالنسبة للنافتينات والأروماتية على التوالي.

أ- الثبات الحراري للوقود

كذلك من الخصائص الضرورية والمهمة للوقود النفاث هو ما يسمى بمراقبة الثبات الحراري للوقود خلال التخزين وبوجه خاص عند ارتفاع درجات الحرارة أثناء الطيران. ويتم تقييم هذه الخاصية باختبار يسمى اختبار مقاومة الأكسدة

الحرارية للوقود النفاث Jet Fuel Thermal Oxidation Tester (JFTOT)، وهو يعبر عن مدى قابلية الوقود النفاث لتكوين المواد الصمغية والترسبات على سطوح المعادن ذات الحرارة العالية.

تمرر عينة من الوقود تحت ضغط 34.5 bar في أنبوب من الألومنيوم الساخن (260 °C للوقود النفاث نوع Jet AI) ثم بعد 2h30 من التجربة يسجل الفقد في الضغط عن طريق مرشح ذي 17 microns يوضع عند مخرج جهاز التسخين (ASTM D 3241). وحسب المواصفة المطلوبة يجب أن يكون للوقود النفاث نوع Jet AI أقل من 33 mbar.

وانطلاقا من هذا يتطلب من الوقود أن يكون نظيفا وخاليا من الماء والمواد العالقة وكل ما من شأنه أن يتسبب في انسداد الأنابيب المغذية مما قد يعرقل عمل المرشحات وأجهزة القياس وتذرية الوقود.

ب- خصائص الوقود النفاث عند انخفاض درجات الحرارة

ولما كانت عملية الطيران تتم على علو مرتفع وفي طبقات الجو العليا وبالتالي عند درجات الحرارة المنخفضة التي تتراوح بين 40 °C - و 50°C- ، فإنه ينبغي على الوقود النفاث أن يتمتع بسهولة الجريان وعدم تكوين البلورات الشمعية لضمان ضخه ووصوله إلى المحرك، ولهذا يتطلب معرفة نقطة تجمده. وقد أصبحت هذه الخاصية مطلبا أساسيا وضروريا و حددت بـ 50 °C- بالنسبة لـ TRO أو JET A –1 ، و 60 °C - بالنسبة لـ TR4 أو JET-B. إلا أن المحافظة على هذه الدرجات المنخفظة جدا ليس بالأمر السهل وخاصة عند وجود كمية جد قليلة من الماء حتى ولو كانت آثارا ذائبة في الوقود النفاث. وكما هو معروف فإن الماء، عند انخفاض درجة الحرارة، يصبح غير محلول ويترسب على شكل قطرات صغيرة و عند درجة الصفر يبدأ في التجمد، بحيث أن انخفاض درجة الحرارة على علو يحدث للماء المحلول ما يسمى بالذوبان التبادلي Demixtion والذي يتبلور فورا مما قد يتشكل خطر انسداد المرشحات. ويمكن تخفيض نسبة الماء المحلول بشكل جيد عن طريق تجفيفه بمواد مازة Adsorbent مثل الكربون المنشط Carbon activated أو جل السليكا Silicagel. وعلاوة على هذا يضاف إلي الوقود النفاث مواد مانعة التجمد وسنتطرق إليها لاحقا. ومن جهة أخرى، وبالإضافة إلى هذا فقد تم تصميم كل أجهزة التسخين المسبق للوقود النفاث فوق درجة الصفر. هذا ولنقطة التجمد علاقة مباشرة مع نقطة نهاية غليان الوقود، وبالإمكان تنظيم نقطة التجمد عن طريق تعديل نقطة نهاية الغليان. كذلك من خصائص الوقود النفاث مراقبة نقطة الوميض إذ تعتبر مقياسا للسلامة.

إن المكونات الشديدة التطاير الموجودة على سطح الكيروسين أو الوقود النفاث في حالة التخزين قد تكون ضمن حدود معينة للتركيز بين حدي الانفجارية مما يجعلها تشكل حتى في درجات الشديدة الانخفاض خطرا جديا بحيث أقل شرارة الكتروستاتية قد تحدث ما لا يحمد عقباه سواء على صهريج التخزين أوحتى على الوقود الكائن في صهريج الطائرة. ولهذا فإن صهاريج تخزين الوقود النفاث أو الكيروسين تخضع عادة لمقاييس متشددة، وتدرس دراسة عميقة قبل بنائها، وذلك لتفادي الأخطار التي قد تنجم عنها. وقد عينت نقطة الوميض في مجال 40 °C – 28. ويمكن أن يقال نفس الكلام بالنسبة لضغط البخار، فهذه الخاصية تعبر كذلك عن السلامة والأمن. ذلك أن تكييف الضغط Pressurization (أي الضغط في الطائرة يبقى مساويا لضغط الجو العادي) يمكن أن يشكل خطرا على سلامة الطيران. وتتراوح قيمة ضغط البخار بطريقة ريد بين 140 - 210 g/cm^2 . وأخيرا ينبغي للوقود النفاث أن يكون خاليا من الماء تماما للأسباب الأنفة الذكر، وأن يكون محتوى الكبريت يتراوح بين 0.1 - % 0.5 . الجدول 15.7 يبين مواصفات وقود الطيران المدني حسب ASTM 1655 – 66 T .

2.2.4.2.7 صياغة تركيب الوقود النفاث

يحضر الوقود النفاث كما سبق ذكره من المستقطرات الآتية أساسا من عمليات التقطير الإبتدائي للنفط الخام، وهي القطفة التي يتراوح نطاق غليانها بين 240 – 145 °C أنظر الجدول 15.7.

ويتوقف تحديد هذا النطاق حسب ظروف الإستعمال وتبعا لنوع الخام الذي يجري تقطيره. إلاأن هناك بعض المواصفات للوقود النفاث تجعل مهندسي المصافي مجبرين على تغييرها كلما دعت الضرورة لذلك، مز هذه المواصفات نذكر:

- نقطة التجمد التي يمكن ضبطها عن طريق توسيع نطاق الغليان للقطفة.
- محتوى الهيدروكربونات الأروماتية للنفط الخام الأصلي.
- شروط أخرى يجب الأخذ بعين الإعتبار وهي محتوى الكبريت، الحامضية ودرجة التعامل مع عوامل منع التآكل.

نشير في هذا الصدد أن عمليات التكسير بالهدرجة لقطفات الكيروسين وزيت الغاز وكذلك قطارات التقطير الفراغي تسمح على نحو جيد بالحصول على قطفات متوسطة يمكن إدخالها مباشرة في صياغة تركيب الوقود النفاث.

الجدول 15.7 خصائص الوقود النفاث حسب مواصفات منظمة الطيران العالمية (أياتا)

Specification for Aviation Turbine Fuels ASTM 1655 - 66 T

المواصفة		الكيروسين النفاث آ Jet A	الكيروسين النفاث آ- 1 JET A -1	الكيروسين النفاث ب JET-B
الوزن النوعي $spgr\ {}^{60}/_{60}$		0.8299-0.7753	0.8299-0.7753	0.8017-0.7507
درجات الغليان	(°C)	204.4	204.4	-
10 % حجما		-	-	143.0
20 % حجما		232.2	232.2	187.8
50 % حجما		-	-	243.3
90 % حجما				
الحد الأقصى لنهاية الغليان		287.8	287.8	-
متبقي التقطير	%حجما)	1.5	1.5	1.5
الفقد بالتقطير	%حجما)	1.5	1.5	1.5
ضغط البخار بطريقة ريد	(g/cm^2)	-	-	210
نقطة الوميض	(°C)	65.6 - 43.3	65.6 – 43.3	-
نقطة التجمد	(°C)	- 38	- 48	- 49
القيمة الحرارية الدنيا	(kcal / kg)	10222	10222	10222
المحتوى الكبريتي	(%وزنا)	0.3	0.3	0.3
نقطة الدخان	(حد أدنى)	25	25	25
المركبات الاروماتية	(%حجما)	20 حد أعلى	20 حد أعلى	20 حد أعلى
الراتنجات الموجودة	(mg/100ml)	7 حد أعلى	7 حد أعلى	7 حد أعلى

3.2.4.2.7 الاستعمالات الأخرى للكيروسين

يستخدم الكيروسين كذلك كوقود لمحركات الجرارات الزراعية ولبعض الأجهزة المائية. كذلك يستعمل هذا السائل في عمليات الطهي المنزلي بالإضافة إلى أغراض التدفئة والتسخين كما أشرنا سابقا. ومن مواصفاته الأساسية كوقود منزلي هي اللزوجة التي تعكس مدى قابلية ضخ المنتج للنقل والتذرية، زد على ذلك خاصية عدم احتوائه على نسبة مرتفعة من المركبات العطرية التي تتسبب في تكوين الدخان.

5.2.7 زيت الغاز أو (الغاز أويل) Gas- oil

من منتجات وحدات التكرير الابتدائية زيت الغاز، وهو قطفة وسطية تلي قطفة الكيروسين، وقد تتداخل معها أحيانا. مجال غليانها من 220 °C – 240 °C إلى 310 °C – 350 °C . ويتوقف تحديد هذا المجال حسب نوعية الزيت الخام الذي يجرى تقطيره أو على المعالجة الثانوية في المصفاة إن كانت ضرورية. فمثلا الزيت الخام ذو نسبة منخفضة من الكبريت يكون نطاق غليان زيت الغاز أوسع، كذلك يمكن زيادة مجال غليان الغاز أويل إذا أجريت عليه عملية الهدرجة الثانوية لإزالة الكبريت Hydrodesulfuration.

وقد كان الغازأويل لسنوات عديدة ذلك المنتوج الذي ليس له تلك الأهمية الكبيرة حيث كان يستعمل في محركات خشنة إن صح التعبير لا تتطلب تلك المواصفات الشديدة أو تستدعي عمليات تنقية أو أي عمليات معالجة أخرى. أما الآن فقد أصبح الغازأويل ذلك الوقود المهم يطلب عناية أكبر ومعالجته أكثر حيث أصبح يستعمل تقريبا في جميع المحركات ذات الإحتراق الداخلي.

وقد شاع استخدام زيت الغاز حاليا بكثرة كوقود للسيارات المزودة بمحركات الديزل ذات السرعة العالية والسرعة البطيئة ، و أعطي له اسم زيت الديزل (Diesel Oil) نسبة إلى محرك الديزل(أنظر الفصل الخامس).

منتجات أخرى قريبة من زيت الغاز لا تختلف كثيرا عن الغاز أويل تستهلك بكثرة في محركات الديزل مثل محركات سفن الصيد، الجرارات الفلاحية و مكنات الأشغال العمومية. مواصفات هذه المنتجات هي تقريبا نفس مواصفات الغاز أويل مع تغييرات بسيطة.

توجد كذلك منتجات أخرى من نوع الغاز أويل ولكنها ثقيلة تستخدم في محركات ديزل من الحجم الكبير وذات قدرة قوية كوحدات لجر قاطرات السكك الحديدية، ووحدات لدفع السفن الكبيرة، الجرارات البحرية، المعدات الثقيلة كمحركات شركة كاتربيلار Caterpillar الأمريكية المشهورة، أو في وحدات دفع المستعملة في وحدات حفر الآبار في البحار أو على اليابسة وأخيرا وليس آخرا في محركات الديزل لتوليد الطاقة الكهربائية.

وقد ازدادت أهمية هذا الوقود حاليا وأصبح منافسا عنيدا للبنزين ليس فقط في النقل الثقيل بل وحتى في السيارات ذات الأحجام الصغيرة، وترجع هذه الأهمية للأسباب التالية :

- التطور السريع في تكنولوجيا محركات الاحتراق الذاتي أي محركات الديزل ذات الأسطوانات الصغيرة.
- التوفير الجيد في الاستهلاك عند استعمال هذا النوع من المحركات.

• الانخفاض الهائل في الأسعار مقارنة بأسعار الغازولين إذ أن الرسوم المفروضة على زيت الديزل أقل بكثير من الرسوم على الغازولين.

1.5.2.7 خصائص زيت الغاز (الغازأويل)

إلى أواخر الستينات لم يكن لزيت الغاز تلك الأهمية التي أحيط بها وقود البنزين آنذاك إذ كان يتم استخدام كل من زيت الغاز ومحرك الديزل بشكل مرض دون أي جهد أو إكراه. غير أنه وبدءا من السبعينات ومع التطور السريع لصناعة محرك الديزل الصغير ذات الدوران السريع، ظهرت بعض العوائق خاصة تلك اللوائح المتعلقة بالمحافظة على البيئة التي أصبحت تزداد قسوة وشدة من حين لأخر والكل هذا مرتبط بشكل أو بأخر بتعزيز وتحسين بعض الخواص لزيت الغاز.

إذن وانطلاقا من هذا، أصبح لزيت الغاز شروطا ومتطلبات يجب أن تتوفر فيه حتى يستعمل كوقود في محركات الديزل ويمكن أن نلخصها كالتالي وهي:

1- الكثافة أو الوزن النوعي

2- التطاير أي نطاق الغليان المحدد ونقطة الوميض.

3- متطلبات الجريان والحركية عند انخفاض درجات الحرارة.

4- الاحتراق ويتعلق بالعدد السيتاني.

5- النظافة وتشمل مواصفات الكربون المتبقي، الرواسب، الماء والكبريت.

1. الكثافة أو الوزن النوعي.

تعتبر الكثافة أو الوزن النوعي من الخواص المهمة لزيت الغاز بحيث أن الأجزاء الخاصة بالحقن مثل مضخة حقن الوقود والحاقنات أو (البخاخات) قد تم ضبطها لتجهيز الكمية الواجب حقنها، بينما في غرفة الاحتراق فإن العامل الحاسم والأساسي هو نسبة الهواء إلى الوقود.

وكما سبق ذكره فإن للكثافة علاقة بالقيمة الحرارية لوحدة الحجم، حيث تزداد القيمة الحرارية لوحدات الحجم بارتفاع الوزن النوعي بينما تنخفض القيمة الحرارية لوحدات الأوزان بارتفاع الوزن النوعي وزيادتها عن المواصفات المحددة لها يؤدي إلى تكوين الدخان وانبعاث ما يسمى بأسود الكربون (سناج) من العادم. لذلك فإن تحديد قيمة دنيا للكثافة ضروري للحصول على قدرة عالية كافية لعمل المحرك.

تجدر الإشارة في الأخير إلا أن كثافة زيت الغاز الناتج من وحدات التكرير الابتدائية تكون عادة أقل من كثافة زيت الغاز الآتي من وحدات التكسير بجميع أنواعه، أضف إلا أن مصدر زيت الخام ونوعيته وكذلك مدى نطاق القطفة المستعملة لزيت الغاز الذي يعتبر من البارامترات المؤثرة بشكل مباشر على الكثافة.

وحسب المواصفات الأوروبية فإن زيوت الغاز التجارية تكون كثافتها بين $0.820 - 0.860\ kg/m^3$. أما في الولايات المتحدة الأمريكية فكثافة زيت الغاز هي في حدود $0.843\ kg/m^3$.

2. متطلبات التطاير

إن ظروف حقن زيت الغاز تحت ضغط مرتفع وتحويله أثناء الحقن إلى رذاذ بواسطة حاقن تفرض على هذا الوقود خصائص التطاير جد محددة. لذلك فإن نقطة بداية غليانه تكون في حدود 160 °C – 180 °C، وهذا معناه أنه يحتوي على مجموعة من الهيدروكربونات تشمل C_{14} -C_{20}، مما يضمن سهولة بدء تشغيل المحرك في أية درجة بيئية حتى في الجو البارد. أما نهاية نقطة الغليان فهي تعبر عن وجود قطفات ثقيلة في زيت الغاز، مما قد يؤدي إلى الاحتراق غير التام للوقود في المحرك وتكوين الدخان. لذا فإن المواصفات المطلوبة للقطفة المقطرة حسب منحنى التقطير لزيت الغاز تكون كالأتي (% حجما):

درجة غليان مقطر % 5 أكثر من 250 °C،

درجة غليان مقطر % 85 أقل من 350 °C،

درجة غليان مقطر % 95 أقل من 370 °C .

نقطة بدء الغليان ونقطة انتهاء الغليان لم تكونا موضوع المواصفات. وقد ترك لهما نطاق الغليان واسعا شيئا ما. فبالنسبة لنقطة بدء الغليان درجة غليانها تكون بين 160 °C–180 °C، أما نقطة انتهاء الغليان فدرجة غليانها تكون في حدود 350 °C -385 °C.

ومن ناحية أخرى يجب أن تكون نسبة القطفات الثقيلة غير مرتفعة كثيرة، وذلك تفاديا لتغيير عملية رذاذ زيت الغاز إلى قطرات صغيرة عند الحقن ومن ثم إلحاق الضرر بعملية الاحتراق. على عكس ذلك، تخفيفزيت الغاز بواسطة قطفات من نوع النفطا أو الكيروسين لا يقلل من أداء المحرك. وتستعمل هذه التقنية أحيانا عند الحاجة إلى تحسين خواص عند انخفاض درجة الحرارة.

وأخيرا فإن نقطة الوميض تكون بين 55 °C – 120 °C.

3. متطلبات الجريان والحركية

أ- اللزوجة :

تعتمد عملية الاحتراق وبوجه خاص على اللزوجة، إذ يجب على وقود زيت الغاز أن يتمتع بلزوجة بحدود معينة لضمان عملية التذرية المتكاملة وبالتالي عملية الاحتراق المستمر والمنتظم. وفعلا فإن وقودا ذي لزوجة عالية يزيد من فقد الضغط في مضخة حقن الوقود، ويؤدي إلى تشكيل قطرات كبيرة الحجم مما يخلق صعوبة في تحويل الوقود إلى رذاذ عند مزجه بالهواء، وأخيرا إلى احتراق رديء في المحرك. أما اللزوجة الواطئة فقد تحدث الاحتكاك في المضخة ومن ثم صعوبة عملها وبالتالي التلف السريع للمحرك.

منذ زمن ليس ببعيد كانت المواصفات العالمية للغازأويل تحدد لزوجة لا تقل عن 9.5 mm^2/s عند 20 °C، حاليا فقد تم تعيين مجال لتحديد اللزوجة بـ 2.5 mm^2/s كحد أدنى و 4.5 mm^2/s كحد أقصى وعند درجة 40 °C .

ب- خصائص زيت الغاز عند انخفاض درجات الحرارة

يتم نقل زيت الغاز من الخزان الرئيسي عن طريق مضخة تغذية الوقود إلى مضخة حقن الوقود مرورا بمرشحات ذات تشابك دقيق (بعض الميكرونات) . مضخة حقن الوقود هذه تعتبر من أهم العناصر المكونة للمحرك ومحكمة ميكانيكيا

بدقة عالية بحيث أن تشغيلها الحسن قد يضطرب بسبب وجود الشوائب والمواد الغريبة العالقة بالوقود وبالتالي غلق المجاري والمسالك التي يمر بها الوقود وخصوصا الأجزاء الداخلية للمضخة وفتحات التذرية الدقيقة للحاقنات.

كما سبق ذكره فإن زيت الغاز يحتوي على هيدروكربونات برافينية. بعض هذه البرافينات قد تتحول جزئيا عند انخفاض درجة الحرارة إلى بلورات قد تتسبب في انسداد المرشح الموجود بدائرة التغذية، مما قد ينجر عنه التوقف التام للسيارة. لهذه الاعتبارات تم وضع مواصفات دقيقة لزيت الغاز حتى وإن اتخذت إجراءات تكنولوجية تمنع حدوث هذه المشاكل مثل تسخين المرشحات.

أهم شروط زيت الغاز عند انخفاض درجات الحرارة، هو تمتعه بسهولة الجريان في بداية التشغيل، وهنا يتعلق الأمر بنقطتي التضبب أو التعكير Cloud Point والانسكاب Pour Point و أيضا ما يسمى بدرجة الحرارة الحدية للترشيح (TLF) Température Limite de Filtrabilité أو ما يسمى بالإنجليزية درجة حرارة انسداد المرشح البارد Cold Filter Plugging Point (CFPP)، والتي يجب أن تكون درجات حرارتهم أقل من درجة حرارة البيئة لضمان دخول الوقود إلى المحرك وعدم حصول أي انسداد في المرشحات وأنابيب التغذية.

وقد تكون نقطة التضبب في أغلب الأحيان تتراوح ما بين (0 و °C 15-). و إذا كانت درجات حرارة المحيط أكثر انخفاضا من درجة حرارة التضبب كما هو الحال في الدول ذات الجو البارد، فإن البلورات البرافينية تنمو وتكبر، وتشكل شبكات بحيث تحصر السائل وتمنعه من الجريان. وعند هذه الحالة يبدأ زيت الغاز في التجمد ونصل إلى نقطة الانسكاب، لذا ينبغي أن تكون نقطة الانسكاب ما بين (°C 15- و °C 30 -).

أما درجة الحرارة الحدية لقابلية الترشيح والتي تعتبر كبديل لنقطتي الانسكاب والتضبب، فهي تقيس درجة الحرارة الدنيا التي ينفذ فيها حجم معين من زيت الغاز، خلال وقت معين، وفي جهاز نموذجي للترشيح، وقد تبلغ درجة هذه الحرارة ما بين (°C 15 - و °C 25 -) .

توجد أنواع كثيرة من زيوت الغاز وبمواصفات خاصة تختلف من بلد إلى آخر حسب مواقعها الجغرافية وظروفها الجوية المحيطة بها والجدول التالي يبين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لنوعين من وقود الديزل حسب المواصفات العالمية.

هناك طرق عديدة تستخدم لتحسين خصائص زيوت الغاز عند انخفاض درجات الحرارة وهي :

أ- الانخفاض في نقطة نهاية الغليان لزيت الغاز عن طريق التقليل إلى الحد الأدنى في نسبة القطفات الثقيلة التي تأوي غالبا البرافينات المستقيمة ، وهي المسؤولة كما أشرنا إلى ذلك عن تكوين البلورات عند انخفاض درجات الحرارة.

ب- الانخفاض في نقطة بداية الغليان المنخفضة يسهل الحفاظ على البرافينات الثقيلة على شكل محلول مما ينتج عنه تحسين خواص الغاز أويل عند البرودة. ولا يتحقق هذا إلا باللجوء إلى دمج نسبة معينة قطفات خفيفة كالكيروسين مثلا.

ج- كذلك الطبيعة الكيماوية للنفط الخام المعالج لها تأثيرها المباشر على خواص زيت الغاز عند البرودة.
فالقطفات النفثينية والأروماتية تتميز كل واحدة منها عن البرافينية بثباتها المتين عند انخفاض درجات الحرارة.

د- وأخيرا إضافة مواد تسمى بمحسنات الجريان (Flow improvers) وسنتكلم عنها في باب الإضافات. وتعتبر هذه الوسيلة غير مكلفة إلا أنها تتطلب مراقبة جيدة.

ويتلخص عمل هذه الإضافات في تشتيت البلورات الشمعية، بحيث تمنعهم من أن يجتمعوا في شبكات ذات أحجام كبيرة تتسبب في غلق مسام المرشحات. وتؤثر هذه الإضافات مباشرة في درجة الحرارة الحدية للترشيح (TLF) ونقطة الانسكاب وليس نقطة التضبب. وهذه الإضافات هي عبارة عن بوليمير إسهامي Copolymer متكون من مجموعات من الإيتيلين Ethylene وخلات الفينيل Vinylacetate. عمليا فإن زيت الغاز المضاف إليه هذه المحسنات يشكل فرقا واسعا بين نقطة الضباب ودرجة الحرارة الحدية للترشيح (TLF).

4. الاحتراق (العدد السيتاني)

يعتبر العدد السيتاني أهم دليل على نوعية الاحتراق في محركات الديزل السريعة. وهذا يتوقف بشكل رئيس على التركيب الكيميائي للوقود. إذ كما سبق ذكره فإن محرك الديزل لا يملك شمعات الشرارة الكهربائية وإنما يتقد تلقائيا نتيجة ظروف معينة قد تم التطرق إليها من قبل.

إذن فالعدد السيتاني هو الذي يحدد ظروف وقابلية الاشتعال للوقود إلا أن هذا الاشتعال لا يحدث بصورة آنية بعد ظهور أول قطرة من الوقود من الحاقن Injector، ولكن بعد فترة زمنية. وتستغرق هذه الفترة زمنا مختلفا حسب نوعية الوقود وتركيبه الكيميائي. هذه الفترة الزمنية التي يعبر عنها بفترة التأخر أو التعوق ممثلة اصطلاحا في العدد السيتاني.

وقد تم التطرق إلى كيفية قياس العدد السيتاني في الفصل الخامس. وكلما كان هذا التأخر قصير الأمد كلما جرت عملية الاحتراق في ظروف حسنة والعكس صحيح، أي إذا كان هذا التأخر كبيرا فإن الاحتراق يكون سيئا، وذلك بسبب القطرات التي تكبر ولا تسهل عملية بدء الاحتراق. ومن ناحية أخرى لا يجب أن تكون فترة التأخير جد قصيرة إذ قد تتسبب في تشكيل الفحم على رأس الحاقن. لذا من الضروري والأفضل أن يكون التركيب الكيميائي لوقود الديزل ملائما ومساعدا ومحددا لهذه الفترة للاشتعال الذاتي. وأكثر التراكيب صلاحا لتسهيل عملية الاتقاد والاشتعال الذاتي هي التراكيب البرافينية المستقيمة. أما الهيدروكربونات العطرية والنفثينية فتعتبر غير ملائمة.

والواقع أن العدد السيتاني لا يلعب نفس الدور الذي يلعبه العدد الأوكتاني بالنسبة للبنزينات في الحصول على العلاقة المثلى بين المحرك والوقود. وبوجه خاص فهو لا يؤثر مباشرة على مردود المحرك. إلا أن العدد السيتاني الأقل مما تحدده المواصفات قد يتسبب في إثارة حالات سيئة عند تشغيل المحرك، من ذلك صعوبة بدء التشغيل أي التأخير في الاشتعال ثم حدوث ظاهرة الفرقعة بشكل قوي وخاصة في حالة تخفيف السرعة والانتشار الأكثر للدخان عند الانطلاق.

وقد حددت المواصفات العالمية بأن يكون العدد السيتاني أكثر من 50. ففي أوروبا تباع زيوت الغاز ذات العدد السيتاني في حدود 49 - 55، في الدول الاسكندنافية سمح للعدد السيتاني أن يكون منخفضا وقد يصل إلى 45 - 46 ،كذلك في الولايات المتحدة الأمريكية وكندا فإن العدد السيتاني يكون عادة أقل من 50.

وبصفة عامة فإن محركات السريعة الدوران تحتاج إلى زيت الغاز ذي عدد سيتاني لايقل عن 54. والمحركات ذات السرعة المتوسطة عدد السيتاني لزيت الغاز حوالي 35 تقريبا. أما المحركات ذات السرعة البطيئة فإنها تحتاج إلى زيت غاز عددها سيتاني لايقل عن 25.

5. متطلبات النظافة

وتشمل الاختبارات التالية : الكربون المتبقي، نسبة الرماد، محتوى الكبريت، تحديد الحمضية، نسبة الماء، بحيث يجب أن تكون ضمن الحدود المقررة وزيادتها تؤدي إلى إلحاق الأذى في المحرك وبالتالي التوقف عن العمل.

فمثلا نسبة الرماد ينبغي أن تكون في حدود آثار بحيث لا يمكن قياسها. محتوى الماء أقل ما يمكن، إذ أن الماء عادة ما يتضمن على أملاح مذابة أو عائمة قد تتسرب على أجزاء المحرك.

كما يجب أن لا يحتوي الوقود على الأحماض النافتينية ونسبة الكبريت تتراوح بين % 0.55 - 0.45 وزنا حيث تتسبب في تآكل أجزاء المحرك. كما أن مقدار الكربون المتبقي الزائد عن المسموح به يشير إلى احتواء الوقود على القطفات الثقيلة وقد تتشكل ترسبات في أجزاء المحرك عند الاحتراق.

هناك علاقة مباشرة بين الكبريت الموجود في المستقطرات الآتية من التقطير المباشر والموجودة أصلا في النفط الخام إذ يتوقف محتوى الكبريت بقوة لهذه القطفات على المحتوى الكبريتي للنفط الخام المستخرج منه هذه القطفات. وفعلا فالتقديرات تحدد نسبة الكبريت الموجود في المستقطرات بحوالي مرتين أقل مما هو موجود في الخام نفسه.

إلى غاية 1994 كانت المواصفات المفروضة على كمية الكبريت في زيت الغاز قريبة من % 0.3 – 0.2. غير أنه في هذه الحالة وللوصول إلى هذا الرقم يجب اللجوء إلى إجراء نزع الكبريت بالهيدروجين الذي يشتغل في ظروف قليلة القسوة نسبيا. أما حاليا فالأمر يختلف، فقد أصبحت كمية الكبريت على المستوى العالمي كحد أعلى % 0.05. وهذا يتطلب تغيير ظروف تشغيل الوحدات الموجودة أو إنشاء وحدات جديدة.

2.5.2.7 تحسين الجودة التشغيلية لوقود الديزل بالإضافات

سبق أن ذكرنا أن العدد السيتاني لوقود الديزل يجب أن يكون على الأقل في حدود 45 - 50. وقد يحصل هذا الوقود من أنواع البترول ذات القاعدة البرافينية، وهذا ليس دائما إذ خلص مهندسو المصافي إلى زيادة إضافات لرفع هذا العدد السيتاني. وهي عبارة عن مواد كيميائية مؤكسدة غير ثابتة تساعد على الاتقاد الذاتي (أنظر فصل الإضافات) .

ومن بين هذه المواد التي تستعمل تقريبا وحدها هي نترات الألكيل مثل نترات 2 – اثيل– هكسيل -ethyl-hexyle 2 nitrate الذي انتشر استعمالها بكثرة نظرا لفعاليتها وقلة التكلفة. وقد أطلق اصطلاحا على هذه المواد اسم محسنات اتقاد الديزل Diesel Ignition Improvers DII. وقد لوحظ أن هذه الإضافات قد تحدث تأثيرا جيدا على العدد السيتاني لزيت الغاز الآتي من وحدات التكسير بكافة أنواعه، بينما يقل التأثير على زيت الغاز الآتي من الوحدات الأولية للتكرير وتضاف هذه الإضافات بنسبة % 0.1 حجما. ويتحسن العدد السيتاني بزيادة 3 إلى 5 نقاط لزيت الغاز أساسها 45-48.

إن تحسين العدد السيتاني عن طريق هذه الإضافات قد ينجر وراءه سلوك جيد للمحرك من ذلك نقص في ظاهرة الخبط والبدء في تشغيل المحرك بشكل مرض وخاصة في ظروف البرد. إلا أنه تبين أن وجود هذه المواد في زيت الديزل قد تزيد من تلوث الأجواء وبشكل مطرد.

إضافات أخرى

هذه المواد تتمثل في مواد مانعة الدخان لخفض إنبعاثات المواد الدقيقة من العادم التي تؤثر على تلوث البيئة وحجب الرؤية في الطرقات المزدحمة، وكذلك مضادات التآكل والأكسدة.

3.5.2.7 صياغة تركيب وقود الديزل

كما أشرنا سابقا فإن زيت الغاز أصبح يكتسب أهمية بالغة، وشاع استخدامه بكثرة حتى في السيارات ذات الأحجام الصغيرة، وذلك للأسباب التي ذكرناها آنفا، وأصبحت الشركات الكبرى العالمية لصناعة السيارات تتجه نحو صناعة محركات الديزل أكثر من باقي المحركات. ولما كان وقود الديزل يتميز بصفات خاصة كاستعماله تحت درجات حرارة منخفضة وعدد سيتاني كاف للحصول على عملية احتراق جيدة، زد على ذلك ضرورة إزالة الكبريت،ثم أخيرا وليس أخرا ظاهرة تلوث البيئة التي أحدثت إشكاليات لازالت آثارها حتى وقتنا الحاضر، لذا فإن الحصول على هذا النوع من الوقود أصبح الشغل الشاغل لرجال مصافي التكرير.

ويمكن أن نلخص الخصائص التي يهتم بها بالدرجة الأولى رجال المصافي هي:

- سلوك الوقود عند درجات الحرارة الواطئة؛
- العدد السيتاني؛
- محتوى الكبريت.

وقد تم دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمجموعة من المستقطارات البترولية التي قد تكون بعض خصائصها متطابقة إلى حد ما في صياغة تركيبة زيت الغاز. الجدول 16.7 (39) يبين بعض الخواص الفيزيائية الكيميائية للروافد الأساسية المحتملة أن تتدخل في تكوين زيت الغاز.

يلاحظ من خلال هذا الجدول أن خصائص زيت الغاز الناتج من التقطير المباشر (Straight Run) يتوقف بالدرجة الأولى على مصدر النفط الخام أي تركيبه الكيميائي و مجال نطاق الغليان للقطفة (نقطة بدء الغليان ونقطة نهايته) . فبينما تقدم النفوط البرافينية مقاطع ذات عدد سيتاني عال ولكن مع خواص سيئة في جو بارد، نرى عكس ذلك في النفوط النافثنية أو الآروماتية.

ومن ناحية أخرى هناك علاقة ترابطية بين نقطتي التضبب ونهاية التقطير. ولذا فإن هبوط درجة حرارة التضبب تحت 0°C ينجر عنه بالضرورة انخفاض في نقطة انتهاء الغليان أي أقل من 370 °C - 360. وبعبارة أوضح، إذا كان الانخفاض في نقطة التضبب بمعدل درجة واحدة (1 °C) فهذا معناه أنه هناك خسارة في مردود النفط الخام بـ 0.5 % وزنا. وحيث أن هناك زيادة في طلب الغاز أويل كما هو معروف فإنه مما لاشك فيه قد يحث رجال المصافي على رفع درجة حرارة نهاية الغليان، ولكن على حساب نقطة التضبب مما يتسبب في ارتفاع نقطة التضبب بـ 1 °C وهذا غير مقبول. لذلك فإن محاولة الوفاق بين النوعية والكمية قد تبدو صعبة للغاية.

ومن جهة أخرى نقطة التضبب المنخفضة يدل على وجود المركبات النافثينية والأروماتية بشكل مكثف، يعطي في نفس المصاف أعداد سيتانية ضعيفة، وهذا يزيد من تعقيد الأمور في البحث عن الصيغة المثالية. ولتجنب هذه المشاكل يبدو أن أحسن

حل هو إضافة مواد محسنة لكل من نقطة التضبب والعدد السيتاني.أما الغازأويل الناتج من التكسير الحراري FCC وهو ما يسمى بزيت السولار الخفيف [2] Light Cycle Oil (LCO)، فهو يتميز بعدد سيتاني ضعيف (حوالي 20) وبنسب عالية للهيدروكربونات الأروماتية وبمحتوى الكبريت والنيتروجين العاليين جدا مما جعل تحديد إدماجه في خليط الغازأويل بنسب لا تتعدى 5 إلى % 10 .

كذلك زيوت الغاز الآتية من عمليات خفض اللزوجة Viscosity Breaking وعمليات التفحم Cooking تعطى عددا سيتانيا أحسن مقارنة مع زيت السولار الخفيف السالف الذكر، وتعتبر غير ثابتة لذا يجب معالجتها عن طريق الهدرجة قبل الاستعمال.

التكسير الهيدروجيني يقدم غاز أويل ذات نوعية جيدة من حيث العدد السيتاني وتعامله مع درجات الحرارة المنخفضة و الثبوتية إضافة إلى محتواه الكبريتي الذي يبلغ % 0.0005 وزنا. إلا أن هذا النوع من الوقود لا ينتج بشكل مكثف في المصافي لسبب بسيط وهو أن هذا الإجراء لم يتطور بعد بشكل مرض لارتفاع كلفته. هناك إلى جانب هذه الإجراءات، التي تمون بشكل أو بآخر الأسواق بمادة الغاز أويل، إجراءات أخرى تعتمد على ما يسمى بإجراء أوليغوميرية الأوليفينات الخفيفة Oligomerisation متبوعة بعملية الهدرجة. وزيت الغاز المحصل منها يحتوي على عدد سيتاني يتراوح بين 40 - 50 والأكثر من هذا فهو لا يحتوي لا على الكبريت ولا على الهيدروكربونات الأروماتية.

4.5.2.7 خصائص زيوت الغاز التجارية

يوجد حاليا في العالم ثلاثة أنواع من الغاز أويل هي:

• **الغاز أويل الأوروبي** المنزوع منه الكبريت حتى% 0.05 له نقطة التضبب بحدود (0 إلى °C 8 –) ومحتوى المركبات الآروماتية تكون غالبا بين 20 و % 30.

• **الغاز أويل الأمريكي** (الولايات المتحدة الأمريكية، كندا)، يتمتع هو الأخر بمحتوى كبريتي هابط حوالي (% 0.05)، وخواص متميزة عند درجات الحرارة المنخفضة (نقطة التضبب في حدود °C 15–، ونقطة انتهاء الغليان منخفضة – 330) .340 °C)

• **الغاز أويل "الخاص"** يستخدم في أوروبا وخاصة في البلدان الاسكندنافية (النرويج، السويد) يتميز عن باقي زيوت الغاز بمحتوى كبريتي جد منخفض (من 10 إلى 50 ppm) ومركبات آرومانية (من 5 إلى % 20) . نقطة التضبب أيضا جد منخفضة °C 25-، نطاق مجال الغليان ضيق حيث نقطة انتهاء التقطير أقل من °C 320. إلا أن عدده السيتاني أقل من 50. ويوصى لهذا الغازأيول باستخدامه لخفض انبعاث المواد الملوثة منه.

6.2.7 زيوت الوقود أو الفيول أويل Fuels Oils

يدخل ضمن هذا الصنف كل أنواع الوقود المستعمل في محركات الديزل ذات السرعة البطيئة كمحركات الديزل البحرية أو المستخدم في منشآت مختلفة للتسخين كأفران التسخين في العمليات الصناعية والمراجل البخارية ووحدات توليد الطاقة الكهربائية وغيرها، بالإضافة إلى استخدامه في الاستهلاك المنزلي لأغراض الطبخ والتدفئة والتسخين. وقد تتنوع زيوت

[2] أي Light Solar Oil زيت الشمس الخفيف أي القطفة الثقيلة لزيوت الإنارة وسميت بـ LCO أي Light Cycle Oil أي المعاد تكريرها.

الوقود إلى أنواع متعددة بحيث تختلف أساسا عن بعضها بسيولتها أو بلزوجتها المتصاعدة إضافة إلى نسبة الكبريت، لذلك تعتبر اللزوجة الخاصية الأساسية في تصنيف زيوت الوقود نظرا لأهميتها أثناء الضخ والتذرية للوقود من جهة، وفي ضبط محركات الديزل (أي تغيير الحاقن) وتنظيم عملية الاحتراق من جهة أخرى.

وعملا بذلك يصنف زيت الوقود إلى أربعة أصناف رئيسية :

زيت الوقود المنزلي	Domestic Fuel Oil (DFO)
زيت الوقود الخفيف	Light Fuel Oil (LFO)
زيت الوقود الثقيل	Heavy Fuel Oil (HFO)
زيت الوقود البنكر البحري	Marine Bunker Fuel Oil (BFO)

هذه الأصناف هي في أغلب الأحيان منتجات تتكون نتيجة خلط أجزاء مختلفة تنتج في المصفاة. وقد تشمل القطفات الثقيلة للتقطير المباشر أي الخام المختزل (Reduced crude) ومنتجات ثانوية كزيت الغاز الآتي من التقطير الفراغي أو من عمليات التكسير الحراري أو أحيانا من عمليات كسر اللزوجة (Visbreaking) وأخيرا وليس أخرا من المستخلصات Extract المحصل عليها من زيوت التزييت.

الجدول 16.7 أمثلة لبعض المقاطع البترولية المستعملة في تركيبة الغاز أويل

الخصائص	التغذيـــــة									
	خام برافيني			خام نافثيني		مستقطرات تحت التفريغ		متبقي تحت التفريغ		متبقي جوي منـــــزوع الأسفلت
	التقطير الجوى			التقطير الجوي		التكسير المحفز السائلي	التكسير الهيدروجيني	خفض اللزوجة	التفحيم	التكسير الهيدروجيني
المردود (%وزنا)	30.3	32.8	36.7	29.2	47.2	10.15	30-40	5-15	35	20
الكثافة عند 15°C (kg/dm^3)	0.835	0.825	0.843	0.827	0.856	0.930	0.814	0.845	0.900	0.807
التقطير (°C)										
بدء الغليان	170	180	170	180	170	170	220	170	170	260
انتهاء الغليان	370	375	400	350	370	370	370	370	370	380
نقطة التضبب* (°C)	5-	2-	1+	10-	20-	5-	17-	4-	8-	13-
نقطة الانسكاب (°C)	12-	9-	6-	18-	33-	14-	20-	18-	20-	18-
العدد السيتاني	50	51	54	54	43	24	64	40	28	70
محتوى الكبريت (% وزنا)	0.12	0.04	0.83	0.80	0.09	2.9	0.001	2.33	2.10	0.0005

* ملاحظة: النتائج المسجلة الخاصة بنقطة التضبب هي نتائج مأخوذة من المختبر. والحقيقة أنه عند صياغة تركيبة الغاز أويل في المصافي فإن خواص هذا الأخير عند انخفاض درجة الحرارة تكون غير مرضية بحيث يصل النقص إلي 6°C وهذا في حالة المحافظة على نفس مردود الزيت الخام. المصدر آلف توتال Elf Total.

وعلى كل مخلوط في إنتاج زيوت الوقود أن يتمتع بالمواصفات الخاصة بصنفه. لذلك تستخدم ضروب الفيول أويل تبعا لمواصفاتها حسب حجم ونوعية الوحدة أو الجهاز المستعمل. وبالإضافة إلى خاصية اللزوجة اللازمة لمعرفة نوعية زيوت الوقود، توجد خصائص أخرى لا تقل أهمية لتقدير جودة ونقاوة هذه المنتجات وهي نسبة الكبريت، محتوى الرماد، تكوين الأوحال والترسبات، درجة الانسكاب، محتوى الكربون ونسبة المياه.

وقد تتغير المواصفات من بلد لآخر ومن منطقة إلى أخرى حسب ما تمليه ظروف استعمال هذه المنتجات في الأجهزة والوحدات الصناعية المختلفة وكذلك إلى طبيعة التشريعات المعمول بها في الدول الصناعية للحفاظ على الطبيعة من التلوث.

1.6.2.7 زيت الوقود المنزلي Domestic Fuel Oil DFO

يمثل زيت الوقود المنزلي تشابها كبيرا مع زيت الغاز (الغاز أويل) في خصائصه العامة ولا يختلف عنه سوى في القيمة الضعيفة للعدد السيتاني بحيث كلاهما ينتميان إلى ما يسمى بعائلة القطارات الوسطية Distillates middle. وقد سجل زيت الوقود في السبعينات استهلاكا ملحوظا في أوروبا وأمريكا. إلا أنه في الثمانينات بدأ الطلب عليه ينخفض بشكل متزايد نتيجة تطور طاقات غير نفطية، كالطاقة النووية والفحم الحجري وغيرهما. وأصبح الغاز الطبيعي منافسا قويا له. وبالرغم من هذا كله يبقى زيت الوقود يلعب دورا مهما في التوازنات النفطية للدول الصناعية.

يستخدم زيت الوقود المنزلي أساسا في الاستهلاك المنزلي لأغراض الطبخ والتدفئة المنزلية وخاصة في التدفئة المركزية والإنارة أحيانا وفي ماكينات الديزل الثابتة أو ذات السرعات المنخفضة وفي محركات بواخر الصيد والآليات. ولتفادي الغش الضريبي وعدم استعماله في النقل البري يضاف إليه مواد ملونة (أرثوتولوين Ortho toluene، أرثوأزوتولوين Orthoazotoluene ليصبح ذا لون أحمر أرجواني rouge ecarlate مع عناصر كاشفة مثل أمين ثنائي الفينيل Diphenylamine والفرفورال Furfural بمقدار 5g/hl و 1g/hl على التوالي. وبهذه الطريقة يمكن كشف أي غش أو احتيال محتمل.

1.1.6.2.7 خصائص زيت الوقود المنزلي

بشأن مواصفات زيت الوقود المنزلي لا تختلف مواصفات هذا الأخير عن مواصفات زيت الغاز إلا في خصائصه عند انخفاض درجات الحرارة. وفعلا وكما سبق ذكره فإنه في فصل الشتاء من المتطلبات الضرورية لزيت الغاز، أن تكون درجة حرارة انسداد المرشح البارد CFPP على الأقل 15 °C– وقد تصل إلى 20 °C- إذا كان الجو أكثر برودة في حين مواصفات زيت الوقود المنزلي تبقى نفسها في كل فصول السنة، إذ قيم كل من نقطة التضبب ونقطة انسداد المرشح البارد ونقطة الانسكاب هي على التوالي 2 °C+، 4 °C ، 9 °C -. كذلك وبما أن زيت الوقود المنزلي يعتبر أثقل قليلا من زيت الغاز أو من زيت الديزل، لذلك فإن بقية مواصفاته بصفة عامة تكون أقل حدة.

أما محتوى الكربون المتبقي (بطريقة كونرادسون) فقد أوصت المواصفات أن لا تتجاوز نسبته في كل الأحوال % 0.35. وتعتبر هذه النسبة مرضية بحيث تجعل المحارق تعمل بكيفية طبيعية بدون ترسبات وبنسب قليلة من المواد الملوثة.

كذلك يمكن أن يقل العدد السيتاني لهذا المنتج إلى 45 وهذا العدد كاف لضمان عمل جيد لمحركات الديزل كالجرارات وآليات الأشغال العمومية التي تتغذى من زيت الوقود المنزلي.

أما نقطة الانسكاب (Pour Point) فقد تكون في حدود 23 °C - وتمثل أوطأ درجة حرارة ينسكب عندها الوقـود للحصـول على قابلية الضخ والجريان.

الجدول 17.7 (39) يبين بشكل ملموس الفرق في الخصائص عند انخفاض درجات الحرارة بالنسبة لكل مـن زيـت الغـاز وزيت الوقود المنزلي. أما بالنسبة لمحتوى الكبريت فقد أوصت المواصفات إلى غاية 1992 بتحديده لكل مـن زيـت الغـاز وزيـت الوقود المنزلي بـ % 0.3 . ثم ابتداء من أول أكتوبر 1994 أصبح محتوى الكبريت لا يتعدى % 0.2 إلا أنـه بـدءا مـن أول أكتـوبر 1996 فقد أوجبت أغلب دول العالم على إزالة الكبريت مـن زيـت الغـاز إلى حـدود % 0.05 كمـا سـبق ذكـره، بينمـا المحتـوى الأقصى للكبريت بالنسبة لزيت الوقود المنزلي بقي على حاله مؤقتا أي محددا بـ % 0.2.

وكما هو معروف وللتذكير فإن للكبريت مساوئ عديدة من بينها :

- خفض القيمة الحرارية بمعدل 83 kcal / kg لكل % 1 كبريت.
- تآكل معدات الاحتراق.
- تكوين الترسبات أثناء خزن الوقود وكذلك تلوث البيئة عن طريق أكسيد الكبريت الناتجة من عملية الاحتراق.

الجدول **17.7** المقارنة بين الخصائص الطبيعية لكل من زيت الغاز وزيت الوقود المنزلي

الخصائص			المنتج	
			زيت الغاز	زيت الوقود المنزلي
الكثافة		(kg/l)	0.824	0.860
اللزوجة الكنماتية عند 20°C		(mm^2/s)	3.47	6.20
محتوى الكبريت	(%وزنا)		0.206	0.300
نقطة التضبب		(°C)	- 8	+ 3
نقطة انسداد المرشح البارد		(°C)	- 25	- 3
نقطة الانسكاب		(°C)	- 27	- 21
نقطة بدء التقطير		(°C)	167	185
نقطة انتهاء التقطير		(°C)	364	374
العدد السيتاني			50.5	48.0
القيمة الحرارية الدنيا وزنا		(kJ/kg)	42825	42220
القيمة الحرارية الدنيا حجما		(kJ/l)	35285	36310
محتوى الكربون		(%)	86.0	87.2
محتوى الهيدروجين		(%)	13.35	12.7

2.6.2.7 زيت الوقود الخفيف Light Fuel Oil

أهم خاصية لهذا المنتج أن تكون لزوجته في حدود 15 - 9 cSt (سنتي ستوكس) عند 50 °C ونسبة الكبريت الكلي لاتزيد عن % 2. لذلك مجال استخدامه لا يختلف كثيرا عن مجال زيت الوقود المنزلي فهو يستعمل أيضا في التدفئة المركزية وفي ماكينات الديزل الثابتة أو ذات السرعات المنخفضة وفي محركات بواخر الصيد والآليات.

3.6.2.7 زيوت الوقود الثقيلة Heavy Fuel-Oils

نظرا لتوفرها بكميات كبيرة في المصافي البترولية وخفض سعرها مقارنة بالمستقطرات الخفيفة والوسطية تستخدم هذه الزيوت بصورة أساسية كوقود صناعي في مجالين رئيسيين للاستعمال:

أولا –كوقود صناعي للاحتراق في الأفران الصناعية، مثل أفران المصافي والوحدات البتر وكيماوية ومحطات لتوليد الطاقة الكهربائية ومصانع الإسمنت ومصانع الزجاج وصناعة الحديد إلى غيرها.

ثانيا – كوقود لتغذية السفن الكبيرة المدفوعة بمحركات الديزل ذات السرعة البطيئة والقدرة الكبيرة وهو ما يسمى بزيت البنكر البحري (Marine Bunker Fuel Oil).

ورغم تطوير طاقات أخرى قد تكون ببديلة لهذه الزيوت، كالطاقة النووية مثلا، إلا أنه على ما يبدو لا يمكن الاستغناء عن هذه الزيوت في بعض الصناعات كصناعة الأسمنت، والحديد إلخ... .

تدخل ضمن هذه المجموعة أربعة أصناف حسب التصنيف الفرنسي(50) وموزعة كوقود للاحتراق في العمليات الصناعية وهي كالتالي:

نوع الوقود	النسبة المستهلكة
• الفيول رقم 1	0.2 %
• الفيول رقم 2 العادي	73.9 %
• الفيول رقم 2 BTS أي ذي المحتوى القليل من الكبريت	11.0 %
• الفيول رقم 2 TBTS أي ذي المحتوى القليل جدا من الكبريت	14.9 %

وتختلف هذه الزيوت في نوعيتها بشكل أساس بالنسبة للزوجة ونسب الكبريت. ويتوقف محتوى هذا الأخير في هذه المنتجات على مصدر النفط الخام إن كان ثقيلا أو خفيفا، وقد تصل نسبته أحيانا إلى % 4 كما هو مبين في الجدول 18.7 (50). ويتطلب أحيانا استعمال طريقة الهدرجة لتقليل كمية الكبريت بالإضافة إلى كمية المعادن عندما تكون هذه الزيوت مادة تغذية لوحدات التكسير.

كان زيت الوقود في السبعينات يتكون أساسا من المتبقي من التقطير الجوي أو ما يسمى بالخام المختزل وخاصة في البلدان التي تنتج خام خفيف كالجزائر مثلا. أما الآن، فإنه يتم الحصول على هذه الفيول الثقيلة عن طريق مزج المتبقي من التقطير الجوي مع المتبقي من التقطير الفراغي وأحيانا المتبقي من عمليات التحويل أي عمليات التكسير بالعوامل المساعدة، وعمليات التفحيم وعملية كسر اللزوجة. هذه العمليات تعطي بالطبع منتجات خفيفة غاز، بنزين، ولكن كذلك مركبات ثقيلة جدا بها شوائب يمكن دمجها في زيوت الوقود، وكذلك المستخلص Extract من صناعة زيوت التزييت. الجدول 19.7 (50) يعطى بعض الخصائص لبعض المكونات الأساسية لزيوت الوقود الثقيلة.

الجدول 18.7 المواصفات الطبيعية لأنواع زيوت الوقود الثقيلة

الخصائص		زيوت الوقود			
		رقم 1	رقم 2 عادي	رقم 2 محتوى الكبريت قليل	رقم 2 محتوى الكبريت قليل جدا
اللزوجة الكينماتية	(mm^2/s)				
	عند 50°C (حد أدنى)	15	110	110	110
	عند 50°C (حد أعلى)	110	-	-	-
	عند 100°C (حد أعلى)	-	40	40	40
نقطة الوميض حد أدنى	(°C)	70	70	70	70
درجة الغليان	(%حد أعلى)				
	عند 250 °C	65	65	65	65
	عند 350 °C	85	85	85	85
محتوى الكبريت	حد أعلى (%وزنا)	2	4	2	1
محتوى الماء	حد أعلى (%وزنا)	0.75	1.5	1.5	1.5
محتوى الرواسب	حد أعلى (%وزنا)	0.25	0.25	0.25	0.25

الجدول 19.7 الخصائص النموذجية لبعض المكونات الأساسية لإنتاج زيوت الوقود

الخصائص		متبقي جوي (عربي خفيف)	متبقي تحت التفريغ	متبقي خفض اللزوجة من متبقي تحت التفريغ	زيت السولار الخفيف (LCO) محتوى كبريت قليل	زيت التشغيل الثقيل (HCO) محتوى كبريت قليل
اللزوجة الكنماتية عند 100°C	(mm^2/s)	46	1 500	7 500	1	1.7
الكتلة الحجمية	(kg/l)	0.972	1.026	1.040	0.899	0.942
كربون كونرادسون	(% وزنا)	10.8	18.9	26.9	< 0.1	< 0.1
أسفالتين	(% وزنا)	3.2	6.4	16.6	0	0
كبريت	(% وزنا)	3.4	4.5	4.8	0.5	1.0
نيتروجين	(ppm)	2 500	3 000	3 500	370	1 500
معادن	(ppm)	65	215	257	0	0

إلا أن الهدف الأساسي من عملية المزج هو الحصول على منتج يتطابق ومواصفات اللزوجة الكينماتية ونسبة الكبريت. لذلك فإن إضافة كميات من المقاطع الخفيفة مثل زيت السولار الخفيف (LCO) Light Cycle Oil أو زيت الوقود المنزلي DFO، وكذلك الاختيار الأحسن لقطفات أساسية ناتجة عن نفوط خامة ذات محتوى كبريتي قليل تساهم بلا شك في إيجاد منتجات زيوت الفيول أويل الثقيلة ذي المواصفات المطلوبة تضمن في آن واحد استعمالا جيدا للوقود من جهة وتعمل على تفادي تلوث البيئة من جهة أخرى.

ومن متطلبات استخدام هذه الفيول أويل الثقيلة أن تكون منشآتها سواء للتخزين أو للضخ وأيضا شبكات أنابيب التوصيل ساخنة ومغلفة بشكل يجعل الوقود دائما في حالة سائل حتى يمكن ضخه ونقله إلى المحارق ثم رشه وتذريته بدقة لغرض الاحتراق.

4.6.2.7 زيت الوقود البنكر البحري أو زيت وقود للسفن Marine Bunker Fuel Oil BFO

كلمة **بنكر** Bunker بالإنجليزية [2] تعني مخزن وقود ويرادفها بالفرنسية Soute ومنها أطلق على زيت وقود السفن التعبير "زيت البنكر البحري"، وتعتبر من الزيوت الثقيلة السالفة الذكر وخصائصها لا تختلف كثيرا عن هذه الأخيرة. تغطي في الحقيقة في تطبيقاتها كل محركات الديزل للاستعمال غير الطريق، ذات قدرة عموما تفوق 500 kilowatts.

مجالات استخدام هذه الزيوت متعددة نذكر من بينها وحدة توليد الكهرباء كما سبق ذكرها آنفا Electric generating set لإنتاج الطاقة الكهربائية، النقل بالسكة الحديدية لجر القاطرات، تغذية محطات الضخ الموجودة على منصات الحفر وكذلك لتدريب مجموعات الإسعاف خاصة في محطات توليد الطاقة النووية. إلا أن الاستعمال الرئيس هو في البواخر ذات الحمولة الكبيرة .

وبما أن محركات الديزل الكبيرة تتميز عادة بصلابتها وخشونتها، إلا أن ذلك لم يمنعها من فرض بعض المتطلبات الخاصة بنوعية الوقود. لذلك فإنه فإذا كان إدامة هذه المحركات والحفاظ على أدائها الجيد يمثل الشغل الشاغل لكل من صانعي السفن ومستخدميها، فإن رجال المصافي هم أيضا في تحد مستمر في مواجهة مشاكل أساسية في إيجاد منتجات الأكثر ثقلا و بجودة عالية تخضع لمقاييس عالمية.

والملاحظ أن زيت البنكر البحري لا زال ثابتا نسبيا بالنسبة للاستهلاك منذ عدة سنوات في حين نرى أن استهلاك زيت الوقود الصناعي قد انخفض بشكل محسوس وهذا راجع إلى التطور السريع للطاقة النووية إذ أصبحت هذه الأخيرة البديل له في كثير من الصناعات ومع ذلك ومهما بلغت هذه الأخيرة من تطور فإن استعمال هذه الزيوت يبقى ينافس بقية الطاقات أولا لتوفره بكميات كبيرة في المصافي وثانيا رخص ثمنه مقارنة بالقطفات الخفيفة والمتوسطة.

1.4.6.2.7 التصنيف العام لزيوت الوقود البحري

يبدو أنه لا يوجد تصنيف دقيق وأكثر صرامة لزيوت الوقود الثقيلة مثل ما هو موجود بالنسبة لزيوت الوقود البحري. لذلك من شروط استخدام الوقود البحري أن يكون خاليا من كل الشوائب. وبالفعل يوجد حاليا على مستوى كل محركات السفن التجارية تجهيزات خاصة على مستوى مدار التغذية لمعالجة الوقود ونزع كل الترسبات والشوائب منه قبل حقنه في المحركات. إذ، بالإضافة إلى خصائص الوقود البحري والمدة الطويلة التي يتم فيها تخزين الوقود فإن البيئة الدائمة التي تعيش فيها السفن قد تسمح وبشكل خاص ببروز مركبات جديدة كالماء والرمل أو ظواهر أخرى كالصدأ تعمل على تلوث الوقود.

لقد تم تصنيف زيوت الوقود وتحديد نوعه حسب المواصفات العالمية ISO 8216 وISO 8217 إذ بموجب هذا التصنيف (59)، أصبح كل الوقود البحري ينتمي إلى صنف F. ثم تم تحديد هذا الصنف بثلاث حروف. الحرف الأول (D أو R) يدل على نوعية المنتج (Distillat أو Residue) أي (قطارة أو متبقي) ؛ الحرف الثاني (M) وهو يشير إلى استعمال (بحري) Marine؛ الحرف الثالث بدءا من (A إلى L) وكذلك حرف (X) هو لتمييز المنتجات من حيث خصائصها. وأخيرا نجد في فئة المتبقي رقم (... 10, 15, 25) يشير إلى اللزوجة الكينماتية العظمى (mm^2/s) عند 100 °C.

لنأخذ مثلا الوقود ISO–F–RMD–15 هو منتج نفطي وفق المواصفات ISO من النوع المتبقي يستعمل في البحرية وله لزوجة كينماتية عظمى 15 mm^2/s عند 100 °C.

الجدول 20.7 والجدول 21.7 يضمان مجموعة من المواصفات لمختلف زيوت الوقود البحري والموزعة على الفئتين Distillats و Residues.

تجدر الملاحظة هنا أن زيوت الوقود من عائلة Distillats ينصح بها للاستعمال في محركات الديزل السريعة أما زيوت الوقود فئة Residue فهي تناسب محركات الديزل نصف السريعة أو البطيئة.

2.4.6.2.7 خصائص زيوت الوقود الثقيلة

1- الكثافة

تكون الكثافة عادة لزيوت الوقود الثقيل أكثر من 0.920 kg/dm^3 عند 15 °C ، أما بالنسبة لزيت البنكر البحري فإن الكثافة تكون بحدود 0.920 kg/dm^3 و 0.890. وفي بعض الأحيان تصل إلى عدد واحد أو أكثر عندما تكون مكونات الوقود هي المتبقي الآتي من وحدات التقطير ووحدات التكسير كما هو مبين في الجدول 21.7.

إن مستعملي محركات الديزل البحري يولون اهتماما كبيرا لهذه الكثافة العالية وذلك خشية من وجود الماء في الوقود. وفي حالة وجود الماء فقد يمكن اللجوء إلى إنشاء ما يسمى بالمستحلبات ماء – وقود، التي تساعد على تذرية الوقود بشكل أحسن وتخفيض المواد الملوثة (أدخنة ، أوكسيدات الأزوت NO_x). وفي هذه الحالة فإن وجود الماء في الوقود البحري لا يسبب أي مشاكل لأن الوقود يحترق في درجات حرارية أعلى من 30 °C.

2- اللزوجة Viscosity

تتطلب عملية احتراق زيت الوقود الثقيل خفض لزوجته عن طريق عملية التسخين لغرض إمكانية تذريته والبدء في تشغيله في غرفة الاحتراق. ويعتبر تغيير اللزوجة عن طريق التسخين من الخصائص المهمة لدى زيت الوقود إذ تشكل مع درجات الحرارة معطى ضروريا ودليلا هاما لتحديد درجة حرارة تسخين الوقود.

ومن ناحية أخرى فإن ارتفاعا كثيرا للزوجة زيوت الوقود قد يحدث مشاكل عند تشغيل المحرك سواء كان ذلك في حالة الترويق Decantation أو في حالة الضخ Pumping.

هذا وقد تم تحديد درجة حرارة لزوجة زيت البنكر البحري إلى 40 °C بالنسبة للقطارات كما هو مبين في الجدول20.7 و 100 °C بالنسبة للمتبقيات كما هو مبين في الجدول 21.7.

كذلك وحسب درجات الحرارة، يتحدد الحد الأدنى للزوجة اللازمة التي يجب الحصول عليها حسب نوع المحارق المستعملة وخصائصها التكنولوجية. الجدول 22.7 يبين على سبيل الإشارة قيم اللزوجة الذي يجب الوصول إليها على مستوى المحارق ووفق خصائصها التكنولوجية.

3- القيمة الحرارية

معرفة القيمة الحرارية لهذه الفيول الثقيلة تعتبر من الخصائص المهمة لدى مستعملي هذه المنتجات فهي تعتبر المؤشر

النوعي لجودة زيت الوقود، فوجود نسبة قوية من الشوائب كالكبريت والماء والمواد المترسبة وكذلك زيادة الكثافة (أي زيادة نسبة الكربون/ الهيدروجين C/H) يعطي الاتجاه إلى خفض القيمة الحرارية. لذلك وبالرغم من أن هذه الخاصية لا تعبر عن مواصفة بحد ذاتها فهي تشكل معيارا جازما لدى مستعملي هذه المنتجات في التفاوض حول تحديد السعر لها حيث وحدة القياس هي الطن. لذلك فهي دائما محل مراجعة وتدقيق.

توجد معادلات كثيرة لحساب القيمة الحرارية الدنيا لزيوت الوقود الثقيلة وفقا لكثافتها ونسبة الكبريت فيها ومن هذه المعادلات نأخذ الأكثر استخداما والتي تعتبر الأسهل:

$$PCI_m = 55.5 - 14.4\ \rho - 0.32\ S$$

حيث : PCI_m – القيمة الحرارية الدنيا وزنا ووحداتها Mj / kg.

ρ – الوزن النوعي أو الكتلة الحجمية ووحداتها kg / m^3 عند 15 °C.

S – نسبة الكبريت % وزنا.

الجدول 20.7 مواصفات زيت الوقود البحري من نوع " Distillat "

الخصائص		تعريف حسب ISO-F				الطرق
		DMX	DMB	DMA	DMC	
الكتلة الحجمية عند 15 °C حد أقصى	(kg/m^3)	920.0	900.0	890.0	*	ISO 3675 or ISO12185
اللزوجة عند 40°C (mm2/s)	حد أدنى	-	-	1.50	1.40	ISO 3104
	حد أقصى	14.0	11.0	6.00	5.50	
نقطة الوميض	°C حد أدنى	60	60	60	43	ISO 2719
نقطة الإنصباب	(°C)					
	شتاء حد أقصى	0	0	-6	-	
	صيف حد أقصى	6	6	0	-	
نقطة التغيم	(°C)	-	-	-	-16	ISO 3015
محتوى الكبريت	(% وزنا) حد أقصى	2.0	2.0	1.5	1.0	ISO 8754
الرقم السيتاني حد أدنى		-	35	40	45	ISO 5165
متبقى من الكربون متبقى 10% من التقطير حد أقصى		-	-	0.30	0.30	ISO 10370
متبقى من الكربون (% وزنا)	حد أقصى	2.50	0.30	-	-	ISO 10370
محتوى الرماد (% وزنا)	حد أقصى	0.05	0.01	0.01	0.01	ISO6245
محتوى الترسبات (% وزنا)	حد أقصى	-	0.07	-	-	ISO 3735
محتوى الماء (% حجما)	حد أقصى	0.3	0.3	-	-	ISO 3733
محتوى الفناديوم (mg/kg)	حد أقصى	100	-	-	-	
محتوى الألمنيوم والسليسيوم (mg/kg)	حد أقصى	25	-	-	-	ISO 10478

4- محتوى الكربون المتبقي (طريقة كونرادسون) والمواد الأسفلتينية

إن مقدار محتوى الكربون المتبقي أو المتخلف بطريقة كونرادسون لزيت الوقود الثقيل يشير إلى نوعية الاحتراق وبشكل خاص في المحارق ذات التذرية الميكانيكية وقد يصل غالبا إلى % 10 – 5 وزنا وأحيانا % 20 كما هو الحال بالنسبة لزيت الوقود البحري أنظر الجدول 19.7.

أما المواد الأسفلتينية يجب أن تكون بحدود 4 - % 5 وزنا وقد تصل إلى 15 - % 20 وزنا في الحالات القصوى. ويجرى تحديد نسبة المواد الأسفلتينية عن طريق ترسبها بالمذيب الهبتان العادي (n- heptane) .أنظر المواصفة ASTM D32. وقد يؤدي ارتفاع محتوى الكربون المتخلف والنسبة العالية للمواد الأسفلتينية في زيوت الوقود الثقيلة إلى الزيادة في المواد الصلبة والرقيقة المنبعثة من المداخن.

5- وجود الشوائب

يقصد بالشوائب الموجودة في زيوت الوقود الثقيلة المعادن مثل الفناديوم والنيكل والصوديوم المكونة أصلا في النفط الخام، حيث تترسب في المتبقي الناتج عن وحدات التقطير الجوي أو وحدات التكسير. وكذلك الأملاح المعدنية مثل سيلكات الألمنيوم المنقولة عن طريق العوامل المساعدة لوحدات التحويل. وتظهر هذه الشوائب على شكل رماد يتمثل في النسبة المئوية وزنا بعد عملية احتراق كافة مكونات الوقود يجري اختبارها في جهاز اختبار قياسي. وحددت نسبة الرماد بـ % 0.15. ويجب معرفة تركيب الرماد إذ أن سلكات الألمنيوم تعمل وبشكل قوي على تآكل وحك الأسطوانات ومنظومات التذرية للمحركات. لذا يجب أن لا تتعدى نسبتهم 300 ppm في الوقود. ويمكن إزالتهم جزئيا عن طريق الترشيح Filtration أو الطرد المركزي Centrifugal.

الجدول 21.7 مواصفات زيت الوقود البحري من نوع " Residue " 279

الخصائص	تعريف حسب ISO-F						الطرق
	RMA 10	RMD 15	RME 25	RMG 35	RMH 45	RMK 55	
الوزن الحجمي عند 15 °C							
حد أقصى (kg/m^3)	975.0	985.0	991.0	991.0	991.0	1010.0	ISO 3675
اللزوجة الكينماتية عند 100 °C							
حد أقصى (mm^2/s)	10.0	15.0	25.0	35.0	45.0	55.0	ISO 3104
نقطة الوميض حد أدنى (°C)	60	60	60	60	60	60	ISO 2719
نقطة الانسكاب							
شتاء أقصى	0	30	30	30	30	30	ISO 3016
صيفا أقصى	6	30	30	30	30	30	
متبقي من الكربون							
حد أقصى (% وزنا)	10	14	15	18	22	22	ISO10370
محتوى الرماد حد أقصى (% وزنا)	0.10	0.10	0.10	0.15	0.20	0.20	ISO 6245
محتوى الماء حد أقصى (% حجما)	0.5	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	ISO 3733
محتوى الكبريت حد أقصى (% وزنا)	3.5	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	ISO 8754
محتوى الفناديوم حد أقصى (mg/kg)	150	350	200	300	600	600	
محتوى الألومنيوم والسلسيوم							
حد أقصى (mg/kg)	80	80	80	80	80	80	ISO10478
الترسبات الإجمالية							
حد أقصى (% وزنا)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	ISO10307-2

أما بالنسبة لفلزات الفناديوم فقد تصل نسبتها إلى 200-300 ppm . وقد يشكل مع الصوديوم أثناء عملية الاحتراق أملاح معقدة على شكل أثار، قد تؤثر على عمل المراجل البخارية والأفران الصناعية حيث تعمل على تفتيت وتآكل

الحجر الناري المستعمل في تبطين هذه الأفران والمراجل البخارية. لذلك فهي تزيد من الترسبات في أنابيب المراجل وأجهزة التذرية مما يتسبب في تآكلها وعرقلة عملها.

الجدول 22.7 اللزوجة المطلوبة لتذرية الوقود عند المحارق

أسلوب الرش أو نوعية المحارق	اللزوجة الكينماتية المطلوبة (cSt)
محراق هواء وبضغط منخفض	20 - 15
محراق بمساعدة البخار	25 - 20
محراق بالرش الميكانيكي	70 - 60

وتفاديا لهذه العراقيل أصبحت عملية الاحتراق في الوحدات الصناعية تتم مع زيادة ضعيفة لهواء زائد بحيث تؤدي إلى تكوين أملاح فانادية ذات نقطة انصهار مرتفعة مما يمكن تحاشي التآكل في أغلب الأحيان.

6- الكبريت

يعبر عن وجود الكبريت في زيوت الوقود حسب طبيعة اللوائح الصادرة في الدول الصناعية بنتائج احتراق الكبريت وانبعاث (SO_2 ثاني أو كسيد الكبريت) في غازات المداخن للمنشآت الصناعية.

وحسب لوائح المجموعة الأوروبية فإن غاز المداخن يجب أن لا يحتوي على أكثر من 1700 mg/Nm^3 من أو كسيد الكبريت (SO_2) لمنشآت قدرتها أقل من (ميغاواط) 300 MW و 400 mg/Nm^3 لمنشآت تزيد على (ميغاواطMW) 500. وبتعبير آخر فإن زيت الوقود الذي يحتوي على 4 % من الكبريت ينبعث منه (SO_2) حوالي 6900 mg/Nm^3.

مساوي وجود الكبريت بنسب عالية في زيت الوقود عديدة وهي:

- تلوث البيئة عن طريق أكاسيد الكبريت،
- تآكل معدات الاحتراق،
- خفض القيمة الحرارية بمعدل 3 kcal/kg لكل 1 % كبريت،
- كذلك وجود الكبريت يؤثر مباشرة على نوعية المنتجات في بعض العمليات الصناعية في حالة تماسها مع غازات الاحتراق الحاوية على أكاسيد الكبريت، كصناعة الزجاج والصلب.

ويمكن خفض الكبريت عن طريق عمليات التنقية أي إزالة الكبريت باستعمال عملية الهدرجة. غير أن عمليات التنقية بالنسبة لزيوت الوقود الأكثر ثقلا وزيت الوقود المتبقي، صعبة وقد تكون غير اقتصادية.

أما محتوى الكبريت المسموح به لزيت الوقود البحري فإنه يبدأ بـ 1 % بالنسبة للمقطرات وينتهي بـ 5 % بالنسبة للمتبقي الأكثر ثقلا كما هو موضح في الجدولين 18.7 و19.7. هذا وقد تظهر في القريب العاجل في معظم دول العالم وخاصة في أوروبا لوائح أكثر صرامة تحدد محتوى الكبريت المسموح به إلى 1 % أو حتى 0.5 % وذلك بهدف التخفيف من تلوث البيئة، وخاصة على مستوى السواحل.

7- تكوين الأوحال والرواسب Sludges & Sediments

هي مواد تتكون بمرور الزمن أثناء الخزن نتيجة عملية مزج غير موفقة لمنتجات مختلفة من زيوت وقود آتية من مصادر

متعددة. وقد توجد مركبات غير ثابتة سريعة التأكسد لا تتناسب وقابلية المزج بحيث تترسب هذه المواد على شكل أوحال تتسبب في انسداد خطوط الأنابيب والمرشحات وقد تؤدي إلى إلحاق الضرر حتى بالخزان نفسه.

توجد طريقة اختبار تسمح بتقدير قياس درجة قابلية الإنسجام أو التلاؤم Compatibility degree لزيوت الوقود، يعبر عنها بطريقة قياس ASTM D-27. وهو عبارة عن خلط زيت الوقود مع مذيب من نوع زيت الغاز Gasoil ثم وضع قطرة من هذا الخليط على ورق الترشيح. فحص هذا اللطخة ودراسة نموها على شكل دائرة يسمح بمعرفة القابلية للمزج ولو بشكل تقريبي. يستعمل هذا الاختبار في المصافي عادة لتحضير منتجات ذات القابلية الكافية للمزج.

الفصل الثامن

منتجات مصافي التكرير

المنتجات النفطية غير الطاقوية وخصائصها

تدخل ضمن المنتجات غير الطاقوية تشكيلة واسعة ومتعددة من حيث مكوناتها الطبيعية ومجالات استخداماتها، ويتم الحصول على هذه المنتجات حسب نوع الزيت الخام المعالج وأثناء إجراء عمليات ثانوية وفي مصافي متخصصة، وأهم هذه المنتجات ما يأتي:

- المذيبات البترولية
- النفتا
- زيوت التزييت
- شحوم التزليق
- البيتومينات
- الشموع البرافينية المختلفة
- المنتجات البترولية الخاصة

1.8 المذيبات البترولية

ويقصد بها أنواع القطفات البترولية الخفيفة التي تدخل ضمن التشكيلة الهيدروكربونية $C_4 - C_{10}$ والمحصورة في نطاق الغليان 30 – 300 °C، بحيث تبخرها السريع حدد شروط استعمالها مما جعلها تصنف حسب نطاق درجة غليانها. كما أن احتواءها الضعيف للكبريت سمح لها بتحويلها إلى مذيبات بترولية تستخدم في بعض الصناعات المحلية كإنتاج المنتجات المطاطية واستخلاص الزيوت وصناعة المبيدات الحشرية وفي فن الصناعة وتنظيف الملابس وكمذيبات البيتومين المستخدمة في إنتاج الأسفلت المخفف أو ما يسمى بالكتباك Cut back. ويتم إنتاج هذه المنتجات في مصافي التكرير بتحويل جزء من قطفة البنزين أو النافتا الثقيلة إلى وحدة تقطير ثانوية مع ضبط ظروف التشغيل للحصول على المذيبات ذي المواصفات المطلوبة. وقد يتم تنقية هذه المنتجات كيماويا أو طبيعيا بما يسمى بعملية إزالة الكبريت من بعض الشوائب الكبريتية غير المرغوب فيها.

1.1.8 البنزينات الخاصة

مواد مأخوذة من قطفات بترولية خفيفة نسبيا تركيبها الكيميائي $C_4 - C_{14}$ مصنفة حسب درجات غلبانها.

وأهم هذه المذيبات هي التربنتين المعدني Mineral Turpentine (80 – 110 °C) وتشمل أنواع مختلفة من البنزين المسماة بالخاصة أو كما يسميها الأنجلوسكسون بنقطة الغليان الخاصة للوقود Special Boiling Point Spirits (SBP's). والجدول 1.7 (15) يبين قائمة هذه المذيبات مع كثافتها ونطاق غليانها إضافة إلى استخداماتها الرائجة.

2.1.8 الروح الأبيض أو القطارات البيضاء White Spirit

كلمة Spirit في اللغة الإنجليزية هي الروح ولكن في الهندسة الكيمائية صارت تعرف بالكحول أو بنزين أو الوقود الطيار. لذا أطلق على بعض المذيبات الثقيلة خلافا لبقية المذيبات البترولية المذكورة في الجدول 1.8 بالروح الأبيض أو ما

يسمى في اللغة الإنجليزية بـ White spirit، حيث يتواجد نطاق غليانها بين 205 °C - 135 وتنتمي إلى فئة النفتا Naphta ذات المجال الواسع في التقطير 200 °C – 80.

هذه المنتجات تستعمل أساسا كمذيبات الدهانات أو الطلاء (Paint)، غير أنها لا تستعمل لوحدها لإذابة البرنيق، الطلاء السليولوزي والرانتيجات لمحتواها الضعيف من الهيدروكربونات الأروماتية أقل من 5 % من البنزول (Benzene).

وأهم مواصفات هذا المنتج هو خلوه من آثار المركبات الكبريتية الخفيفة بحيث اختبار دكتور Doctor test يجب أن يكون سلبا تماما وانخفاض نسبة الكبريت الكلي بحيث لا تزيد عن 0.05 %.

الجدول 1.8 البنزينات الخاصة أو المذيبات البترولية

تصنيف أنواع المذيبات		الكثافة عند 15 °C	نطاق درجة الغليان °C	مجال الاستعمال
بنزين	A	0.675	40 -100	غراء، صباغة، تنظيف الملابس...
بنزين	B	0.675	60 - 80	استخلاص الأجسام الدسمة والزيوت .
بنزين	C	0.700	70 - 100	استخلاص الأجسام الدسمة والزيوت، صناعة المنتجات المطاطية .
بنزين	D	0.710	95 - 103	إزالة الماء من الكحول .
بنزين	E	0.730	100 - 130	صناعة المطاط، الصباغة وتنظيف الملابس.
بنزين	F	0.740	100 - 160	صناعة المطاط، الصباغة وتنظيف الملابس.
بنزين (Ether de pétrole)	G	0.645	30 - 45	استخلاص الروائح.
بنزين	H	0.765	بنزين سيارات عادي	ملحام Lampe à souder

المصدر: Wauquier, J.P., Pétrole Brut-Produits Petroliers tome 1.

3.1.8 المذيبات الأخرى

أ- كيروسين الإنارة حيث نطاق غليانه من 160 °C إلى 300 °C بالإضافة إلى استعمالاته المذكورة سالفا كالإنارة أو الإشارة يستعمل أيضا كمذيب لحبر الطباعة سواء كان منزوعا من الهيدروكربونات الأروماتية أو غير منزوع منها.

ب- المنتجات الأروماتية البحتة أي البنزول، التلوول ومجموعة الزيلين تستعمل أيضا كمذيبات أو كمنتجات أساس في الصناعة الكيميائية أو البتروكيميائية .

تجدر الإشارة في هذا الصدد أن كل هذه المذيبات السالفة الذكر سريعة الاشتعال وقد تنفجر بوجود الهواء. لذا تعتبر نقطة الوميض من أهم خصائصها لذلك يجب معرفة قيم هذه الأخيرة.

كذلك يوجد خطر التسمم عن طريق الاستنشاق بالنسبة للمواد المحتوية على البنزول، لذا يجب تحديد محتوى هذا المنتوج.

2.8 النفتا

تعتبر قطفات النفتا أيضا من المذيبات الهيدركربونية حيث مجال غليانها يتوافق وقطفة الروح الأبيض غير أنها لا تستعمل كمذيبات ولا كمواد نهائية للاستهلاك ولكنها تعتبر منتجات أساسية للبتروكيمياء وبشكل خاص لإجراء عملية التكسير

بالبخار. ولذا لا يوجد بها مواصفات إدارية للإستخدامات النهائية ولكن هناك شروط ومعايير تجارية عند العقد يتم بالتفاوض والاتفاق بشأنها مع الزبائن. ومن هذه الشروط المطلوبة في العقود هي تركيبة النفتا ومحتوى الشوائب أي درجة النقاوة. أما بالنسبة للتركيبة فإنه يقصد بها منحنى التقطير ومحتوى المواد الأروماتية للمنتوج إضافة إلى بعض التحاليل الفيزيائية كالكثافة والضغط البخاري. أما درجة النقاوة فيعبر عنها باللون أو اختبار التآكل على صفيحة من نحاس.

3.8 زيوت التزييت أو (المزلقات) Lubricating Oils

كلمة مزلق أو زيت التزييت تدل على كل جسم يستخدم لمقاومة الاحتكاك والبلى أو ما يسمى بالتآكل بالاحتكاك لجسمين يتحرك أحدهما بالنسبة إلى الآخر في اتجاه عكسي أو في نفس الاتجاه ولكن بسرعات مختلفة وبتأثير ضغط مطبق عليهما. أما كلمة زيت (جمع زيوت) فقد جاءت من زيت الزيتون.

وقد أردت في هذا الفصل أن أتطرق بشيء من التفصيل لزيوت التزييت والبيتومينات نظرا لأهميتها واستعملاتها الكثيرة في الحياة اليومية للإنسان. وقبل أن نتطرق إلى زيوت التزييت ودورها في المحركات والمعدات وخصائصها، يجدر بنا أن نعطي بعض التعاريف الخاصة ذات الصلة بالزيوت وهي الاحتكاك والبلى.

أ- الاحتكاك Friction

يعرف الاحتكاك كقوة تتولد عن زحزحة جسم ما بالنسبة إلى جسم آخر تؤثر على سطح تماس هذين الجسمين، بحيث يوقف تحرك أحدهما بالنسبة إلى الآخر. ويتكون الإحتكاك حسب أصل المادتين المتحركتين إما أن تكون من النوع الصلب أو المائع على أنواع متعددة. وإذا كان هذان السطحان من مادة صلبة فإننا أمام احتكاك صلب يشتمل على ثلاثة أنواع وهم:

الاحتكاك الانزلاقي، الاحتكاك التحميلي والاحتكاك المحوري.

أما إذا كان أحد السطحين مائعا فيطلق عليه بالاحتكاك المائعي. ويعتبر الإحتكاك الانزلاقي الأكثر انتشارا. ومهما كان نوع الإحتكاك فإن هذا الأخير تتحكم فيه قوتان :

- قوة التماسك Cohesive force التي تربط جزيئات جسم ما مع بعضها.
- قوة الالتصاق Adhesive force التي تثبت أجسام سائلة بأجسام صلبة وبدرجة أقل الأجسام الصلبة فيما بينها. لذا فإنه عندما يتحرك جسمان أحدهما بالنسبة إلى الآخر فإن قوة الاحتكاك تأتي نتيجة التماسك أي تماسك الجزيئات فيما بينها والتصاق جسم ما بالآخر.

ب- البلى Wear

البلى (بكسر الباء وفتح اللام) هو الضياع الذي يحدث بفعل ميكانيكي لمادة ما على سطح جسم آخر، وقد يلحق الأذى بالمادة نفسها إلا أنه في بعض الأحيان مؤات ومساعد في حالات خاصة كالصقل والتنعيم والترويض مثل ترويضالصمامات والمحركات.

ج- التزييت أوالتزليق

عبارة عن عملية لمنع أو، على الأقل التقليل من الاحتكاك والبلى من خلال وضع غشاء زيتي أي من مادة تسمى المزلق أوالمزيت بين سطحين محتكين بحيث يعمل هذا الغشاء كعازل بين الأجزاء المتحركة للماكينة أو المحرك وبالتالي إطالة عمر

الماكينة أو المحرك. ومن أجل أن تكون عملية التزييت كافية وتامة ينبغي على الغشاء المكون بين هذين السطحين أن يكون ذات سمك أعلى من ارتفاع نتوؤات السطحين بحيث لا يترك أي مجال للتماس بينهما. وقد تكون هذه المادة أي مادة التزييت غازا، سائلا أو صلبا.

ولغرض تزييت مختلف أنواع الماكينات والمحركات والمعدات يتطلب إنتاج أنواع عديدة من الزيوت وبمواصفات مختلفة اعتمادا على طبيعة عملها.

د- وظائف أساسية لزيوت التزييت

الوظيفة الأساسية للزيوت هي التزييت كما سبقنا أن أشرنا وهي عملية موجهة بالأساس إلى التقليل من الإحتكاك بين الأجزاء في حالة الحركة والتحميل وهذا من أجل :

- ضمان سلامة تشغيل هذه الأجزاء وتفادي الالتصاق.
- إنقاص البلى؛
- التقليل من الطاقة المبذرة من أثر الإحتكاك.

هـ- وظائف ثانوية لزيوت التزييت

- التخلص من الطاقة الحرارية غير المرغوب فيها بقصد إنشاء توازن حراري؛
- نقل طاقة الحركة؛
- المسيكية Tightness في المحركات أي أن تكون الزيت بمثابة عازل يعمل على نقص تسرب الغازات والسوائل وبذلك يتحسن مردود الماكينة؛
- الحماية من التآكل أي تعمل الزيت على الحد من مفعول التآكل للمواد الناتجة من الإتلاف ذاتها أو من غاز الاحتراق أو الرطوبة؛
- تجميع وطرد الشوائب الصلبة أي الجزيئات المعدنية الناتجة من البلى والغبار ومتبقيات الاحتراق وكذلك مواد صلبة ناتجة عن فساد الزيت نفسها.

1.3.8 المكونات الأساسية لزيوت التزييت

تتكون زيوت التزييت من عنصرين أساسيين هما:

1- **مركب أساسي** يسمى الزيت الأساس. وقد يكون منشأ زيت الأساس إما:

- **معدنيا** أي أصله نفطي وتسمى هذه الزيوت بالزيوت المعدنية الأساس Minerals Base Oils.
- **نباتيا** مثل زيت بزر الكتان Linseed Oil وزيت النخل Palm Oils.
- **حيوانيا** كزيت أبيض البال [1] Spermaceti Oils أوزيت كبد الحوت أوزيت الشحم الحيواني.

[1] أبيض البال ويسمى بالفرنسية Blanc de Baleine : مادة زيتية توجد في رأس البال أو الحوت.

• **اصطناعيا** (Synthetic) وتكون نتيجة تفاعل كيميائي لمركبات أصلها كيميائي.

2- **مواد مساعدة** لتعزيز الخصائص الزيتية لزيت الأساس تعرف باسم الإضافات.

أ- الزيوت المعدنية الأساس (ذات الأصل نفطي)

تعتبر الزيوت المعدنية الأولية الناتجة من النفط أكثر الزيوت المتوافرة انتشارا لقلة كلفتها من ناحية ووفرة مادتها الخام من ناحية أخرى. وهي التي سنتطرق لها بالتفصيل لاحقا.

ب- الزيوت النباتية والحيوانية

استخدمت خلال العديد من السنين لبعض التطبيقات الخاصة أو كمواد مضافة للزيوت المعدنية إلا أن ضعف الثبات الكيميائي لها نتيجة التأكسد بفعل الأوكسجين الجوي وارتفاع أثمانها قد أديا إلى استبدالها بزيوت التزييت المعدنية.

ج- الزيوت الاصطناعية الأساس

لم تجد هذه الزيوت الاصطناعية في الحقيقة انتشارا واسعا مثل الزيوت المعدنية فهي تعتبر من المنتجات الباهظة التكاليف. لذا فإن أثمانها غالية جدا وتستخدم في بعض التطبيقات الخاصة من أجل إكمال بعض الخواص التي لا تتمتع بها الزيوت المعدنية، وتنقسم الزيوت الاصطناعية إلى ثلاث أصناف رئيسية وهي:

1- **البوليميرات الأوليفينية**

• بولي ألف أوليفينات Poly alpha olefins

• بولي بوتين Poly butine

• ألكيلات آروماتية مثل ثنائي ألكيل بنزين Dialkyl benzene

2- **الإستيرات** وهي أملاح عضوية

• ثنائيات الإستر Diesters

• إستيرات معقدة التركيب Complex esters

• متعدد ألكيلان الغليكول: Poly alkylene glycol مثل بولي بروبيلين الغليكول Poly propylene glycol.

• إستيرات حمض الفوسفور وتستعمل في غالب الأحيان كمضافات.

3- **مواد خاصة**: السيليكون، السيلكات والبولي فينيل الأثير وهي مواد مستعملة بشكل قليل جدا وفي تطبيقات خاصة لأنها باهضة الثمن.

2.3.8 أصل الزيوت البترولية وتركيبها

تختلف زيوت التزييت في تركيبها وخواصها الطبيعية على مصدر النفط الخام المستخلصة منه والطبيعة الكيماوية له، وبالموازاة مع عمليات التكرير، تصنف الزيوت إلى ثلاثة أصناف رئيسية هي:

أولا- زيوت ذات الاتجاه البرافيني وهي تحتوي على نسب عالية من المركبات البرافينية المشبعة ذات السلاسل المستقيمة أو المتفرعة. ويمكن القول أن هذا النوع من الزيوت هو المطلوب والمرغوب فيه أكثر نظرا لما يمتاز به من خواص مطلوبة مثل الثبات الحراري والقدرة على التنظيف وارتفاع معامل اللزوجة. غير أن البرافينات ذات السلاسل المستقيمة والتي لها وزن

جزيئي عالي ترفع من درجة انسكاب هذه الزيوت وتجعلها غير صالحة لأغراض التزييت وخاصة عند درجات الحرارة المنخفضة. لذا يجب التخلص من هذه البرافينات بواسطة عملية إزالة الشمع أثناء معالجة زيوت الأساس.

وبصفة عامة فإن هذا النوع من الزيوت يمتاز بكثافة ضعيفة وتطايرة قليلة مما يدل على ارتفاع درجة وميضه كما أنه يمتاز بثبات لزوجته مهما تغيرت درجات الحرارة. ولذلك تعتبر الزيوت البرافينية من أجود الزيوت المعدنية وتستخدم أساسا في تزييت المحركات ذات الاحتراق الداخلي.

ثانيا- زيوت ذات الاتجاه النافثيني تحتوي على نسب عالية من النافثينات ذات حلقات لكل جزيء بها تشعبات برافينية جانبية طويلة، قليلا من العطريات ونسبة أقل من البرافينات.

يتميز هذا النوع من الزيوت بكثافة عالية نسبيا وتطايرة أعلى مقارنة بالزيوت البرافينية وبذلك تكون نقطة وميضه منخفضة نسبيا وهذا يتسبب في فقدان كمية من الزيت أثناء الاستخدام. كما أن هذه الزيوت تتأثر لزوجتها بسرعة عند ما تتغير درجات الحرارة ولذلك فإن معامل لزوجتها منخفض نسبيا ويكون بحدود 60 – 40. وبهذا يكون مجال استعمالها ضيقا في المجال الصناعي بالإضافة إلى استخدامها في تزييت محركات الديزل لقاطرات السكك الحديدية.

ثالثا- زيوت ذات الاتجاه الأروماتي والإسفلتي وهذا النوع من الزيوت تتميز بخصائص أكثر شدة من الهيدروكربونات النافثينية. فهي تمتاز بكثافة عالية وقرينة لزوجتها ضعيفة جدا. بل الأكثر من هذا، فهي عدوانية إن صح التعبير بحيث تتمتع بنشاط كيماويي كبير ودورها في الزيت سلبي إتلافي حيث تقوم بتغيير طبيعة الزيت نفسها. فهي تتأكسد بسهولة وتعمل على تكوين مواد صمغية وأسفلتية مرفقة بمواد تآكلية. لذلك فإن إنتاج هذه الزيوت يبقى محدودا.

3.3.8 العمليات الصناعية لإنتاج زيوت التزييت

يوجد في الوقت الراهن ما يسمى بالسلسلة التقليدية لإنتاج زيوت التزييت والتي اعتمدتها أغلبية المصافي في العالم، وهي عبارة عن مجموعة عمليات إنتاج ومعالجة الزيوت الأساسية بدءا بعملية التقطير الفراغي التي مادتها الأولى النفط المختزل أي المتبقي الجوي، منتهيا بعمليات المزج وتعبئة الزيوت الجاهزة (الشكل 1.8)، والتي تسمح في الأخير بإنتاج زيوت التزييت النهائية.

هذه المراحل أو العمليات التي يتم فيها إنتاج ومعالجة الزيوت الأساسية وعددها 6 هي كالتالي:

المرحلة الأولى: عملية إنتاج زيوت الأساسية (Base Oils) **عن طريق عملية التقطير الفراغي.**

بعد عملية التقطير الجوي الذي نحصل فيها على القطفات الفاتحة من بنزين وغيره تأتي مباشرة عملية التقطير الفراغي التي تقوم بفصل القطفات الثقيلة التي درجات غليانها العادية مرتفعة جدا وتقع على عتبة التكسير. ولتفادي تكسير الجزيئات الهيدروكربونية من جراء ارتفاع الحرارة لهذه القطفات، تتم عملية إنتاج زيوت التزييت الأساسية عن طريق التقطير الفراغي أو المخلخل للمتبقي الجوي أو (النفط المختزل) الذي درجة حرارة غليانه حوالي °C 360- 350 داخل برج يعمل تحت ضغط أقل كثيرا من الضغط الجوي (حوالي mm Hg 20-15).

في هذه المرحلة نحصل على زيت الغاز أي الغاز أويل من أعلى البرج وثلاث قطفات جانبية ذات لزوجة ملائمة تمثل الزيوت التزييت الأساسية ومن أسفل البرج إنتاج ما يسمى بالمتبقي الفراغي وهو المادة الخام لإنتاج زيت التزييت الأساسي الثقيل المسمى بالبرايت ستوك وهي كالتالي:

- **قطفة زيت الغاز أي الغاز أويل** الذي يتم خلطه مع زيوت الغاز الآتية من التقطير الجوي،
- **قطفة زيت متعادل خفيف أو قطفة زيت متعادل للمغازل** بلزوجة حوالي 65 SSU أو ما يعادلها 12 cSt

Light Neutral Oil or Neutral Spindle Oil

- **قطفة زيت متعادل متوسط** بلزوجة حوالي 150 SSU أو ما يعادلها 32 cSt

Medium Neutral Oil Viscous Oil or Neutral Middle

- **قطفة زيت متعادل ثقيل** بلزوجة حوالي 500 SSU أو ما يعادلها 110 cSt

Heavy Neutral Oil or Neutral Viscous Oil

- **قطفة المتبقي الفراغي** Vacuum Residue

المرحلة الثانية: **عملية إزالة الإسفلت من المتبقي الفراغي**

ويتم ذلك عن طريق إمرار الإسفلت على البروبان بهدف الحصول على زيت أساس ثقيل ذات لزوجة عالية من جهة يسمى زيت تزييت ناصع أي **برايت ستوك** Bright Stock الذي يخضع بدوره لنفس العمليات التي تخضع لها بقية القطفات السالفة الذكر، والإسفلت لإنتاج البيتومين من جهة أخرى.

المرحلة الثالثة: **عملية استخلاص الهيدروكربونات الآروماتية بالمذيبات الانتقائية**

والمقود بالهيدروكربونات الآروماتية والنافثينية غير المرغوب فيها والتي هي في الواقع مواد غير ثابتة، سهلة الكسر بفعل الحرارة وخاصة بوجود الأكسجين منتجة أصماغا تاركة ترسبات تضر بعملية التزييت. كما أن هذه الهيدروكربونات لها معامل اللزوجة ضعيف جدا.

لذلك من الضروري تنقية هذه الزيوت من هذه الهيدروكربونات الضارة عن طريق عملية الاستخلاص بالمذيبات بهدف رفع قرينة اللزوجة أولا وتحسين عملية التزييت ثانيا.

المذيب المستخدم حاليا لهذا الغرض في أغلب المصافي هو الفرفورال Furfural. إلا أن شركة تكساكو التي كانت الأولى عالميا في استخدام هذا المذيب أنتجت مركبا أخر وهو (N- Methyl -2-Pyrrolidone) الذي أثبت كفاءة عالية وخفض في تكلفة الطاقة مما جعله يستخدم كمذيب بدل الفرفورال.

المرحلة الرابعة: **عملية إزالة الهيدروكربونات البرافينية (الشمع).**

وهي عملية استخلاص الهيدروكربونات البرافينية (الشمع) التي قد تؤدي إلى إيقاف حركية الزيت بسبب نقاط التجمد العالية، من الزيوت الأساس بالمذيبات الملائمة مثل مثيل إثيل كيتون-و تولوين MEK - Toluene. هذه العملية الهدف منها الحصول على زيوت ذات درجة انسكاب أو انصباب منخفضة مما يعطي للزيوت حركة أكثر وسيولة أحسن.

المرحلة الخامسة: **عملية المعالجة النهائية أو التنقية بالهيدروجين**

الهدف منها تحسين بعض الخصائص الكيماوية والفيزيائية مثل اللون والرائحة ، الثبوتية ضد التأكسد وقدرة الزيت على الانفصال عن الماء، بالإضافة إلى خفض حموضته. وتتلخص هذه العملية في إزالة بعض المركبات الآزوتية والكبريتية والأكسجينية غير المرغوب فيها. وتتم المعالجة بالهيدروجين التقني ذي النقاوة الجيدة (% 90) ووسيط متكون أساسا من الحديد Fe مع الكوبلت Co والمولبدان Mo.

المرحلة السادسة: عمليات المزج وتعبئة الزيوت الجاهزة

وهي مرحلة المزج والتعبئة و في هذه المرحلة، يتم إنتاج أنواع مختلفة وكثيرة من زيوت التزييت الجاهزة، بعدما يضاف إليها مواد محسنة بنسب محددة لرفع كفاءتها وتحسين الجودة التشغيلية لتصبح فيما بعد ما يسمى بالزيوت الجاهزة. ثم تخضع هذه الزيوت لعدد من الاختبارات للتأكد من جودتها وخصائصها الموافقة للمواصفات التسويقية واللوائح المعتمدة دوليا بحيث تكون صالحة للاستعمال في مختلف المجالات الصناعية والظروف الجوية المختلفة . وفي الأخير تتم عملية التعبئة في براميل معدنية خاصة ذات سعة 200 لتر أو في عبوات بلاستكية سعة 5 أو 1 ل.

4.3.8 الخواص الأساسية لزيوت التزييت

لغرض القيام بدورها الكامل في تزييت مختلف أجزاء المحرك ومختلف أنواع المكائن والمعدات والمحافظة عليها يجب أن تتوفر في زيوت التزييت خواص فيزيائية وكيماوية أساسية.

1.4.3.8 الخواص الفيزيائية

أ- اللزوجة

تعتبر اللزوجة من الخواص الأساسية لأي زيت مهما كان مجال استعمالها ويعبر عنها بالقوة التي تعيق جريان أي مائع وهي مرتبطة ارتباطا وثيقا بدرجة حرارة غليان الزيت، وزنها الجزيئي ومكوناتها الكيميائية. وتتمتع الهيدروكربونات البرافينية الاعتيادية والمتفرعة بلزوجة واطئة. أما لزوجة الهيدروكربونات النفثينية والأروماتية فهي عالية جدا مقارنة بلزوجة الهيدروكربونات البرافينية. وتحديدها يتعلق بعدد الحلقات المكونة للهيدروكربونات والمشتقات الالكيلية.

لذلك ترتفع اللزوجة كلما كثر عدد الحلقات في المركب وازداد طول سلسلة الالكيل وعدد السلاسل بالإضافة إلى درجة التفرع. وتعتبر الهيدروكربونات النفثينية ذات السلاسل الجانبية الطويلة من المنتجات المرغوب فيها في تركيبة زيوت التزييت. ويستدل من معرفة اللزوجة أولا تحديد الأنواع المختلفة من الزيوت أي تصنيفها وفق درجات سنتكلم عنها لاحقا وثانيا مدى كفاءة عمل الزيت أثناء الاستعمال في المحركات.

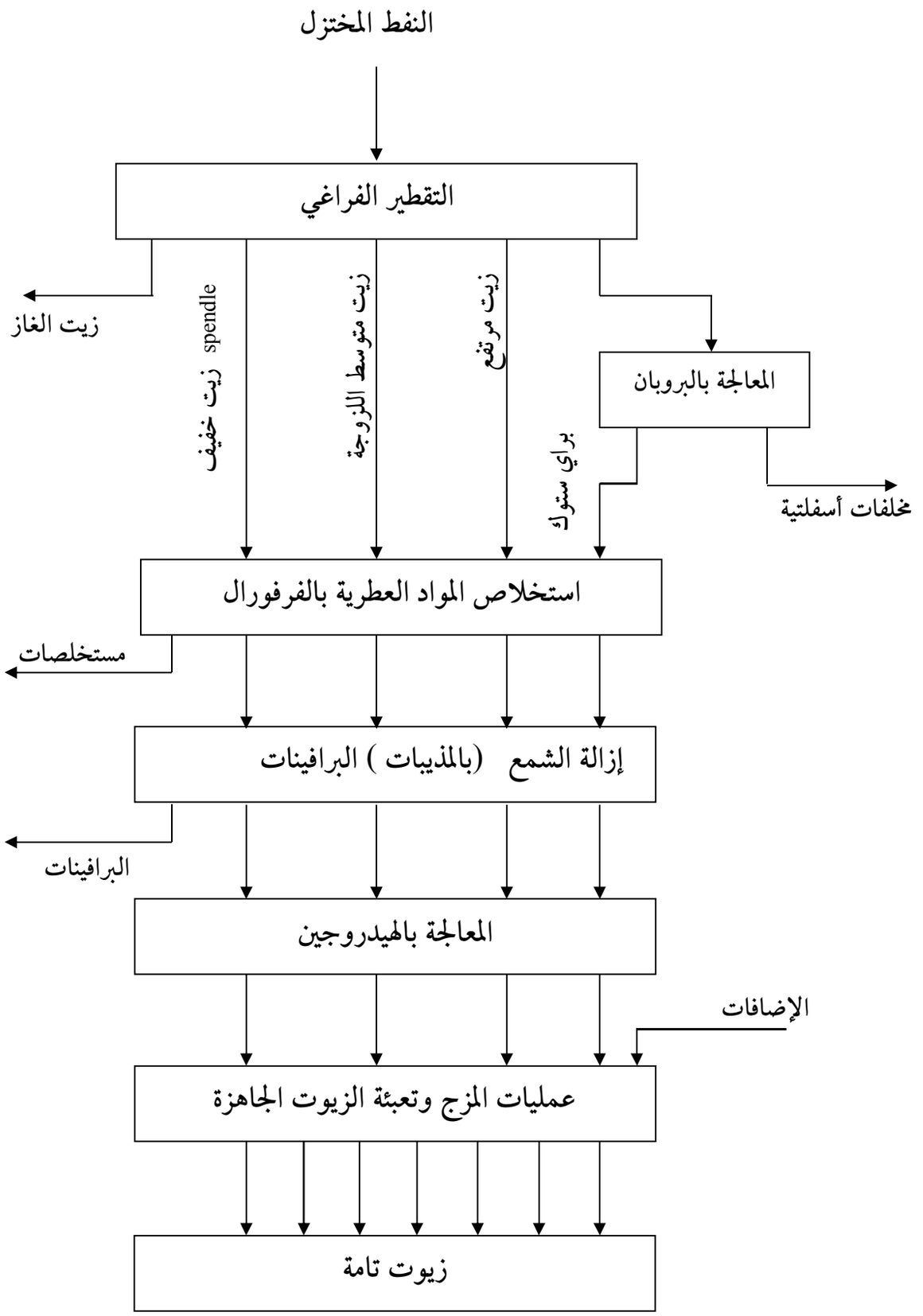
تتغير اللزوجة مع الضغط، ولكن تأثير الحرارة عليها كبير جدا إذ بارتفاع درجة الحرارة تنخفض اللزوجة وعليه يجب استعمال الزيوت ذات اللزوجة المنخفضة شتاءا والزيوت ذات اللزوجة العالية صيفا. وبصفة عامة:

لزوجة الهيدروكربونات البرافينية < لزوجة الهيدروكربونات النافتينية < لزوجة الهيدروكربونات الآروماتية.

ب- دليل أو قرينة اللزوجة

هورقم يمثل العلاقة بين اللزوجة ودرجات الحرارة، ويعتبر دليلا هاما على نوعية الزيت ومدى عملها في مجال واسع من درجات الحرارة دون أن تفقد الزيت لزوجتها الأصلية أوفي أسوء الأحوال تتغير بشكل طفيف بحيث تحافظ على وظائفها السالفة الذكر لمدة طويلة، وبالتالي وقاية الآلة وأجزائها من الضرر والتلف. وتمتاز المركبات التي تتأثر لزوجتها بشكل خفيف مع تغير درجات الحرارة بدليل لزوجة مرتفع والعكس صحيح.

وتتمتع الهيدروكربونات البرافينية بدليل لزوجة عال جدا (100 حد أعلى) إلى أن نسبة هذه الهيدروكربونات في الزيوت التجارية محدودة نظرا لارتفاع درجة تجمدها. بينما المركبات النافتينية دليل لزوجتها منخفض (0 حد أدنى). أما المركبات الآروماتية فدليل لزوجتها منخفض جدا (الشكل 2.8).

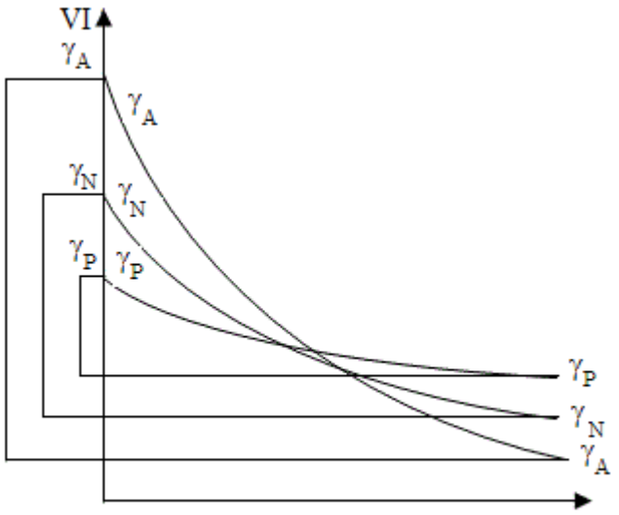


الشكل 1.8 الطريقة التقليدية لإنتاج زيوت التزييت.

المصدر: X. Normand, leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole, t.1

ويتحدد معرفة دليل اللزوجة (أي الخواص الحرارية اللزوجية للزيت) بمعرفة الهيدروكربونات الداخلة في تركيب القطفات الزيتية، لذلك كلما ازداد طول سلسلة الالكيل الجانبية مع الاحتفاظ بعدد ثابت من الحلقات في المركب كلما

ارتفع دليل معامل لزوجة هذا المركب. وبزيادة عدد الحلقات وارتفاع درجة تفرع السلاسل الجانبية في المركب ينخفض دليل اللزوجة. أما المواد الاسفلتية الرانتجية ذات الوزن الثقيل فهي تتمتع بخواص حرارية رديئة للزوجة.



الشكل 2.8 قرينة اللزوجة للمجموعات الهدروكربونية.

إذن للحصول على زيت ذات دليل لزوجة مرتفع ينبغي إزالة المواد الاسفلتية الراتنجية والمركبات الآروماتية والنفثينية الآروماتية متعددي الحلقات ذات السلاسل الجانبية القصيرة.

ج- الزيتية أوالدبقية Oiliness

تعرف الزيتية أو الدبقية بالقدرة للزيت على تشكيل غشاء شديد الالتصاق بالسطح الصلب يعمل على نقص الاحتكاك عند بدء التشغيل المحرك وخاصة عند انخفاض درجة الحرارة وبالتالي الخفض في التحت لأجزاء المحرك أو الآلة. وكلما كان هذا الغشاء موجودا بصفة دائمة بين سطحين كان الانزلاق سهلا وكانت الدبقية حاضرة بشكل واضح. ومن خصائصها المهمة المحافظة والبقاء على متانة هذا الغشاء بين الأجزاء ووجودها ضروري. يبقى أن الاستخدام المفرط لبدء الانطلاق يؤدي إلى غسل وانحلال هذا الغشاء الواقي وبالتالي إلى تخفيف الزيت الموجود في حوض الزيت.

د- القدرة على التنظيف Detergency

أي أن الزيت يقوم بمهمة التنظيف، إذ وجود الهيدروكربونات النفثينية وكذلك زيادة الإضافات، تمنح للزيت خواص تسمح للترسبات الفحمية المحتملة الناتجة عن الاحتراق أن تبقى معلقة، ومن ثم إزالتها عند التفريغ. هذه الخاصية مرغوبة وبشكل أساس لزيوت التزييت الخاصة بمحركات الديزل، إذ هذه الأخيرة تمتاز عادة بالاتساخ أكثر من زيوت محركات البنزين. وتتمتع الزيوت ذات دليل اللزوجة المتوسط بخاصية التنظيف، إذ تحتوي على المواد النفثينية وتسمى بالزيوت شبه المنظفة. أما الزيوت ذات معامل اللزوجة العالي فلا تتمتع بهذه الخاصية إلا إذا زيد إليها إضافات.

هـ- الكربون المتبقي

يجب أن يكون ضعيفا وذلك لتحاشي تشكيل الترسبات والشوائب الناتجة عن تكليس أو تحميص الزيت calcination على النقاط الساخنة أو الاحتراق أو التبخر. ويتم تعيين كمية الكربون المتبقي إما بطريقة الكربون كونرادسون Carbon Conradson أو بطريقة الكربونرامس بوتن Carbon Ramsbotton.

و- نقطة التجمد

تجمد الزيت أو ما يسمى بفقدان قدرة الزيت على الحركة، يتعلق مباشرة بتكوين البنية البلورية المشكلة من البرافينات ذات الوزن الجزيئي العالي. هذه البلورات تحبس في شبكاتها الجزء السائل مما يعرقل جريان الزيت وعلى هذا يجب أن تكون نقطة التجمد للزيت أوطأ ما يمكن وخاصة في المناطق الباردة جدا.

وفي الواقع فإن هذه الخاصية مرتبطة مباشرة باللزوجة وبدليل اللزوجة. وكما سبق ذكره فإن دليل اللزوجة للزيت يكبر بفضل الهيدروكربونات البرافينية إلا أن هؤلاء كما هو معروف لهم درجات حرارة التجمد كبيرة. ومن ناحية أخرى فإن الهيدروكربونات الآروماتية المتعددة الحلقة ذات السلاسل الجانبية القصيرة تتمتع بأكبر لزوجة عند درجات الحرارة المنخفضة. ونتيجة لذلك ولكي تحافظ الزيت على جريانها عند درجات الحرارة المنخفضة ينبغي حصر هذه البرافينات الصرفة القابلة للتبلور ونزعها من الزيوت وكذلك الهيدروكربونات الآروماتية المتعددة الحلقة مع إضافة مواد محسنة تسمى حافظ درجة التجمد.

ز- نقطة الانسكاب

وهي أوطأ درجة حرارة التي عندها يبقى الزيت قادرا على الحركة عند تبريده ودون خلطه في الظروف القياسية. ويتم اختبار نقطة الانسكاب عادة بعد اختبار نقطة التجمد. يجري قياس نقطة الانسكاب بوضع عينة في أنبوب الاختبار فيسخن النموذج أولا ثم يبرد في الهواء وبعد ذلك يجري التبريد في مبردة خاصة على التوالي بمعدل انخفاض 3 °C في درجة الحرارة كل مرة حتى يفقد حركته تماما أي لا وجود لأي حركة لسطح السائل عندما يرفع الأنبوب وإمالته لفترة 5 ثوان. وهذه الحالة يعبر عنها بنقطة التجمد أو العقد. أما إذا حصلت أية حركة خلال هذه الفترة فتلك هي نقطة الانسكاب وتكون عادة أعلى من درجة التجمد بـ 3 °C.

2.4.3.8 الخواص الكيماوية

أ-الثبات ضد التأكسد

ويعتبر أهم دليل يبين النوعية التشغيلية للزيوت ويعتمد بالأساس على الطبيعة الكيماوية للنفط الخام وعلى العمليات الصناعية لإنتاج زيوت التزييت الأساس وعلى التركيب الكيميائي للزيت نفسه وإضافات منع الأكسدة. وهو يعبر عن مدى حفظ الزيت على خصائصها العملية بعد مدة ليست بالقليلة من الاستعمال وفي درجات حرارة عالية. وفعلا بتأثير الحرارة المرتفعة لبعض الجزيئات، الزيت تتأكسد لتكون أحماضا مختلفة لتتشكل فيما بعد ترسبات وأصماغ قد تؤدي في الأخير إلى إتلاف الزيت مما يستدعي تغييرها في فترات متقاربة تلافيا لحدوث عطل بالمحرك أو الماكينة. وتعتبر الهيدروكربونات غير المشبعة (الأوليفينية) والإسفلتية الأكثر تفاعلا مع الأوكسجين بينما الهيدروكربونات النافتينية تتأكسد بسهولة مخلفة منتجات حامضة. أما الهيدروكربونات الآروماتية متعددة الحلقات وذات سلاسل ألكينية صغيرة وكذلك الهيدروكربونات المختلطة النافتينية – الآروماتية، تتأكسد لتشكل على التوالي ما يسمى بالمواد الراتينجية Resinous substances وترسبات إسفلتية Asphalt deposits والكربينات Carbenes وهي من مقومات القطران.

وتعتبر الزيوت الثابتة للتأكسد عندما تكون نسبة الهيدروكربونات النفثينية قليلي الحلقة والهيدروكربونات الآروماتية ذات السلاسل الجانبية الطويلة أكبر ما يمكن. إذ أن وجودها في الزيت يحمي بقية الهيدروكربونات من التأكسد وكأنها تقوم مقام المواد المانعة للتأكسد.

ويقاس تلف الزيت أو انحلالها بمقارنة اللزوجة والكربون المتبقي قبل وبعد التأكسد حيث:

الزيادة في الكربون المتبقي = الكربون المتبقي للزيت المؤكسد - الكربون المتبقي للزيت غير المؤكسد

$$\text{ثابت اللزوجة} = \frac{\text{اللزوجة بعد التأكسد عند } 37.8°C}{\text{اللزوجة قبل التأكسد عند } 37.8°C}$$

ب- دليل الحموضة الكلية (أو رقم التعادل) Neutralization number

ويقصد بها الحموضة العضوية وغير العضوية وهي الكمية الكلية للقاعدة من البوتاس الكاوية اللازمة المعبر عنها بمليغرامات (mg) لمعادلة المواد الحامضة الموجودة في غرام واحد من المستحضر البترولي. وهو يسمح بمتابعة تعتيق الزيت أثناء الاستعمال أي العجز أو الكلل.

3.4.3.8 تصنيف زيوت التزييت

يدخل ضمن هذه الفقرة تشكيلة جد واسعة من المنتجات النفطية الزيتية وحسب مجالات استخدامها المتعددة، بحيث من الصعوبة بمكان حصرها في قائمة واحدة، ومع ذلك فقد حاولت عدة منظمات وطنية ودولية للمواصفات أن تعطي نظاما اختياريا بتصنيف هذه الزيوت ومن بينها المنظمة العالمية لتوحيد المقاييس International Organisation for Standardisation (ISO) التي قامت بتصنيف جميع المنتجات البترولية الممكن تصنيعها ومن بينها كل أنواع زيوت التزييت وفق المعيار القياسي رقم ISO 8681.

إذن تصنف زيوت التزييت وفق منشئها إلى ثلاثة أصناف أساسية:

1- زيوت التقطير تحت الفراغ والمحصل عليها عن طريق عملية التقطير الفراغي للنفط الخام المختزل Reduce crude.

2- زيوت بقايا التقطير الفراغي المحصل عليها عن طريق وحدة إزالة الأسفلت بالبروبان لمخلفات التقطير الفراغي Vacuum Residuce وتسمى هذه الزيوت بالزيوت الخالية من الأسفلت Deasphalted oil وتسمى أيضاً برايت ستوك Bright Stock.

3- زيوت مزيج من الصنفين السابقين

كذلك تصنف زيوت التزييت حسب مجالات استعمالاتها إلى المجموعات التالية :

- زيوت المحركات.
- الزيوت الصناعية.
- زيوت الأسطوانات.
- الزيوت العازلة.

• زيوت قطع المعادن.

• الزيوت الخاصة.

1- زيوت المحركات.

وتستخدم هذه الزيوت في المحركات ذات الاحتراق الداخلي كالسيارات بنوعيها البنـزين والـديزل، وكـذلك الجـرارات والطائرات. إن الاشتعال الحسن لأي محرك كان، يعمل على البنزين أوالديزل، لا يمكن الحصول عليه إلا إذا كـان مصـحوبا بجريان زيت خاص بالمحركات، وظيفته الأساسية تزييت الميكانيزمات المحيطة بـالمحرك والـتي الهـدف منهـا كمـا أشـرنا سـابقا، تقليل الاحتكاك بين معدن وآخر، تقليل البلى، تبريد المحرك، تنظيف المحرك من ترسبات الاحتراق وتحاشي التآكل.

وتتوقف هذه المهام على مراقبة جودة هذه الزيوت والتي تخضع لسلسلة من الاختبـارات القاسـية تم وضـعها مـن طـرف صانعي هذه المحركات ومراكز البحث للشركات البترولية الكبرى، بحيث تعمل هـذه الزيـوت ولفـترات طويلـة وفي ظـروف جد صعبة دون أن تفقد أو حتى تتغير خواصها الفيزيائية والكيماوية.

وبما أن هذه الزيوت تقوم بتزييـت جـدران الأسـطوانة والمكـبس للمحـرك وفي مجـال واسـع لـدرجات الحـرارة أي مـن المنخفضة إلى العالية، يجب أن تبقى ثابتة حراريا وثابتة اتجاه الضغط. وقد تم ذكر أهم الخـواص وأهـم المتطلبـات الـتي يجـب توفرها في زيوت التزييت حتى تقوم بمهمتها كاملة وبشكل جيد.

2- الزيوت الصناعية

وهي مقسمة بدورها إلى ثلاث مجموعات وفق لزوجتها :

أ- الزيوت الخفيفة نسبة إلى لزوجتها المنخفضة وتتراوح لزوجتها في الدرجة 50 °C ما بين 10 cSt - 4 وتستخدم في تزييت الماكينات والآلات ذات القدرات الضعيفة وبسرعة الدوران العالية ومنها المغازل، لدا سميت بزيت المغازل Spindles نسبة إلى استعمالها الرئيس في تزييت المغازل. كذلك يستخدم هذا الصنف من الزيت في تزليق الآلات الدقيقة كآلات الخياطة والساعات وفي آلات التبريد وفي أغراض الوقاية من الصدأ.

ب- الزيوت المتوسطة وتتراوح لزوجتها في الدرجة 50 °C ما بين 50 cSt - 12 وتستعمل لتزليق المضخات والماكينات الزراعية والأجهزة التي تعمل بقدرات وسرعة دوران متوسطة.

ج- الزيوت الثقيلة وتستخدم لتزليق أجزاء الضواغط الترددية والدورانيـة أي الماكينـات ذات سـرعة الـدوران الضـعيفة وبقدرات كبيرة ولزوجتها في الدرجة 100 °C ما بين 36 cSt - 9. والشرط الأساسي المطلوب في هـذه الزيـوت هـو الثبـات ضد التأكسد.

3- زيوت الأسطوانات

تدخل في هذه المجموعة زيوت التوربينات وكل الآلات التي تعمل ببخار مشبع أو ببخار محمـص، وتعمـل هـذه الزيـوت على تزليق أجزاء توزيع البخـار (الصـمامات وصـمامات الـتحكم والمكـابس) والآليـات الأخـرى الـتي تعمـل في ظـروف التلامس المباشر مع البخار المحمص.

ومن المتطلبات الأساسية في زيوت الأسطوانات هو تبخر قليل للزيت ولزوجة عالية تضمن ربطا كافيا بين حلقات وجدران الأسطوانة، وتتميز هذه الزيوت بلزوجة تتراوح ما بين 70 - 20 cSt في الدرجة 100 °C ودرجة وميضها قد يصل إلى 310 - 300 °C وأن تكون ثابتة للأكسدة.

4- الزيوت العازلة

هي من نوع زيوت المغازل، غالبا ما تكون لزوجتها منخفضة لتستخدم كوسط عازل للكهرباء وماص للحرارة في المحولات والمقاومات المتغيرة ومفاتيح الفصل للتيار ذات التوتر العالي، وقد تكون لزوجتها مرتفعة لتستعمل في عزل الكابلات، وقد تعمل هذه الزيوت لفترات طويلة وفي درجات حرارة كبيرة نوعا ما 80 - 70 °C. وهذا يعني انخفاض شديد في اللزوجة مما يسهل عملية جريان الزيت ويسمح باستبعاد الحرارة الزائدة للوحدة، ويشترط في هذه الزيوت النقاء التام وأن تكون ثابتة كيماويا خالية من الأحماض حتى لا يمسها التأكسد.

5- زيوت قطع المعادن

هي زيوت خاصة تستعمل في عمليات قطع المعادن كالمخارط الأتوماتيكية، آلات التفريز وتصفيح المعادن... الخ. وهي بقدر ما تقوم بدور التزييت تعمل أيضا على تبريد المعادن وذلك من خلال امتصاص الحرارة المنتشرة. وقد تصل درجة الحرارة إلى حوالي 800 °C عند قطع قطعة من الفولاذ القاسي. ويفضل أن تستخدم هذه الزيوت على شكل مستحلبات مع الماء، إذ من المعروف أن الزيت ليست جيدة لنقل الحرارة، والماء يعتبر من السوائل الأحسن لنقل الحرارة ولكنه لا يقوم بدور التزييت، ولهذا فالخلط بينهما على شكل مستحلب عن طريق ما يسمى نافثينات كبريتية Sulphonaphtenats (17) جعل هذا الأخير يعمل بشكل جيد وتحت ضغوط ودرجات حرارة عالية.

6- الزيوت الخاصة

وهي زيوت عالية النقاوة خالية من المركبات العطرية عديمة اللون والرائحة ودون طعم، وقد سميت بالزيوت البيضاء White oils، لاستخدامها للأغراض الطبية والصيدلانية والتجميلية وفي تزييت الآلات المستخدمة في صنع الأغذية والورق. لذا يتم إزالة لونها كاملا وتنقيتها من المركبات العطرية على شكل أحماض سلفونيك عن طريق معالجتها الشديدة بحامض الكبريتيك متبوعة بتعادلها بمحاليل قلوية أي محلول الصودا الكاوية لتعطي أملاحا. هذه الأخيرة تستعمل كمواد

إضافة لبعض أنواع الزيوت. ويطلق عليها أحيانا اسم زيوت الفازلين أو البرافينات السائلة.

والحقيقة أن هذه الزيوت البيضاء كانت إلى وقت ما تحضر من الزيوت الأولية الأساس وخاصة من زيوت المغازل Base Spindle والتي تخضع لعملية قاسية بالأوليوم Oleum أي حامض الكبريت المدخن Fuming sulphuric acid . وقد ظهر أن هذا الإجراء يسبب في ترك بقايا كدادات حامضية Acid sledges لذا فقد استبدل بإجراء أحسن هو المعالجة الهيدروجينية عن طريق وسيط وتحت ظروف عمل قاسية ويشمل كل الزيوت الأساس الخفيفة.

يوجد نوعان من الزيوت البيضاء: الزيوت البيضاء التقنية و الزيوت البيضاء الطبية.

هي مركبات سوداء اللون تتركب أساسا من هيدروكربونات أروماتية متعددة الحلقات مكثفة ومركبات حلقية غير متجانسة أزوتية أوكبريتية تتشكل أثناء عمليات إنتاج زيوت الأساس وتحديدا عند مرحلة إزالة الهيدروكربونات الآروماتية

والمركبات القطبية بالمذيبات الانتقائية في أغلب الأحيان الفرفرال (أنظر الشكل 1.8). وبعد إزالة المذيب منها تصبح هذه المركبات جاهزة للتكرير لإزالة اللون أو للتجزئة.

أ- الزيوت البيضاء التقنية

هي زيوت خالية من المركبات العطرية بالإضافة إلى استخداماتها في صناعة النسيج وتستعمل كمركبات في مواد التجميل وكمادة ملينة plasticizer في صناعة المطاط والبلاستيك أو مستحلبات أساسية في بعض المواد الزراعية. وتخضع هذه الزيوت قبل تسويقها إلى لوائح الدول التي تقوم بتصنيعها كمعايير كودكس - في فرنسا و British Pharmacopia (BP) في بريطانيا و National Formulary (NF) في الولايات المتحدة الأمريكية، وتجرى عليها نفس الخواص التي تجرى على الزيوت الأساس كالكثافة واللزوجة ونقطة الوميض وغيرها.

ب- الزيوت البيضاء الطبية

زيوت ذات نقاوة جد عالية حيث تجرى عليها عملية نزع المركبات العطرية أكثر عمقا. وتستعمل في الصناعة الصيدلانية والطب وكذلك في صناعة الأغذية. لذا تخضع لاختبارات قاسية أهمها:

- البحث على آثار المركبات العطرية عن طريق التحليل الطيفي Spectrum analysis ؛
- اختبار المواد الكربونية.

4.4.3.8 تصنيف زيوت المحركات

أ- حسب اللزوجة

لحد الآن لا يوجد نظام دولي موحد يصنف به زيوت المحركات نظرا للتطور السريع والدقيق والاختلاف الواسع في تكنولوجيا محركات السيارات الموجودة عند مختلف الشركات العالمية وصانعي هذه المحركات، وقد شرعت المنظمة العالمية للمقاييس ISO كما سبق أن ذكرنا، في وضع تصنيف مختلف للزيوت المصنوعة حسب استعمالاتها، ولم تكتمل لحد كتابة هذه السطور تصنيف زيوت المحركات نظرا لصعوبة العملية وتعقيدها.

يوجد حاليا التصنيف الوحيد تقريبا والشائع والمعمول به في معظم أنحاء العالم وهو التصنيف الصادر عن جمعية مهندسي المحركات Society of Automotive Engineers (SAE) في الولايات المتحدة الأمريكية.

وقد تم إعداد هذا التصنيف تبعا للزوجة الزيوت وحسب متطلبات المحركات. للتذكير فإفن هذا التصنيف ظهر للوجود منذ سنة 1911. وقد عرف المراجعة وإعادة النظر فيه أكثر من مرة نظرا للتطور السريع للتكنولوجيا التي تعرفها حاليا صناعة السيارات. وتصدر شركة SAE تقريبا كل سنة نسخة معدلة في تصنيف الزيوت في كتيب عنوانه:

" المحركات، الوقود، زيوت التزييت، الانبعاثات و الضجيج"

« Engines, fuels, lubricants, emissions and noise »
Cooperative Engineering Program
Edith By Society of Automotive Engineers Inc.
400 Commonwealth Drive

Warrendale.Pa. 15087 0001 (USA)

«Moteurs, carburants, huiles lubrifiantes, émissions et bruit »

في هذا التصنيف يعبر عادة عن لزوجة الزيت بدرجات SAE والتي تحدد خصائصها الظروف الجوية. فالزيوت التي ينصح العمل بها خلال فصل الشتاء يرمز لها بحرف W أي Winter، مثلا الدرجات 20W SAE و 10W تستعمل شتاءا عندما تكون درجة حرارة الجو الخارجي منخفضة.

أما الدرجات المستعملة في ظروف الأجواء الحارة (أي صيفا) لا يوجد بها أي حرف، كالدرجات 40 SAE و 50 SAE . وتعتبر هذه الزيوت من نوع أحادي الدرجة Single grade. أما الزيوت التي يرمز لها برقمين اثنين من درجات SAE. مثلا: 15W40 SAE أو 15W50 SAE فهي تعتبر من الزيوت متعددة الدرجات Multi - grade Oils وتستعمل على مدار السنة ولفترات طويلة.

هذه الدرجات لا تعني قيما محددة للزوجة بل تضع حدودا دنيا وقصوى لها في درجات حرارة قياسية كما هو موضح في الجدول 2.8.

وقد حددت الجمعية الأميركية للمحركات في التصنيف الأخير نسخة ديسمبر 1995 (SAE J 300 DEC 95) إحدى عشر 11 درجة من نوع أحادي الدرجات.

ستة (6) درجات للاستعمال شتاء والمعبر عليها بحرف W مميزة بلزوجتين تحت درجات حرارة منخفظة إحداهما تمثل قابلية الزيت للعمل في ظروف جوية باردة عند بدء تشغيل المحرك، والثانية إمكانية ضخ الزيت في ظروف جوية باردة أيضا وهم: 0W ، 5W ، 10W ، 15W ، 20W ، 25W.

خمسة (5) درجات للاستعمال صيفا مميزة بلزوجتين عند درجات حرارة عالية: إحداهما كنماتية وتقاس عند درجة 100°C مع نسبة ضعيفة للقص Shear Rate والأخرى ديناميكية عند درجة 150 °C مع نسبة عالية للقص وهم:20 SAE، 30 SAE ، 40 SAE ، 50 SAE ، 60 SAE.

ملاحظة: Shear Rate أي نسبة القص ويرادفها بالفرنسية taux de cisaillement أو gradient de vitesse عندما يتعلق الأمر بالغشاء الزيتي المزلق.

أما الزيوت المستعملة على مدار السنة والمسماة يالزيوت متعددة الدرجات فهي كالتالي:

10W30 ، 10W40، 10W50، 15W30، 5W40 ، 15W50، 20W20 ، 20W30 ، 20W40 ، 20W50 .

قد أصبح الاتجاه العالمي في تصنيع الزيوت يميل وبشكل واسع إلى إنتاج الزيوت متعدد الدرجات. هذه المميزات وغيرها للزيت متعدد الدرجات ناتجة عن إضافة مواد محسنة لرفع دليل اللزوجة من جهة وخفض درجة الإنجماد من جهة أخرى، بالإضافة إلى مضافات أخرى ضد التأكسد والصدأ وغيرها.

وتعتبر الزيوت متعدد الدرجات 15W40 SAE أو 15W50 SAE أكثر انتشارا في البلدان ذات المناخ المعتدل نسبيا كأوروبا الغربية. بينما الزيوت من النوع 20W40 SAE و 20W50 SAE تستخدم بكثرة في البلدان ذات المناخ الحار نسبيا كبلدان حوض البحر الأبيض المتوسط، الشرق الأوسط وأمريكا الجنوبية.

أما الزيوت ذات الدرجة الأحادية 5W و 10W فهي تستخدم في البلدان ذات الشتاء القارص مثل أوربا الشمالية، (الدول الاسكندنافية) وكذلك كندا.

الجدول 2.8 تصنيف اللزوجة لزيوت المحركات (الجمعية الأمريكية لمهندسي المحركات) SAE J300 DEC 95

لزوجة درجة SAE	لزوجة عند بدء التشغيل عند درجات منخفظة cP (سنتي بواز)	لزوجة الضخ عند درجات منخفظة cP (سنتي بواز)	اللزوجةالكنماتية عند درجةحرارة 100°C cSt (سنتي ستوكس)		لزوجة مع قص مرتفع cP (سنتي بواز)
	العظمى	العظمى	الدنيا	العظمى	الدنيا
0W	3250 عند – 30°C	60000 عند– 40	3.8	–	
5W	3500 عند – 25°C	60000 عند– 35	3.8	–	
10W	3500 عند – 20°C	60000 عند– 30	4.1	–	
15W	3500 عند – 15°C	60000 عند– 25	5.6	–	
20W	4500 عند – 10°C	60000 عند– 20	5.6	–	
25W	6000 عند – 5°C	60000 عند– 15	9.3	–	
20	–	–	5.6	9.3 >	2.6
30	–	–	9.3	12.5 >	2.9
40	–	–	12.5	16.5 >	2.9 [1] أو 3.7 [2]
50	–	–	16.3	21.9 >	3.7
60	–	–	21.9	26.1 >	3.7
طرق الاختبار	ASTM D 5293	ASTM D 4684	ASTM D 445		ASTM D 4683 CEC L -36-A-90 = ASTM D 4741

المصدر: Lubrifiants et fluides pour l'automobile Editions Technip 1998 Paris.

ملاحظة: 1- 2.9 cP القيمة الدنيا للزيوت من نوع 0W40 ، 5W40 و 10W40.

2- 3.7 cP القيمة الدنيا للزيوت من نوع 15W40 ، 20W40 ، 25W40 و 40 أحادي الدرجة.

وقد وضع ج. غروف J. Groff مخططا يبين فيه العلاقة بين درجات SAE، واللزوجة الكينماتية ν ومعامل اللزوجة VI (أنظر الشكل رقم 6.1 صفحة Wauquier, Pétrole brut et produits pétroliers, T 1, 284).

ب- حسب طرق الاستعمال

في عام 1947 قامت لجنة التزييت التابعة للمعهد الأمريكي للبترول Lubricating Committee of the API بتصنيف زيوت المحركات بناء على محتويات المواد المضافة للزيوت و بحسب طرق استعمالاتها إلى ثلاثة أصناف:

1 – زيوت محركات للخدمات العادية Regular Motor Oils ، وهي زيوت عادية غير مصددة أي غير معالجة من الصدأ وغير منظفة بكسر الظاء إذن فهي خالية من كل الإضافات.

2 – زيوت محركات للخدمات الممتازة Premium motor oils، وهي زيوت ممتازة تحوي على إضافات ضد التأكسد.

3 – زيوت محركات للخدمات الشاقة Heavy Duty Oils (HDO)، وهي زيوت التشغيل الثقيل محسنة بإضافات مانع التأكسد، وإضافات التشتيت والتنظيف.

وفي سنة 1955 عدل هذا التصنيف وأصبح يصنف وفق تصنيف خدمات المحرك وهي :

زيوت الخدمة الخفيفة ML.

زيوت الخدمة المتوسطة MM.

زيوت الخدمة القاسية MS.

إلا أن كلا من الصنفين (أ و ب) لم يؤخذا في الاعتبار ظروف التشغيل المختلفة بين محركات البنزين و محركات الديزل وكذلك متطلبات التزييت الخاصة لكل من المحركين. وانطلاقا من هذا قام المعهد الأمريكي للبترول (API) بالتعاون مع كل من الجمعية الأمريكية للفحص والمواد (ASTM) وجمعية مهندسي السيارات الأمريكية SAE بتطوير هذا النظام مرات عديدة كان أخرها عام 1970 وأصبح يطلق عليه إسم "تصنيف زيوت الخدمة" (SAE J 183) التابع للهيئات الثلاثة API-ASTM-SAE والذي يشتمل على مجموعة كبيرة من الزيوت طبقا لأدائها على محركات قياسية.

وقد تم تقسيم هذا التصنيف إلى فئتين:

1- **فئة** خاصة بمحركات البنزين وحددت بالحرف "S" وتشمل عدة أصناف، كل صنف تم تحديده بحروف SD, SE, SA, SB, SC, SF, SG بحيث كل صنف يعبر عن توصيف API لنوع الخدمة، و توصيف ASTM لنوع الزيت.

2- **فئة** خاصة بمحركات الديزل ووضع لها حرف "C" لتمييزها عن زيوت محركات البنزين وتشمل أيضا عدة أصناف، كل صنف تم تحديده وفق الحروف التالية CA, CB, CC, CD, CE, CF, CG، ولكل صنف نوع الخدمة للمحرك ونوع الزيت. لنأخذ أمثلة على ذلك في الجدول 3.8.

ملاحظة: لقد اكتفينا بذكر بعض الأصناف لكثرة عددها وننصح القارئ الكريم بمراجعة الكتب المتخصصة في هذا المجال.

ج- المواصفات العسكرية لزيوت التزييت

لقد كان الجيش الأمريكي الأول في إنشاء وتحرير مواصفات زيوت التزييت للمحركات الخاصة بجيشه منذ سنة 1941.

وقد كانت هذه المواصفات لعدة سنوات المرجع الأساسي لبقية جيوش العالم. يرمز لها بالحروف MIL-L أي (Military lubricant) و MIL- PRF أي (Military performances Requirements fluides) وتستخدم لتحديد زيوت التزييت لمحركات البنزين و الديزل وكذلك الزيوت الخاصة بنقل الحركة.

د- المواصفات الأخرى

في الأخير نشير إلى أن هناك مواصفات عديدة أسستها الشركات الكبرى لصناعة السيارات كمواصفات شركة مرسيدس الألمانية، شركة فولفو السويدية، شركات رينو وبيجو وسيتروين الفرنسية وغيرهم.

الجدول 3.8 تصنيف زيوت الخدمة (SAE J 183) التابع للهيئات الثلاثة API-ASTM-SAE

تصنيف API	توصيف API لنوع الخدمة	توصيف ASTM لنوع الزيت
SA	زيوت لمحركات البنزين والديزل تعمل تحت ظروف عادية. وهذا لا يحتاج إلى أي نوع من اختبارات الأداء.	زيوت خالية من الإضافات المحسنة باستثناء إضافات محسنة لنقطة الانسكاب وإضافات مانعة تكوين الرغوة.
SB	زيوت لمحركات البنزين تعمل تحت ظروف متوسطة.	زيوت تستدعي حدا أدنى من الإضافات المحسنة مثل إضافات مانعة للأكسدة ومانعة للصدأ.
CA	زيوت لمحركات الديزل تعمل تحت ظروف عادية أو متوسطة وتستخدم نوعا جيدا من الوقود.	زيوت تستجيب للمواصفة العسكرية MIL – L – 2104 A تستدعي إضافات محسنة كمانعة التآكل ومانعة الأكسدة.
CB	زيوت محركات الديزل تعمل تحت ظروف عادية ومتوسطة، الوقود المستعمل أقل جودة منه في (CA) يحتوي على نسبة كبيرة من الكبريت.	زيوت تستجيب للمواصفة العسكرية MIL – L – 2104 A تستدعي إضافات محسنة كمانعة التآكل ومانعة الأكسدة.

5.4.3.8 أهمية المراقبة لزيوت التزييت أثناء الاستخدام

تتجلى هذه الأهمية في فائدتين:

الأولى: فائدة تقنية، وهي المراقبة التي تسمح بتجنب أي عطب أو ضرر قد تكون نتائجه وخيمة ومن بينها تلف الزيت.

كذلك تسمح هذه المراقبة بالكشف عن بعض الظواهر الشاذة المحتملة أثناء استخدام التزييت والتي قد تكون السبب الرئيسي في الاشتعال وحتى في اندلاع الحريق.

الثانية: اقتصادية، وهي التقليل من التوقفات بسبب عطب أو عطل ومعنى هذا إطالة عمر الزيت.

4.8 شحوم التزليق Lubricating grease

يطلق اسم شحوم التزليق على مواد شبه صلبة ذات طبيعة لدنه، تتكون من زيت سائل ومادة غليظة أو ما يسمى بعامل إجماد أو مساعد تجلتن Gelling agent بحيث يكونان منظومة غروية يكون فيها وسط الثشتيت الزيت السائل والطور المشتت (بكسر التاء) هو المساعد تجلتن. ونتيجة لإشراك العدد الهائل من المواد المثخنة أو المغلظة ضمن الزيوت السائلة معدنية كانت أم اصطناعية، يوجد أنواع كثيرة من شحوم التزليق. وتستعمل شحوم التزليق في الماكينات والآليات في المناطق المخصصة للتزليق التي لا تضمن زيوت التزييت تزييتا جيدا، وتقوم على غطاء الشقوق والوقاية من التآكل.

اختيار مواد التجلتن وزيوت التزييت السائلة يعتمد بالأساس على متطلبات شحوم التزليق لاستخدامات محددة.

ومن هذه المتطلبات:

- التمتع بخواص تسمح لها بالعمل عند درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة،
- التمتع بخواص مانعة للتآكل والتحت،
- أن تكون ثابتة كيميائيا وميكانيكيا أي لا تنفصل إلى طبقات سواء عن طريق القص أو بالطرد المركزي،
- أن تتميز بثباتها للماء.

وقد تدخل ضمن تركيب شحوم التزليق:

1- الزيوت المعدنية الشائعة الاستعمال ذات الاتجاه النافتيني، الزيوت الاصطناعية مثل زيوت ثنائيات الأستر Diester oils وهي عبارة عن زيت تزييت اصطناعي متركب من الأسترات أو الأسترات المعقدة Esters complexes وغيرها. (أنظر في موضوع الزيوت الاصطناعية الأساس).

استخدام أحد أنواع هذه الزيوت المذكورة يعتمد أساسا على الخواص المطلوبة لهذه الشحوم ومنها العمل بها في مختلف درجات الحرارة المنخفضة أو المرتفعة.

2- المواد المغلظة أو المثخنة وقد تكون الشحوم لأنواع الصابون المختلفة وهي الصابون الصوديومي، الكالسيومي، الألوميني، والباريومي أو مركبات هيدروكربونية كالسيروزين أو البارافين أو هلام البترول أو الفازلين Petrolatum أو شحوم حيوانية ومن بينها شحوم أمعاء الحيوانات، دهن الخنزير وغيرها أو شحوم نباتية كالسلجم (Colza) وهو نبات زراعي دهني من الفصيلة الصليبية وزيت القطن.

3- مواد إضافية لتحسين بعض الخواص المذكورة آنفا أو لتحسين اللون والرائحة.

وتعتبر شحوم التزليق التي تدخل في تركيبها أنواع الصابون المختلفة أكثر الشحوم استخداما، وأهمها الشحوم المحضرة من الصابون الكالسيومي التي يتم الحصول عليها عن طريق تفاعل الجير أو الكلس lime أوكسيد الكالسيوم مع خليط من الحامض الدهني fatty acids وحامض الخليك acetic acid ، وتتميز هذه الشحوم بثباتها للماء وتستخدم في مناطق الاحتكاك التي تلامس الماء والتي تعمل في درجات حرارة 80 °C – 45.

وتستخدم الشحوم ذات الصابون الصوديومي في درجات حرارة عالية (150 °C وأكثر) ولكن في مناطق يوجد بها الماء بكميات قليلة.

أما الشحوم المحضرة من الصابون الألوميني والليثومي والباريومي فتتميز بثباتها القوي للماء وقوة الالتصاق على السطوح المعدنية ويمكن أن تعمل في درجات حرارة التشغيل العالية. إلا أن مجال استخدامها محدود حيث تستعمل في حالات منفردة خاصة. أما الشحوم المغلظة بمركبات هيدروكربونية وهي السيروزين- شمع معدني مكرر من الأوزوكيريت، البرافين وهلام البترول فتستخدم أساسا كأغطية واقية وهي ثابتة كيميائيا ولا تنفصل إلى طبقات.

5.8 البيتومين أو الحمر

تعود معرفة البيتومين واستخداماته إلى العصور القديمة، فقد ذكرت الكتب القديمة عن استعمال البيتومين في بناء برج بابل التاريخي وسفينة النبي نوح عليه السلام. وقد أكدت الأبحاث الأثرية أنه قبل 4 إلى 5 آلاف سنة قبل الميلاد استخدمت شعوب الشرق الأوسط الأسفلت الطبيعي والذي كان يطفو على السطح آنذاك في المنطقة. وقد كان قدماء المصريين يستخدمون البيتومين الطبيعي في التضميد للماء (أي منع تسرب الماء)، في التحنيط والبناء. وقد كشفت التحاليل الكيميائية على أن الأسفلت الطبيعي أو البيتومين الطبيعي الذي شاركت في تصنيعه عمليات طبيعية منذ ملايين السنين عبارة عن بقايا مواد لزجة ثقيلة تكونت نتيجة تبخر القطفات الخفيفة من النفط الخام الذي كان يصعد إلى السطح ثم امتزجت بمواد معدنية.

وقد ذكر التاريخ وجود الصخور الحمرية التي كانت منتشرة على جانبي أودية السند والفرات والنيل، وكذلك السلسلة الصخرية الأسفلتية الطبيعية الموجودة بين ألمانيا وفرنسا وسويسرا والتي تم اكتشافها في القرن التاسع عشر, ويذكر أن القبطان الإنجليزي والتر راليخ Walter Raleigh كان قد نزل بجزيرة ترينيداد Trinidad سنة 1595 وبقي بها مدة طويلة لجلفطة سفنه أي دهن هياكل السفن لجعلها مسيكة أي صامدة للرطوبة من إسفلت بحيرة ترينيداد والذي كان يعتبر أسفلتا طبيعيا مماثلا للبيتومينات الطبيعية القديمة. والغريب في الأمر أنه استخرج من هذه الجزيرة آلاف الأطنان من البيتومين دون وجود علامة تبين نقصا في المادة. ويرجع الخبراء ذلك، إلا أنه كلما استخرجت مادة البيتومين من البحيرة كلما ازداد الضغط في قاع البحيرة قوة، فتتشكل مواد لزجة ثم تتبع ذلك عملية التكرير طبيعيا. وكان بيتومين ترينيداد يعتبر من أكبر مصادر البيتومين الطبيعي انتشارا واستخداما، وبقي يستعمل في تبليط أو تزفيت الطرقات وفي استعمالات صناعية أخرى في دول عديدة من العالم لسنوات طويلة.

أما اليوم ومع تطور آليات وإجراءات تكرير النفط الحديثة فقد أصبح البيتومين يستخرج فقط من النفط الخام بطرق عديدة وبكلفة غير عالية مما جعل بيتومين بحيرة ترينيداد يفقد ميزته وفي وضعية غير قادر على المنافسة.

البيتومين يملك طاقة قوية للربط فهو يلتحم مع أغلبية المواد الشائعة الاستعمال كالحجارة والإسمنت والخشب والمعدن والزجاج، وهو لدن ومرن. ميكانيكيا يتصرف كمادة مطواعة قابلة للتشكل حسب ظروف الاستعمال، وهو لا يذوب في الماء ولكن يذوب في كثير من المذيبات العضوية.

في أدبيات المواد البيتومينية يوجد نوع من الغموض واللبس في تسمية هذه المنتجات. ففي دول أوروبا الغربية يستعمل اصطلاح البيتومين حسب التعريف المذكور آنفا، بينما في أمريكا يطلق على هذا المنتج بكلمة الإسمنت الأسفلتي Asphalt cement. وكلمة الإسفلت تعني في دول أوروبا ما يسمى بعلك وهو عبارة عن خليط يتكون أساسا من بيتومين ومعادن. وقد يكون إنشاء هذا الخليط طبيعيا أو صناعيا.

ومهما يكون من أمر فإن البيتومين أو الأسفلت يمكن وصفه بمادة لزجة صلبة أو شبه صلبة ذات لون بني أسود يتميز بخواص تجعله صامد للماء أي لا ينفذ منه الماء ولاصق. ونظرا لما يتمتع ببعض الميزات الخاصة وكلفته المنخفضة فهو يستخدم في مجالات صناعية عديدة وكذلك البناء.

1.5.8 التركيب اتلكيميائي للبيتومين

إذن البيتومين، نتاج عمليات التكرير، هو عبارة عن خليط معقد يتكون من مركبات هيدروكربونية ثقيلة جدا ذات التركيبة الكيماوية المتنوعة والكتل الجزيئية الكبيرة وزنا، وقد تشمل هذه الكتل بالإضافة إلى الكربون والهيدروجين ذرات من الأوكسجين والكبريت أو النيتروجين وكذلك آثار معادن تتمثل في أجزاء من المليون.

عدة دراسات تم القيام بها لمحاولة ربط الخواص الخاصة بمبحث الانسياب Rheology والتي تشمل المرونة واللزوجة واللدانة لبيتومين مع تركيبه الكيماوي. وقد أجمعت كل الدراسات على أن البيتومين ذو نظام غرواني.

ولما كان البيتومين عبارة عن متبقي ثقيل، نقطة غليانه مرتفعة جدا، والتنوع الكبير للجزئيات الموجودة به، فإن التحليل الكيميائي له يبدو في غاية الصعوبة، لذا من الصعب جدا فصل أو استخراج منه المواد الصافية النقية أو تحديد البنية

الكيميائية الحقيقية للبيتومين، بيد أنه من الممكن تجميع مكوناته في مجموعات يتم فصلها إلى أنماط هيدروكربونية ذات بنيات معروفة ويتمتع كل نمط منها بخواص كيماوية وفيزيائية.

يتم فصل مكونات المتبقى الثقيل إلى أربع مجموعات وهي المركبات المشبعة والمركبات الأروماتية والمركبات الراتنجية وأخيرا مركبات الأسفلتين أطلق عليها إسم مركبات (سارا) SARA أنظر الشكل 2.1 . أي Aromatics, Resines, Satures, Asphaltenes .

تقسيم (سارا) SARA يتم على عدة مراحل:

1 – ترسيب الأسفلتين بواسطة مذيب هبتان عادي أو بنتان عادي،

2 – عملية التحليل على مركبات الملتين عن طريق الكروماتوغرافية السائلة حيث يتم تحديد المركبات المشبعة والأروماتيك و الرانتيجات (Satures, Aromatics, Resines).

3– تحليل هذه المركبات السالفة الذكر وتحديد مكوناتها بواسطة أجهزة دقيقة مثل Spectrometrie de masse, RMN.

إذا كان الفصل بين المركبات المشبعة والمركبات الأروماتية لا يشكل مشكلا حيث تختلف الطبيعة الكيميائية بينهما، فإن الفرز بين المركبات الأروماتية والمركبات الرانتيجية ليس سهلا حيث يصعب تحديدهما انفراديا إذ أن الراتنجات تتكون دورها من مركبات أروماتية، غير أنها تتميز بمحتواهم العالي بعناصر غير متجانسة وهي (N, S, O ماجعلها تساعد على تحديد الراتنجات.

من ناحية أخرى فإن المردود لكل واحد من هذه القطفات يعتمد بالأساس على حجم الإحتجاز لكل قطفة والذي بدوره يعتمد أيضا على المذيب المختار وقوة ذوبانه.

وانطلاقا من هذا فإن المواد البيتومينية تشتمل على مجموعتين أساسيتين هما:

- الأسفلتين Asphaltenes
- الماتين Malthenes

أ- الأسفلتين Asphaltenes

تعرف الأسفلتين بمركبات قطبية ذات الطابع الآروماتي تتكون من عدة حلقات متجاورة مكثفة Condensed rings بها قليل من السلاسل الجانبية، وتحتوي حلقاتها على نسبة غير قليلة من عناصر الكبريت S والأوكسجين O_2 والنيتروجين N_2. والحقيقة أن الأسفلتين لا تنتمي لأي صنف من المركبات العضوية، بل هي مادة معقدة التركيب شبه صلبة، سوداء اللون، سريعة الانكسار، لا تصهر تقريبا أي غير قابلة للانصهار، ولها نسبة C/H جد مرتفعة. تتميز بأنها حلولة في رابع كلورور الكربون CCl_4 وثاني كبريتور الكربون CS_2، لكنها لا تذوب أي غير قابلة للذوبان في المنتجات النفطية ذات نقاط الغليان الضعيفة. وتمثل الأسفلتين الطور المشتت بفتح التاء الطور المبعثر dispersed phase في المحلول الغرواني، والجدول 4.8 يبين التركيب العنصري للأسفلتين.

هي عبارة عن مركبات أسفلتية تشتمل على زيوت ذات الوزن الجزيئي المرتفع ونسبة قليلة من مواد راتنجية. وتمثل في البيتومين الطور المتواصل أو وسط التشتيت. وقد تتكون من تشكيلات مختلفة برافينية أو نافتينية أو آروماتية. لذلك يمكن حصر الماتين في ثلاث مجموعات أو عائلات كما سبق الذكر وهي: المركبات المشبعة والمتكونة من برافينية ونافتينية، المركبات الآروماتية والراتنجات.

الجدول 4.8 التركيب العنصري للأسفلتين

الأسفلتين % وزنا	تحليل العناصر % وزنا					نسبة C/H % وزنا
	C	H	S	N	O	
100	83.5 إلى 85.97	7.72 إلى 9.19	1.64 إلى 4.52	0 إلى 1.62	2.04 إلى 4.62	10.8 – 9.3

ب- المالتين Malthenes

1- المركبات المشبعة وتسمى بالزيوت المشبعة تتكون بشكل خاص من جزيئات برافينية ذات السلاسل المستقيمة الطويلة وقد تشمل أيضا على حلقات نافتينية. ليس لها لون أو تميل إلى الأصفرار، درجة تماسكها يتغير من حالة سائل إلى حالة عجيني القوام تبعا لمصدر أو منشأ البيتومين وكذلك نسبة البرافينات الخطية البلورية الموجودة بها.

2- المركبات الآروماتية وهي عبارة عن زيوت لزجة ذات لون بني غامق تشمل على حلقات نافتينية أروماتية. وقد تصل نسبة الكبريت بها من 2 إلى % 3.

3- الراتنجات Resin لهم نفس البنية الكيمائية كالأسفلتين، ولكن مع سلاسل جانبية بكثرة ونسبة قليلة من الكبريت والنيتروجين. وتتمتع الراتنجات بوزن جزيئي يتراوح بين 500 - 1000 ونسبة C/H أقل بكثير من النسبة الموجودة في الأسفلتين. والراتنجات عبارة عن مواد صلبة لا بلورية أو مواد مائعة شديدة اللزوجة ذات لون قريب إلى البني بسبب النسبة الكبيرة من الكربون والهيدروجين. ويتكون الهيكل الكربوني لجزيئات الراتنجات أساسا من حلقات مكثفة قد تصل إلى 5 أو 6 حلقات. وفصلها يتم عن طريق المذيبات كالبنزن والأسيتون والكحول والفينول بينما الأسفلتين تعتبر من المركبات غير قابلة للذوبان في هذه المواد. وخصائص التحليل العنصري لها أقرب إلى التركيب العنصري للأسفلتين كما هي موضحة في الجدول 5.8 .

والجدير بالذكر أنه لا يوجد انقطاع بين هذه المجموعات المذكورة بحيث أن تركيبة كل من المركبات المشبعة والزيوت الآروماتية والأسفلتين مرورا بالراتنجات تتطور بشكل منتظم نحو مركبات ذات طابع آروماتي قطبي.

هذا ويزداد الوزن الجزيئي من القطفات البرافينية إلى الأسفلتين أي من الخفيفة إلى الثقيلة كالآتي:

الزيوت البرافينية والآروماتية من 500 إلى 1000.

الراتنجات من 1000 إلى 2000.

الأسفلتين من 2000 إلى 15000.

عدة طرق تم وضعها من طرف مختبرات نفطية لفصل البيتومينات إلى هذه الفئات المذكورة. تحتوي هذه الطرق عادة على مرحلتين أساسيتين:

المرحلة الأولى تخص عزل المركبات الأكثر قطبا وهي الاسفلتين عن طريق ترسيب المكونات غير الذائبة في هيدروكاربون مشبع ذات وزن جزيئي ضعيف، وعادة ما يستخدم لهذا الغرض الهبتان العادي والذي يعتبر الأكثر رواجا. أما الجزء الذائب فهو يتكون فيما يسمى بالمالتين.

الجدول 5.8 التركيب العنصري للراتنجات

الراتنجات	تحليل العناصر % وزنا					نسبة C/H	الوزن الجزيئي	الكثافة
% وزنا	C	H	N	S	O	وزنا	M	d_4^{20}
100	80.82 إلى 86.12	9.58 إلى 10.01	0.45 إلى 4.21	0.92 إلى 4.00	0.94 إلى 6.05	7.7 إلى 8.9	600 إلى 1000	1.024 إلى 1.055

المرحلة الثانية تتمثل في تجزئة المالتين إلى المجموعات الثلاث المذكورة آنفا وهي: المركبات المشبعة والمركبات الآروماتية والراتنجات. أما الطريقة الأكثر استعمالا لهذا الشأن فهي الكروماتوغرافيا على السليكاجال Silica gel أو الألومينا جال Alumina gel .

للإشارة فإن محتوى هذه العائلات في البيتومين تعتمد بشكل قوي على طريقة الفصل المستخدمة.

2.5.8 الخواص الفيزيائية للبيتومين

من وجهة النظرة الفيزيائية فإن المواد البيتومينية تشكل نظاما غرويا معقدا يتمثل في محلول غروي مكونا من المادة الأسفلتينية ممثلة في جسيمات صلبة على شكل جزئ أو مايسمى بأيون غروي Micelle وتشكل ما يسمى بـ (الطور المبعثر) بفتح الثاء Dispersed phase. أما المالتينات المؤلفة من المركبات المشبعة والآروماتية والراتنجات فهي تكون ما يسمى بـ (الطور المبعثر) بكسر الثاء Continus phase.

وتعتبر الأسفلتين من المركبات المسؤولة عن تكوين البيتومين و ذلك بسبب ميلها الشديد لضم بعضها البعض على شكل كبات صغيرة مرتبطة لتكون فيما بعد بنيات أو هياكل ذات الحجم الكبير أو ما يسمى بالأيون الغروي أو Micelle يتكون من بعض الميكرونات Microns. وإذا بلغت هذه البنيات نسبة وافية فقد ينسب للبيتومين ما يسمى بالنظام الغروي **جل** "GEL". أما إذا كانت هذه الهياكل مشتتة داخل الطور المشتت (بكسر التاء) بحيث تكون درجة التشتيت كاملة (وهذا في حالة ما إدا كانت نسبة الاسفلتين ضعيفة والوزن الجزيئي ضعيف)، فيكون البيتومين من نوع ما يسمى بمحلول غرواني **صل** "SOL".

إن هيمنة أحد النظامين صل أوجل في البيتومين يتوقف أساسا على التوازن الموجود بين مختلف مجموعات المركبات، وبشكل خاص على ذوبان الزيوت. ومن ناحية أخرى فإن نوعية تجميع هذه الجسيمات يتعلق بدرجة الحرارة وتوزيع الأوزان الجزيئية وأيضا التركيز الآروماتي القطبي وأخيرا قدرة الإذابة للطور المالتيني أي الطور المشتت (بكسر التاء).

بالرغم من أنه لا توجد علاقة كمية بين التركيب والخواص الانسيابية إلا أنه يمكن أن نقول أن البيتومين من نوع "صل" يتأثر كثيرا لدرجات الحرارة مقارنة مع البيتومين من نوع "جل" وبدلك بحيث يكون أكثر لزجا.

للعلم فإن البيتومينات المنفوخة والتي تحتوي على الأسفلتين ذات الوزن العالي نسبيا، لها تأثرية ضعيفة لدرجات الحرارة وفي بعض مجالات درجة الحرارة فإن لهذه البيتومينات سلوكا شبه مطاطي أي مرنا جدا.

هذا وتؤثر نسبة الأسفلتين على متانة وشدة البيتومين ونقطة التلين Softening point أو ما يسمى بطريقة الكرة والحلقة، بحيث كلما ازدادت هذه النسبة صار البيتومين أكثر صلابة ومتانة. أما الراتنجات فهي تكثر من خواص السمتنة Cimentation للبيتومين، بينما الزيوت فهي تقوم بدور الوسط المميع الذي يسمح للراتنجات بالذوبان والأسفلتين بالنفخ.

ويتم تحضير البيتومين طبعا بعد الحصول عليه من بقايا التقطير الخام كما سبق ذكره بإزالة كمية كافية من المالتينات المبعثرة لبلوغ البعثرة الأسفلتينية درجة التركيز الملائم للمرونة واللدانة المطلوبتين.

3.5.8 إنتاج البيتومين

لقد تطورت صناعة البيتومين منذ حوالي 80 سنة عندما شرع في استعمال التقطير الفراغي لمتبقي التقطير الجوي للنفط الخام، هذه العملية أعطت من جهة مستقطرات تستخدم كمواد أساس كما سبق ذكره لإنتاج زيوت التزييت، والحصول أيضا على مخلفات التقطير الثانوي (الفراغي) من جهة أخرى. وانطلاقا من هذا الأخير يمكن تحضير البيتومين صناعيا بطرق متعددة.

أ- استخلاص البيتومين مباشرة من مخلفات التقطير الفراغي (بعض عشرات من mm Hg) والاستخراج منه أكبر كمية من المواد المستقطرة. وتسمى المادة اللزجة بالأسفلت أو بيتومين التقطير المباشر Straight Run Asphalt ثم تجرى عليه عمليات أخرى للحصول على أنواع معينة من البيتومينات حتى تلك المصنفة بالصلبة.

ب- الحصول على البيتومين كمنتج جانبي عند تنقية متبقي التقطير الفراغي الطويل عن طريق ما يسمى بعملية إزالة الأسفلت بالبروبان، والحصول في الوقت ذاته على زيت الأساس الثقيل المسمى بالبرايت ستوك كما سبق ذكره. وتعتمد هذه الطريقة على ترسيب الأسفلتينات وقدرة الذوبان للزيت في مذيب ألكاني كالبيوتان أو البروبان إلا أن هذا الأخير هو الأكثر استعمالا وانتشارا.

ج- إجراء ما يسمى بعملية "النفخ" في بعض المصافي حيث تكمل عملية إنتاج البيتومين بنفخ الهواء المضغوط الساخن على بيتومين أساس، لنحصل على ما يسمى بالبيتومين المنفوخ أو المؤكسد. وتعتمد هذه العملية على حقن هواء في أبراج في اتجاه معاكس للمادة البيتومنية عند درجات حرارية حوالي 300 °C - 250، الغاية منها تحسين نوعية المنتج بزيادة لزوجته و متانته مع نقص في قابلية المنتوج للتأثر لهذه الدرجة وبالتالي الحصول على منتجات صلبة وذات نقطة التلين عالية. أما الأكسيجين الهوائي المستهلك أثناء هذه العملية فإنه ينفلت من البيتومين على شكل بخار ماء ومهمته الأساسية تتمثل في نزع ذرات الهيدروجين من الجزيءات لبلمرتها.

وقد يمزج إلى هذه البيتومينات مختلف المركبات الإضافية كالمستخلصات الآروماتية التي تعتبر منتجات ثانوية، ثم عن طريق خلط أنواع معينة من البيتومينات وبنسب محددة يتم الحصول على البيتومينات المرغوب فيها.

عمليا هناك إجراءان تابعان لعملية النفخ.

- عملية ما يسمى "نصف النفخ" الذي يقوم بمعالجة مخلفات البرج الفراغي الذي تعتبر أكثر رخوا من أجل الحصول على بيتومين الطريق.
- عملية ما يسمى "نفخ" البيتومين الأساس وهو الأكثر تعقيدا لإبتاج بيتومينات صناعية.

والجدير بالذكر أن طريقة نفخ البيتومين أو أكسدته تتسبب في إنشاء الأسفلتينات على حساب المركبات الآروماتية وينسب لهذا النوع من البيتومينات (نظام جل).

4.5.8 الخصائص الأساسية لتحديد نوعية البيتومين

يتم حاليا تحديد نوعية البيتومينات وجودتها عن طريق ثلاث خصائص أساسية وهي :

• الاختراقية (أو النفاذية) Penetrability

• المطيلية (أو قابلية الامتداد) Ductility

• نقطة التلين أو درجة حرارة التلين (Point de ramollissement) ، (Softening point)

تعتبر أجود المواد البيتومينية تلك المواد التي تملك نفاذية أو اختراقية معينة، وتظهر قابلية الامتداد في درجات الحرارة المنخفضة، ونقطة التلين عالية على قدر كاف، وكذلك بعض الخصائص الخاصة بالالتصاق. كذلك تتميز المواد البيتومينية بكونها تذوب في بعض المحاليل كالكلوروفورم والبترول وغيرها.

أ- الإختراقية NF T 66-004, ASTM D 583

وهي تمثل قدرة البيتومين على مقاومته لإبرة قياسية عندما تخترقه عموديا. فهي تقيس اختراق إبرة في عينة للبيتومين تحت تأثير ثقل وزنه 100 غرام في مدة زمنية 5 ثوان وفي ظروف درجة حرارة 25 °C. وتعتبر مقياسا يعبر عنها بأعشار الميليمتر 1/10 mm. وهي بذلك تعبر عن درجة التماسك وصلابة مادة البيتومين وهي مرتبطة بطبيعته الكيميائية بحيث كلما ارتفعت نسبة الزيوت في البيتومين كلما ازدادت الإختراقية وتنقص عندما تكون نسبة الأسفلتين عالية.

ب- المطيلية أوالسحوبية NF T 66-006, ASTM D 13, IP 32

هي قابلية المواد البيتومينية للسحب والامتداد على شكل خيط (شريط) بحيث كلما كان هذا الخيط الممتد رقيقا وطويلا كلما كانت المطيلية أكبر وبذلك يصبح البيتومين مرنا، وتقاس المطيلية على أساس مسافة بالسنتيمترات بحيث يسحب النموذج في ظروف معينة أي بسرعة معينة 50 mm في الثانية و درجة حرارة 25 °C قبل أن ينقطع.

ج- نقطة التلين - طريقة "الكرة والحلقة" NF T 66-008, ASTM D 36 (Ball and Ring)

لقياس هذا الاختبار يستعمل ما يسمى بطريقة "الكرة والحلقة" (Ball and Ring method).

المعروف عن البيتومينات أنها ليس لديها نقطة انصهار واضحة، إذ درجة تماسكيتهم تنخفض تدريجيا بازدياد درجة الحرارة. لذلك فإن نقطة التلين يجب أن تقاس وفق طريقة محددة.

وتتمثل **طريقة "الكرة والحلقة"** في وضع كرة قياسية من فولاذ على حلقة من حديد مليئة بالبيتومين. الكل يتم تسخنه بسرعة ثابتة إلى غاية بلوغ المادة البيتومينية درجة من الليونة حيث تقوم الكرة بفعل ثقلها بانحراف النموذج وإسقاطه عموديا. لذلك فإن نقطة التلين هي تعبير عن الثبات الحراري للبيتومين وتحديدا هي درجة الحرارة التي عندها تبلغ المادة البيتومينية درجة معينة من الليونة في ظروف محددة. وبعبارة أخرى يتحول البيتومين من حالة الصلابة إلى حالة الليونة. هذه الحرارة ترتفع بازدياد محتوى الراتنجات والأسفلتين في البيتومين وتنخفض بتكاثر محتوى الزيت.

5.5.8 الخصائص الأخرى للبيتومين

توجد خصائص أخرى للبيتومين لا تقل أهمية عن الخصائص التي ذكرناها سابقا ونذكر منها:

مدة صلاحية البيتومين، هشاشة البيتومين، تعتيق البيتومين، الذوبانية للبيتومين ومحتوى البرافين:

أ- مدة صلاحية البيتومين Service life of bitumen

من المعروف أن المادة البيتومينية في كل استعمالاتها هي على اتصال دائم بالبيئة التي تحيط بها وقد يتأثر البيتومين عن

طريق عوامل مناخية عديدة كالمطر والرياح والحرارة والرطوبة وغيرهم، لذلك فإن مدة صلاحية هذه المادة تعتمد بالأساس على مقاومتها للتصلب والتيبيس اللذان يأتيان عن طريق التأكسد والمواد الطيارة وعوامل مناخية أخرى. وهذه الخاصية تتغير بشكل واضح تبعا لنوعية البيتومين المنتج وعلى تطبيق المواصفات الأساسية، ومهما يكون من أمر، فإن للمنتجات البيتومينية الحالية مدة صلاحياتها أكثر بكثير من مدد لمواد بيتوميتية أخرى استعملت لنفس الغرض.

ب- هشاشة البيتومين AFNOR (T 66-026)

تعرف هذه الخاصية باسم نقطة التقصف، Brittle point أو Point de fragilité وتعرف أيضا باسم بنقطة فراس Point de Fraass. ويطلق اسم نقطة التقصف على درجة الحرارة المنخفظة التي عندها يبدأ ظهور تشققات على طبقة رقيقة من مادة البيتومين منشورة على صفيحة معدنية خاضعة للتواءات متكررة.

والحقيقة يعتبر هذا الاختبار صعبا جدا من حيث إجرائه، وصحته تبقى قابلة للاعتراض ولكنه يبقى الوحيد الذي يحدد مرونة البيتومين عند انخفاض درجة الحرارة.

ج- تعتيق البيتومين أي التصلد بمرور الزمن أو Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) (ASTM D 2872, T 66-032) هذا الاختبار يسمح بمتابعة التطورات اصطناعيا التي يمكن أن تحدث لبيتومين ما عند صناعته أو عند إكساء الطرق بالإسفلت. ويتم في جهاز خاص يخضع لهذه التطورات بحيث يوضع نموذج من مادة البيتومين على شكل فلم رقيق في هذا الجهاز ثم يسخن عند درجة 163 °C بحضور هواء خلال 75 mn. الفرق بين مختلف القيم الفيزيائية كالاختراقية ونقطة التلين قبل وبعد الاختبار يحدد مستوى التعتيق.

د- محتوى البرافين (NF T 66-015)

تحديد محتوى البرافين يعتمد على ترشيح البرافين التي تصبح غير مذابة عند درجة حرارة منخفضة (20 °C -) في خليط من الكحول والأثير.

هـ- الذوبان أو قابلية الذوبان للبيتومينات Solubility (NF T 66-012, ASTM D 4, IP 47)

الذوبان للبيتومينات هي النسبة المؤوية للمادة الذائبة في البيتومين في بعض المذيبات مثل إثيلين رباعي الكلور Tetrachloroethylene ورابع كلوريد الكربون Carbone tetrachloride أو كما يسمى ميتان رباعي الكلور Tetrachloromethane وإثيلين ثلاثي الكلور Trichloroethylene وثاني كبريتيد الكربون Carbon bisulfide. وكلما كثر الذوبان كانت كمية الشوائب غير الذائبة في البيتومينات ضعيفة. وفي كل الأحوال يبقى ثاني كبريتيد الكربون هو المذيب المرجعي.

و- التطايرية: Volatilité

ويقصد بها المركبات الخفيفة المتطايرة من البيتومين ويمكن أن تقاس بطرق مختلفة:

- نقطة الوميض Flash point (NF T 66-009, IP 113) أو ما يسمى بنقطة الانفجار بواسطة مخبار الكوب المفتوح.

- فقدان الوزن عند التسخين Perte de masse au chauffage (ASTM D 6, NF T 66-011).ويتم هذا الاختبار عند 163 °C في مدة خمسة (5) ساعات.

ومن خلال هذه الاختبارات يتم قياس

• تغيير وزن النموذج ويكون عادة أقل من % 1 ؛

• انخفاض الإختراقية: وتكون أقل من % 30 ،

بالإضافة إلى هذه المواصفات هناك اختبارات أخرى تعطي للبيتومين خصوصياته نذكر من بينها:

• اختبار اللزوجة عند درجات الحرارة المختلفة،

• اختبار المطيلة عند درجة حرارة منخفضة،

• التقطير بواسطة الكروماتوغرافية سائل- غاز.

6.5.8 تصنيف المواد البيتومينية

توجد أربع أصناف كبيرة لاستخدام المواد البيتومينية تخضع لمواصفات جد محددة وهي:

1- البيتومينات لتعبيد الطرق

2- البيتومينات للتطبيقات الصناعية

3- البيتومينات الخاصة.

4- البيتومينات المعدلة.

1.6.5.8 البيتومينات لتعبيد الطرق

من وظائفها الأساسية ملأ الفواصل في الحصباء الخرسانة والتي تتكون على شكل طبقات مختلفة سواء كان ذلك لبناء الطرق أو لصيانتها، وكما هو معروف فإن البيتومينات مواد صلبة في الظروف العادية ولذلك فإنه من الضروري أن يكون البيتومين مائعا أي على شكل سائل عند تفريشه. هناك ثلاث طرق لجعل البيتومين سائلا وهي:

1- طريقة التسخين وهي الإجراء المستعمل مع البيتومينات النقية.

2- تخفيف البيتومينات بالمنتجات البترولية ونحصل بهذا الطريقة على نوعين من البيتومينات:

أ- البيتومينات المميعة وتسمى بالإنجليزية Cut back bitumen وبالأمريكية Cut back asphalt وبالفرنسية Bitumes fluidifiés حيث يسعمل للتخفيف البنزين، زيت المصابيح أي كيروسين الإنارة وزيت الغاز.

ب- البيتومينات المصهورة أو المسيلة وتسمى بالإنجليزية Fluxed bitumen وبالأمريكية Fluxed asphalt وبالفرنسية Bitumes fluxés حيث تنخفض اللزوجة عن طريق إضافة ما يسمى بالصَهور أو عامل الصهر Fluxing agent.

3 - تحول البيتومين إلى بيتومين مستحلب في الماء.وكما هو معروف فإن البيتومين لا يتحول إلى مستحلب في الماء النقي، لذلك من الضروري إضافة كاشف أي مفاعل كيماوي Reagent. وتجدر الملاحظة هنا أن المستحلبات تستعمل عادة في درجات الحرارة العادية.

يدخل ضمن البيتومينات لتعبيد الطرق ثلاثة أنواع وهي :

• البيتومينات العادية أو الصافية.

• البيتومينات المميعة.

• البيتومينات المستحلبة.

1- البيتومينات العادية لتعبيد الطرقات وهي البيتومينات المحصل عليها من التقطير المباشر وتعين برقمين يمثلان حدي النفاذية أو الاختراقية كما موضح في الجدول 6.8 مثلا البيتومين 180 /220 ، 80 /100 ...الخ.

وتنتج شركة شال Shell (69) بيتومينات باسم :

ميكسفالت MEXPHALTE و سبرامكس SPRAMEX.

- سبرامكس SPRAMEX 220/180
- ميكسفالت MEXPHALTE 100/80
- ميكسفالت MEXPHALTE 70/60
- ميكسفالت MEXPHALTE 50/40

الجدول 6.8 البيتومينات العادية أو الصافية لرصف الطرق

الخصائص / الدرجة		220 /180	120 /100	100 /80	70 /60	50 /40	30 /20
الاختراقية المتوسطة	1/10 mm	180 إلى 220	100 إلى 120	80 إلى 100	60 إلى 70	40 إلى 50	20 إلى 30
نقطة التلين	(°C)	34 إلى 43	39 إلى 47	42 إلى 48	45 إلى 51	50 إلى 56	52 إلى 65
المطيلية الأدنى	(mm) 25°C	100 <	100 <	100 <	80 <	60 <	25 <
الكثافة عند	25°C	1.00 إلي 1.07	1.00 إلي 1.07	1.00 إلي 1.07	1.00 إلي 1.10	1.00 إلي 1.10	1.00 إلي 1.10
فقدان الوزن عند التسخين	(%)	2 >	2 >	2 >	1 >	1 >	1 >
النسبة المؤوية للاختراق بعد الفقد		70 % <	70 % <	70 % <	70 % <	70% <	70 % <
نقطة الوميض	(°C)	230 <	230 <	230 <	230 <	250 <	250 <
الذوبان في	(%) CS_2	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <
محتوى البرافين	(%)	5. 4 <	4.5 <	4.5 <	4.5 <	4.5 <	4.5 <
الاستخدامات		لتغليف الحصباء على الساخن أي طريق مرصوفة بالحصباء تحمل اسم بيتومين (ماك آدم)*			للاستخدام في الأقطار الساخنة		

* "بيتومين ماك آدم" محضر على طريقة المهندس جون ماك آدم.

1.2- البيتومينات المميعة Cut back Bitumen

أو ما يسمى عند الأمريكيين بالبيتومينات المخففة Cut back asphalt أنظر الجدول 7.8. وهي بيتومينات منخفضة اللزوجة نسبيا. يتم الحصول عليها بخلط بيتومينات من نوع 100/80 مع مادة أخرى تسمى مخفف الدهان قليلة التطاير، وبنسب معينة، عادة البنزين، كيروسين الإنارة وزيت الغاز، مما يسمح بسهولة نقلها وإمكانية الانسكاب عند إنشاء الطرقات ولا تحتاج إلى تسخين.

وبعد عملية الإكساء تتبخر المادة الممددة ويبقى البيتومين قويا صلبا ومتماسكا وحسب ميوعة وسيولة البيتومين نحصل على الأنواع التالية من البيتومين وهي:

- بيتومين مخ 0-1.
- بيتومين مخفف 10- 15 .
- بيتومين مخفف 50- 100 .
- بيتومين مخفف 150- 250 .
- بيتومين مخفف 400- 600.
- بيتومين مخفف 800- 1400 .

الجدول 7.8 البيتومينات المميعة أو المخففة Cut back asphalt

الدرجة / الخصائص الهامة	1 - 0 مائع كثيرا	15 - 10 مائع	100- 50 نصف لزج	250 - 150 لزج	600 - 400 لزج كثيرا	1400 – 800 لزج أكثر
اللزوجة وفق طريقة BRTA في (s)						
– فتحة قطرها 4 mm عند 25°C	30 >	-	-	-	-	-
– فتحة قطرها 10 mm عند 25°C	-	10 إلى 15	50 إلى 100	150 إلى 250	400 إلى 600	-
– فتحة قطرها 10 mm عند 40°C	-	-	-	-	-	80 إلى 200
الكثافة النسبية عند 25°C	1.02 – 0.90	1.02-0.90	1.04- 0.92	1.04-0.92	1.04 – 0.92	1.04- 0.92
التقطير التجزيئي (نتائج معبرة بـ %)	9 max					
المقطر اقل من درجة 190°C		-	-	-	-	-
المقطر أقل من درجة 225°C	10 إلى 27	11 max	6 max	3 max	2 max	2 max
درجة المقطر أقل 315°C	30 إلى 45	16 إلى 28	6 إلى 20	6 إلى 15	5 إلى 12	5 إلى 11
المقطر أقل من درجة 360°C	< 47	< 32	< 25	< 20	< 15	< 13
الاختراقية عند 25°C للمتبقي من التقطير عند 60°C 1/10mm	80 إلى 250	80 إلى 250	80 إلى 250	80 إلى 200	80 إلى 200	80 إلى 200
نوع المذيب المضاف	كيروسين	كيروسين	كيروسين	كيروسين	كيروسين	كيروسين
% المتوسطة من المذيب المضاف	38	24.5	-	15	12.5	10
الإستخدام	إشراب الأرض	إشراب الأرض	الاستعمال الجزئي	تغليف الحصباء على البارد والاستعمال الجزئي	إكساء الطرقات الأقل سيرا	إكساء الطرقات الأكثر سيرا في الجو الساخن

للتطبيقات على الطرق يستعمل حاليا في الولايات المتحدة الأميركية وفي دول أخرى ثلاثة أصناف من البيتومينات المميعة حسب سرعة تجفيفها ونوعية المخفف.

بيتومينات ذات التجفيف البطئ (SC : slow curing)

بيتومينات ذات التجفيف المتوسط (MC : medium curing)

بيتومينات ذات التجفيف السريع (RC : rapid curing)

من أهم خصائص البيتومينات المميعة هي:

– اللزوجة عند درجة 25°C حسب طريقة الجمعية البريطانية لقار الطرق British Road Tar Association (BRTA) التي تستخدم ملزاج خاص بالبيتومين يدعى ملزاج القار المعياري(Standard Tar Viscosimeter (STV،

– التقطير حتى درجة حرارة 360 °C،

– الإختراقية للمتبق من التقطير أكثر من 360 °C عند الدرجة 25 °C.

2.2- البيتومينات المصهورة أو المسيلة Fluxed bitumen

وهي البيتومينات التي يستعمل فيها مذيبات بترولية أو مواد مستخرجة من كيمياء الفحم الحجري الغرض من ذلك تليين البيتومين أثناء تخزينه واستخدامه. وقد صنفت البيتومينات المصهورة حسب اللزوجة الكاذبة أو ما يسمى بشبه اللزوجة ووفق القياس NF T 65 003. وتستعمل هذه البيتومينات بشكل خاص للتغليف وللتغطية السطحية في الطرق ذات حركة السير المتوسطة.

3- البيتومينات المستحلبة

المستحلب بصفه عامة هو عبارة عن تشتت غرواني Colloidal dispersion لمادتين غير قابلة للامتزاج تتبعثر الواحدة في الأخرى. يتشكل المستحلب من طورين.

- طور مشتت (بفتح التاء) أو غير متواصل أو الطور المبعثر أي (كريات البيتومين)؛
- طور مشتت (بكسر التاء) أو متواصل أو وسط التشتيت أي (الماء).

إذن لإنشاء مستحلب ثابت يجب أن يتوفر لذلك مادتان غير قابلة للامتزاج و طاقة للتشتيت ومستحلب (بكسر اللام) أو عامل الاستحلاب. هذا الأخير وجوده ضروري حيث ينقص من التوتر البيني بين الطورين ويثبت الاستحلاب من خلال ترسيخ الكريات المبعثرة على المحيط مانعا بذلك التحامهم (أي بداية الكسر). إذن يمكن استخدام البيتومين على شكل مستحلب.

أما البيتومينات المستحلبة هي عبارة عن بيتومين في الماء على شكل تشتت غرواني وهو مزيج متكون من 50- % 70 من البيتومين المشتت و 30- % 50 ماء مع إضافة مادة ملائمة تساعد على الاستحلاب تسمى عامل الاستحلاب Emulsifying agent بنسبة لا تزيد عن % 1 وقد تكون هذه المواد المضافة حامضية أو قاعدية.

لذلك تسمى مستحلبات البيتومين هذه زيت في الماء وعلى هذا الأساس يعتبر البيتومين الطور المشتت (بفتح التاء) والماء الطور المشتت (بكسر التاء).

توجد مجموعتان من مستحلبات البيتومين:

- مستحلبات قاعدية أو أنيونية؛
- مستحلبات حامضية أو كاتيونية.

أ- المستحلبات القاعدية أو الأنيونية

سميت هكذا وفق طبيعة عامل الاستحلاب وقد يكون صابونا قلويا قاعديا مع (pH basic) من حامض دهني وتكون صيغته العامة RCOONa.

ب- المستحلبات الحامضية أو الكاتيونية

في هذا النوع عامل الاستحلاب هو صابون من ملح أميني أو أمونيوم رباعي. مثال ذلك أمين أحادي مع حامض الكلوريك يعطي ملح حسب الصيغة التالية $R - NH_3 - Cl$.

يتم انحلال الاستحلاب عند بدء التنفيذ في استعمال البيتومين وعندئذ يسترجع البيتومين كل خصائصه.

هناك طريقتان لانحلال الاستحلاب:

- الإنحلال عند تبخر الماء،
- الإنحلال كيماويا عن طريق التماس مع الدعم وحبيبات الحصا.

يمكن تصنيف المستحلبات حسب محتوى البيتومين الموجود بها واستخداماتها. منها مستحلب الاكساء أو التفريش.

ومن مميزات **البيتومينات المستحلبة** أنها تستعمل على البارد في إكساء الطرق ولا يحتاج إلى التسخين لتمييعها بحيث بعد التفريش يتبخر الماء ويبقى البيتومين قويا صلبا. وتستعمل في أي فصل من فصول السنة، أنظر الجدول 8.8.

الجدول 8.8 بعض خصائص البيتومينات المستحلبة

الصنف / الخصائص الهامة		لزج	نصف مائع	مائع
لزوجة حسب طريقة أنقلر عند درجة الحرارة	20°C	20-15	15-6	6-2
الحد الأدنى من البيتومين في	%	60	55	50

أهم الفحوص المخبرية لهذه البيتومينات هي: اللزوجة عند درجة الحرارة 20 °C حسب طريقة أنقلرEngler ومحتوى الماء. كذلك التجانس، الثبات عند التخزين، التأثرية للبرودة هي عوامل أخرى من الضروري مراقبتها.

2.6.5.8 البيتومينات للتطبيقات الصناعية

للتطبيقات الصناعية يستعمل

1- البيتومينات النقية

ويرمز لها من C1 إلى C7 حيث خصائصها موضحة في الجدول 9.8 البعض منها يوجد في فئة البيتومينات الخاصة لتبليط الطرق والتي سبق ذكرها.

2- البيتومينات المؤكسدة أو المنفوخة

البيتومينات المؤكسدة وتسمى أيضا بالبيتومينات المنفوخة (Blown Bitumens) أنظر الجدول 10.8 وهي عبارة عن بيتومينات عادية يتم أكسدتها بنفخ مناسب للهواء الساخن في ظروف خاصة من درجات الحرارة والضغط بهدف:

1- مقاومة الظروف المناخية؛

2- الحصول على نفاذية (إختراقية) واطئة أي أشد؛

3- نقطة تلين أعلى؛

4– المطيلية أو التمدد في درجة الحرارة الواطئة أي قابلية السحب في درجات الحرارة المنخفضة.

هذا النوع من البيتومين له تركيبة غروانية من نوع "جل" حيث أن قابليتها للتأثير بالحرارة ضعيفة، خاصية مطلوبة عندما يتعلق الأمر بالمجالات الصناعية وبشكل خاص المسيكية والهيدروليك.

الجدول 9.8 خصائص البيتومينات النقية الصناعية

الخصائص الهامة / الدرجة		C1 220/180	C2 100/80	C3 50/40	C4 40/30	C5 20/10	C6 100/70	C7 130/100
نقطة التلين	(°C)	43–34	51–41	60–47	62–50	68–55	100–70	130–100
الاختراقية المتوسطة	1/10mm	220–180	100–80	50–40	40–30	20–10		
الكثافة عند	25°C	1.00 إلى 1.07	1.00 إلى 1.07	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10		
فقدان الوزن عند التسخين	163°C	2 % >	2 % >	1% >	1 %>	1 %>		
النسبة المؤوية للاختراق بعد الفقد		70 % <	70 % <	% < 70	70% <	70 % <		
نقطة الوميض	(°C)	230 <	230 <	250 <	250 <	250 <		
المطيلية الأدنى عند	25°C (mm)	100 <	100 <	60 <	60 <	60 <		
قابلية الذوبان في	CS_2	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <		

وتستخدم البيتومينات المنفوخة في تطبيقات صناعية مختلفة وكثيرة، منها:

أ– أشغال الكتوم أو المسيكية أي منع تسرب المياه والرطوبة في السقوف والسطوح والسدود.

ب– حماية ووقاية أنابيب نقل البترول والغاز من التآكل والإتلاف عن طريق إكسائهم بهذه البيتومينات.

ج– وصلات لسد التشققات والإنشطارات بشكل خاص في الطرق الخرسانية.

د– عوازل الكهرباء كالكابل الكهربائي وأغلفة المكثفات والخلايا الكهربائية، والبطاريات.

هـ– كذلك يستخدم كمادة مطوعة أوملدنة Plasticizer لصناعة الإطارات المطاطية.

و– بعض أنواع الأصباغ والورنيش البيتوميني Varwish التي يدخل في تركيبها البيتومين الصلب المؤكسد مع مذيب خفيف، تستعمل بشكل أساس في حماية هياكل السفن، والمنشآت البحرية والنهرية وفي أبراج أسلاك الفولطية العالية.

هذا وتسوق البيتومينات المنفوخة في السوق بأسماء تجارية مختلفة مثل الإسم التجاري لشركة شال SHELL مثل اسم MEXPHALTE ويرمز لها بحرف D أو R متبوعة برقمين:

- **الحرف الأول** (D) يخص درجة الحرارة المتوسطة لنقطة التلين (كرة وحلقة) معبرة بـ (°C).
- الحرف**الثاني** (R) يمثل الإختراقية المتوسطة عند 25°C معبرة بـ (1/10 mm) .

كذلك يدخل البيتومين الصناعي في تركيبة قوالب الفلين ومواد أخرى لإنجاز العوازل الحرارية Heat insulator.

بالإضافة إلى استعمالات أخرى في عزل الصوت في المساكن وهياكل السيارات.

هذا، فضلا عن التطبيقات المختلفة المذكورة آنفا فإن للبيتومين الصناعي دورا كبيرا في الصناعة الكيميائية، لمنع رشح المياه وأخيرا وليس أخرا في إنتاج بعض الشحوم الصناعية. الجدول 10.8 يعطي بعض خصائص البيتومينات المنفوخة أو المؤكسدة.

الجدول 10.8 بعض خصائص البيتومينات المنفوخة أو المؤكسدة (أنواع نموذجية)

الخصائص / الدرجة		D1 30/75	D1 25/85	D1 40/85	D1 40/90	D2 15/105	D2 15/115	D3 10/135
النفاذية عند الدرجة 25°C (1/10 mm)		35-25	30-20	45-35	45-35	20-10	20-10	12-7
نقطة التلين	(°C)	80-70	90-80	90-80	95-85	110-100	120-110	140-130
المطيلية عند	25 °C	-	3 ≤	3 ≤	3 ≤	-	-	-
الذوبان في	% CS_2	99 ≤	99 ≤	99 ≤	99 ≤	99 ≤	99 ≤	99 ≤

13.6.5.8 البيتومينات الخاصة

- **البيتومينات المصبوغة** Pigment Bitumen

تتميز هذه البيتومينات بمحتوى ضعيف من الاسفلتين، وتنتج حسب إجراء خاص. تستخدم في تغليف الحصاء وإنشاء الإسفلت الملون. لها نفس المميزات التي تتمتع بها البيتومينات لرصف الطرق.

شركة شال SHELL تصنع من هذا النوع ثلاثة منتجات هي:

- سبراميكس SPRAMEX 180/220 PIG
- ميكسفالت MEXPHALTE 80/100 PIG
- ميكسفالت MEXPHALTE 100/130 PIG

2- البيتومينات الفاتحة أو ميكسفالت MEXPHALTES C

كذلك تقوم شركة شال SHELL بإنتاج ما يسمى بـ(ميكسفالت MEXPHALTES C) وهو عبارة عن طبقة ربط بيتومينية فاتحة على شكل فلم شفاف، لا يحتوي على الاسفلتين. فهو بعد إدماج له كمية قليلة من الأصباغ من (1 إلى 2 %) أقل بكثير من تلك المستعملة في البيتومينات المصبوغة يسمح بإنتاج مجموعة واسعة من الألوان لاستعمالها في اكساء الحصاء على الساخن و الإسفلت والمستحلبات.

خصائص **البيتومينات الفاتحة أو** ميكسفالت MEXPHALTES C موضحة في الجدول 11.8.

4.6.5.8 بيتومينات الاسترجاع Bitumen of Regeneration

وهي البيتومينات التي يتم فيها تجديد خصائص البيتومين الأولية حيث تتغير خصائص البيتومينات مع مرور الزمن، وبشكل خاص:

- انخفاض في الاختراقية،
- ارتفاع درجة حرارة التلين "كرة وحلقة"،
- نقص في التأثرية للحرارة.

هذا التطور في تغيير الخصائص ينتج عنه تغيير في تركيبة البيتومين، من ذلك:

• زيادة في محتوى الاسفلتين،

• انخفاض في محتوى المركبات الآروماتية.

الجدول 11.8 خصائص البيتومينات الفاتحة أو ميكسفالت C MEXPHALTES

الخصائص \ الدرجة	C30/20	C50 /40	C70 /60	C100 /80	*CP1	*CP2
النفاذية عند الدرجة عند 25° C (1/10 mm)	20 إلى 30	40 إلى 50	60 إلى 70	80 إلى 100	45 إلى 55	35 إلى 45
نقطة التلين °C	50 إلى 53	47 إلى 49	45 إلى 47	44 إلى 45	51 إلى 54	57 إلى 60
الكثافة عند 25°C	0.997-1.004	0.997-1.004	0.997-1.004	0.997-1.004		
الوزن الحجمي kg/m^3						
عند 150°C	936 إلى 946	936 إلى 946	936 إلى 946	936 إلى 946	930 إلى 940	927 إلى 937
عند 200°C	905 إلى 915	905 إلى 915	905 إلى 915	905 إلى 915	900 إلى 910	900 إلى 910
نقطة الوميض °C	250 <	250 <	250 <	250 <	250 <	250 <
درجة الحرارة النهائية لقابلية الضخ °C	105	100	100-95	95	135	140

ملاحظة: * CP1 * CP2 MEXPHALTES يستعملان لتطبيقات خاصة حيث يتمتع بضعف قابلية التأثر للحرارة.

خصائص بيتومينات الاسترجاع Bitumen of Regeneration موضحة في الجدول 12.8.

الجدول 12.8 خصائص بيتومينات الاسترجاع Bitumen of Regeneration

الخصائص \ الدرجة	MEXPHALTE		SPRAMEX			
	RJO 90	RJO 100	RJO 200	RJO 400	RJO 800	RJO 1002
النفاذية عند 25°C	100 - 80	130 - 100	220 - 180	450 - 350	[1]200 – 150	-
نقطة التلين (كرةحلقة)	51 - 41	48 - 39	43 - 34	36 - 26	27 - 22	
الكثافة عند 25°C	1.07 – 1.00	1.07 – 1.00	1.07 – 1.00	1.07 – 1.00	1.07 – 1.00	1.025 – 1.00
اللزوجة عند 100°C (cST)	-	-	-	-	-	20 - 15
درجة حرارة[2] اللزوجة 200 mm^2/s (°C)	140	130	125	120	115	55
نقطة الوميض (°C)	230 <	230 <	230 <	230 <	230 <	230 <
المطيلية عند 25°C (cm)	100 <	100 <	100 <	100 <		
الذوبان في (C_2Cl_4) (%)	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <
الفقد بالتسخين عند 163°C (5ساعات) (%)	2 >	2 >	2 >	2 >	2 >	2 >

[1] النفاذية عند 10°C.

[2] درجةالحرارة الضرورية للحصول على لزوجة قدرها 200 mm^2/s أي ما يعدل 200 cSt.

لذلك يجب إضافة ما يسمى بعامل الربط Liant التي لها قدرة الميوعة أو السيولة بحيث ترجع للبيتومين القديم خصائصه الأولية. وسمي هذا النوع بيتومين الاسترجاع ويرمز له بـ RJO، ومنها:

البيتومينات 90 , 100 , 200 RJO التي تستعمل عادة في تقنيات الاسترجاع على الساخن في مراكز الاكساء.

البيتومينات 200 , 400 , 800 , 1002 RJO فهي مخصصة في تقنيات الاسترجاع في نفس مكان العمل.

5.6.5.8 بيتومينات للتطبيقات الصناعية

وضعت شركة شال Shell قائمة لعدد من البيتومينات الخاصة أطلق عليها اسم ميكسفالت MEXPHALTE تستعمل في بعض التطبيقات الصناعية ذات الاحتياج الخصوصي، خصائصها موضحة في الجدول 13.8 وهي كالتالي:

1- MEXPHALTE 25/35 و40/50 MEXPHALTE يستعملان في صناعة الإسفلت. يتمتعان بصفة الحموضة مما يجعلهما سهل الاستعمال عند التطبيق.

2- MEXPHALTE 100/130 حيث أن الحموضة لا وجود لها فإن هذا البيتومين يستخدم لصناعة المستحلبات الأنيونية الصناعية.

3- MEXPHALTE H 80/90 و MEXPHALTE H 120/130 يتمتعان بصلابة كبيرة، بدليل وجود حرف (H أي Hard)، وبنقطة تلين عالية.لذلك فهما يستعملان لصياغة بعض أنواع من الإسفلت من أجل تصلبهم، وكذلك في صناعة الطلاء والبرنبيق البيتوميني.

4 - MEXPHALTE 80/100 Y بيتومين خاص للإشراب الأولى للباد Felt لتمليسه مع البيتومين المنفوخ لصناعة اللباد البيتوميني.

5- MEXPHALTE 100/130 PX بيتومين مخصص لصناعة مزيج من البيتومين وبوليمير نوع (SBS كوبوليمير ستيران وبوتاديين) يستخدم لإنشاء غطاء المسيكية أي طبقة رقيقة من هذا الخليط لمنع التسرب.

6 - MEXPHALTE 90/3 يستخدم هذا البيتومين أساسا على شكل مستحلبات لغطاء لوحات العزل مما يحسن الخصائص الميكانيكية والعزل الصوتي.

7 – MEXPHALTE 85/2 تم إنشاء هذا من البيتومين من طرف شركة شال خصوصا لتجميع حبيبات الفحم على شكل بيضي. يستخدم لتكديس المنتجات الثانوية والنفايات.

8- البيتومينات المعدلة أو الكاريفلت CARIPHALTE

أطلق على هذا النوع من البيتومينات اسم كاريفلت CARIPHALTE وهي مجموعة من البيتومينات معدلة عن طريق ضم مواد إيلاستومر Elastomer لدينة حرارية مختارة. وهو اسم عام للبوليمرات العالية الشبيهة بالمطاط.

خصائصها الأصلية، هي:

- اللدانة وقابلية المرونة على البارد،
- مقاومة الانسياب.

تستخدم هذه البيتومينات لإنشاء الخرسانية الإسفلتية لتطبيقها على الطرق ذات السير الصعب.

الجدول 13.8 خصائص بعض البيتومينات في التطبيقات الصناعية الخاصة

الدرجة / الخصائص	MEXPHALTE								
	35 /25	50 /40	130 /100	90 /80H	130/120H	Y100 /80	130/100 PX	3 /90	2 /85
النفاذية عند 25°C (1/10mm)	35 - 25	50 -35	130-100	12 - 6	6 -2	100 - 80	130-100	6-2	8-2
نقطة التلين كرة وحلقة في (°C)	61 - 53	56 -50	47 - 38	90 - 80	130 -120	51- 41	47 -38	95-85	80-88
الكثافة عند 25°C	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10	1.00 إلى 1.10		
نقطة الوميض في (°C)	250 <	250 <	250 <	300 <	300 <	230 <	230 <	250 <	> 250
الـــذوبان في (C_2Cl_4) (%)	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	99.5 <	> 99.5
درجة الحرارة النهائية لقابلية الضخ (°C)	135	125	120	160	215	120	120	165	155

6.8 الشموع البرافينية المختلفة Paraffin

البرافينات أو (الشمع) يقصد بها هيدركربونات ذات وزن عال تستخلص من البترول أثناء عمليات التكرير تستخدم في جملة من الصناعات المختلفة. وهي عبارة عن خليط من الهيدروكربونات البرافينية الثقيلة تظهر على شكل مواد صلبة عند درجة الحرارة العادية وذات لون أبيض، ويطلق علي الشمع المعدني اسم أوزوكيريت Ozokerite.

وتعتبر كناتج ثانوي يجب إزالتها من زيوت التزييت في وحدة تسمى وحدة إزالة الشمع (Deparaffinage)، إذ نحصل في أول الأمر على ما يسمى بالشمع الخام أي فضالة برافينية. وقد تكون هذه الفضالة ما يسمى بالقاتش Gatsch إذا كانت مستخرجة من مستقطرات زيت أساس خفيفة، وهي تحوي على كمية كبيرة من الزيت تصل إلى 30 %. أما إذا كانت هذه الفضالة مصدرها قطفات زيت أساس متوسطة أو ثقيلة ذات لزوجة كبيرة مثل البراي ستوك Bright stock فإنها تسمى شمع البترولاتوم Petrolatum wax.

وانطلاقا من هذا وبعد عملية إزالة الزيت من القاتش Gatsch، فإننا نحصل على شمع وزنه الجزيئي يتراوح ما بين 320 و 400، عديم اللون في الطور السائل، أبيض نصف شفاف عند تصلبه يسمى بالشمع البرافيني Paraffin wax.

الشمع البرافيني Paraffin wax هو عديم الطعم والرائحة، زلق عند لمسه، يتمتع بنقاوة ويتميز بنقطة الانصهار تتراوح بين 30-70 °C يحتوى على زيت لا يتعدى 0.5 % وتبلوره يكون على شكل صفيحات رقيقة أو إبر.

الهيدروكربونات التي يتكوَن منها، هي ألكانات عادية ممزوجة بنسب قليلة من إيزو ألكانات والألكانات الحلقية و كذلك من الهيدروكربونات الآروماتية على شكل آثار.

أما إذا كان مصدر هذه الفضالة شمع البترولاتوم Petrolatum wax، فإنه يمكن إنتاج ما يسمى بالشمع الأصفر Wax أو

الشمع دقيق التبلور Microcristalline wax، درجة ذوبانه عالية حيث لا ترى بلوراته بالعين المجردة.

يتشكل هذا الشمع من هيدروكربونات ذات وزن جزيئي بين 500 إلى 800 وحتى 1200 أساسها ألكانات عادية، إيزو ألكانات، سيكلو ألكانات والهيدروكربونات الأروماتية ذات السلاسل الجانبية الطويلة وقد تكون متفرعة بنسب متغيرة. ويتميز هذا النوع من الشمع بلون أصفر أو يميل إلى البني درجة حرارة الانصهار من 85 °C - 60 ويحتوي على زيت أقل من 3 % .

هذا وتسلَم المواد الشمعية بعد إجراء عمليات التنقية اللازمة إما على شكل سائل لشحنها في شاحنات صهريجيه وإما تجهز في ببراميل سعتها 200 كم أو على شكل قوالب بصناديق كرتونية ذات وزن معين لحملها في عربات شحن.

استعمالات المواد الشمعية

لقد لقيت هذه المواد الشمعية رواجا كبيرا بعدما كانت في السابق تعتبر مواد ثانوية، فقد وجدت استعمالات متعددة وفي صناعات مختلفة. وأول ما يذكر في هذا المجال هو الاستعمال التقليدي للشمع في الإنارة. كذلك يستعمل الشمع في صناعة الورق كعامل للإشراب لمنع تسرب الرطوبة عند تغليف المواد الغذائية حيث تضمن السد المحكم، وفي صناعة عوازل الكبلات الكهربائية و طلي عود الثقاب أي عود الكبريت وذلك لمنع إطفاء الشعلة. كما يستعمل كمادة أولية في صناعة مواد صيدلانية مختلفة أو مواد الزينة مثل مسحوقات التجميل.

للإشارة فإن الاستخدام المعمم للمواد الشمعية لغرض حماية المواد الغذائية والاستعمالات المتعددة في مستحضرات التجميل وخلطه مع بعض الأدوية (كإدخاله في المعدة) يتطلب تنقية عالية ودقيقة وفق المواصفات العالمية. كذلك يستخدم الشمع في إنتاج أحماض دهنية وفي صناعات كيماوية مختلفة.

7.8 المنتجات البترولية الخاصة

2.7.8 المستخلصات الأروماتية Aromatic extracts

المستخلصات الأروماتية هي عبارة عن مركبات ثقيلة سوداء اللون تتكون من عدة حلقات أروماتية مكثفة وأخرى تضم ذرات النيتروجين أو الكبريت وهي نتاج إحدى مراحل عملية تنقية زيوت التزييت بهدف رفع قرينة اللزوجة أولا وتحسين عملية التزييت ثانيا التي سبق وإن تعرضنا لها وهي عملية استخلاص الهيدروكربونات الآروماتية بالمذيبات الانتقائية حيث أن هذه المركبات غير مرغوب فيها وهي مواد غير ثابتة، أنظر الشكل 1.8.

وبما أنهم يتميزون بسمة العطرية العالية فلهم قدرة إذابة كبيرة لذا فهم يستعملون في التحاليل عند فصل المجموعات.

تستخدم المستخلصات الأروماتية في صناعة الأصباغ وأحبار المطابع وفي صناعة المطاط كعامل للتليين وكذلك صناعة اللدائن أي مواد بلاسيكية وأخيرا وليس آخرا مواد أولية لإنتاج أسود الكربون.

3.7.8 الكوك البترولي

يحصل على الكوك البترولي كمنتج ثانوي أثناء ما يسمى بعملية التفحيم أوالتكويك Coking لمنتجات سوداء ثقيلة كالأسفلت الرخو (قطران) ومتبقيات التكسير، والبيروليز. والحقيقة أن عملية التكويك هذه تستخدم أساساً لتثمين وتقويم

المتبقيات، ومن خلالها رفع الإنتاج من المستقطرات الخفيفة والمتوسطة كالغازات والبنزين وزيت الغاز. وتوجد وحدات قليلة للتفحيم في العالم وأغلبها تقع في الولايات المتحدة الأمريكية.

توجد طريقتان لعملية التكويك:

• طريقة التكويك المؤجل Delayed coking الذي يعتبر إجراء نصف متواصل Semi continuous طور في أواخر الثلاثينات. درجة حرارة التفاعل حوالي 450 – 500 °C وضغط لا يتعدى 4 atm.

• طريقة التكويك الانسيابي أو السائلي Fluid coking والذي تم تطويره في سنة 1953، ويجري في ظروف درجة حرارة 500 – 550 °C وفي ضغط تقريبا يساوي الضغط الجوي.

وتختلف جودة الكوك تبعا لنوعية المادة المغذية والتكنولوجيا المستخدمة وظروف التشغيل وطرق استعمالاته.

ويعتبر الفحم البترولي أحسن وقود مناسب للأفران الصغيرة ومكائن الطوب بدل المنتجات البترولية الأخرى المعروفة. وللكوك البترولي استخدامات أخرى وخاصة الكوك المتكلس Calcified coke الذي ينتج منه الإلكترودات المستعملة في صناعة الألومنيوم. كذلك يستعمل الكوك في صناعة الغرافيت والأصباغ ..الخ

وأهم خصائص هذا المنتج هو أن لا تزيد نسبة الكبريت الكلي على 1 %، والمواد المتطايرة 7 %، كما يجب أن يتمتع بمقاومة ميكانيكية عالية للبلى.

4.7.8 أسود الكربون (السناج) Carbon black

عبارة عن مسحوق خفيف ذي لون أسود وقطر حبيباته 300 – 400 °A أي (0.00003 – 0.00004 مم) ويتم الحصول عليه عن طريق الاحتراق غير التام أو الانحلال الحراري للغازات الطبيعية أو المواد الهيدروكربونية السائلة. وهو من ناحية تركيبه الكيميائي عبارة عن كربون غير متبلور، وتبعا لطريقة إنتاجه وجودته ينقسم أسود الكربون إلى نوعين:

• كربون القناة Channel black ويجرى تصنيعه من الاحتراق غير الكامل للغازات الطبيعية بلهب يصطدم بقنوات من الحديد مبردة ومتحركة، فتنخفض درجة الحرارة بشكل سريع من 1200 °C إلى 500 °C فيترسب الكربون.

• كربون الفرن Furnace black وينتج من الغازات الطبيعية أو من متبقيات تحتوي على نسبة عالية من العطريات وذلك بالاحتراق الجزيئي بالأوكسجين.

يستخدم أسود الكربون على نطاق واسع في صناعة المطاط لإطارات السيارات حيث يمزج بالمطاط بنسبة 50 % لجعل الإطار صلبا ومتماسكا من جهة، ومقاوما لحرارة الاحتكاك من جهة أخرى. كما يستخدم كمادة حشو في صناعة البويات وكصبغ في إنتاج الحبر. وأهم الشروط المطلوبة في أسود الكربون هي التشتت ، قدرة التلون، القدرة الإمتزازية Adsorption capacity، خلوه من الشوائب الغريبة وسلوكه في المخاليط المطاطية.

الفصل التاسع

الإضافات للوقود وزيوت التزييت

مما لاشك فيه أن منتجات التكرير التي يتم الحصول عليها في المصافي لا تستجيب على الفور لكل الشروط والمواصفات المطلوبة، وبالتالي فهي لا تفي بالغرض المنشود عند استخدامها. وبناء على هذا فإن رجال المصافي يقومون في أغلب الأحيان بتصحيح خلل أو عطل أو تحسين خاصية ما، بإضافة كمية قليلة من الإضافات الكيماوية بدل القيام بإعادة تنظيم أو صياغة إجراء تقني ما، وهذا يتطلب جهود أخرى وأموال طائلة.

وانطلاقا من هذا فإن كلمة إضافة تطلق على مادة أو مواد أو خليط من مواد كيماوية تضاف إلى المنتج البترولي قادرة على تصحيح أو تحسين بشكل ملموس خاصية ما دون المساس ببقية الخواص.

لقد أصبحت عملية تطوير المواد المضافة من القطاعات المهمة في الصناعات النفطية التي تجري فيها البحوث بكثرة، وتكسب من خلالها الشركات الكبرى عائدات طائلة.

يوجد عدد هائل من المواد المضافة ولا يمكننا في هذا المجال سرد كل المركبات التي تم تحضيرها إلى يومنا هذا، وإنما سنقتصر فقط على ذكر نوع من هذه الإضافات والأهداف المنشودة من استخدامها.

يمكن تصنيف هذه الإضافات إلى قسمين رئيسيين:

أ- إضافات لمختلف أنواع الوقود: البنزين، زيت الغاز،

ب- إضافات لزيوت التزييت.

1.9 إضافات لوقود البنزين (15)

مما لاشك فيه أن هناك ربط عضوي بين المحرك ونوعية الوقود المستعمل فيه، وكلما ظهرت الحاجة إلى تحسين أداء المحرك، كلما زادت متطلبات النوعية وتحديد المواصفات القياسية لأنواع الوقود.

1.1.9 إضافات لتحسين العدد الأوكتاني أو مواد مانعة للدق Antiknock additives

لقد شكل وجود إضافات ألكيلات الرصاص بنوعيها المعروفين رابع إيثيل الرصاص Tetra Ethyl Lead ورابع ميثيل الرصاص Tetra Methyl Lead والتي بدء في تجارتها سنة 1922، منعطفا أساسيا في أداء محركات الاحتراق الداخلي البنزين، إذ هي ترفع العدد الأوكتاني بنقاط محدودة، للحد من عملية الخبط، وبالتالي تحسن مردودية المحرك. (أنظر في الفصل الخامس العدد الأوكتاني لوقود السيارات). إلا أن هذه المواد خلقت من ناحية أخرى مشكلة خطيرة لم تكن في الحسبان، وهي مشكلة تلوث البيئة الناشئة من السموم التي تنفثها غازات العادم في الهواء الجوي. وزادت هذه المشكلة تعقيدا مع النمو الهائل في عدد السيارات الموجودة في الشوارع والطرق السريعة، وخاصة في الدول الصناعية.

والحقيقة أن كل خلل لشوط السحب Admission System في المحرك قد يحدث تغييرا في غزارة الخليط وبالتالي سيترجم هذا بتعديل في الاستهلاك من جهة، وفي طبيعة وكمية المواد السامة المنفوثة وهي أوكسيد الكربون CO وأكاسيد الأزوت NO_x والهيدروكربونات HC غير المحترقة من جهة أخرى.

وقد ثبت أن كلا من صناعة السيارات وصناعة تكرير النفط لم تكونا قادرتين على معالجة مشكلة التلوث بشكل منفرد.

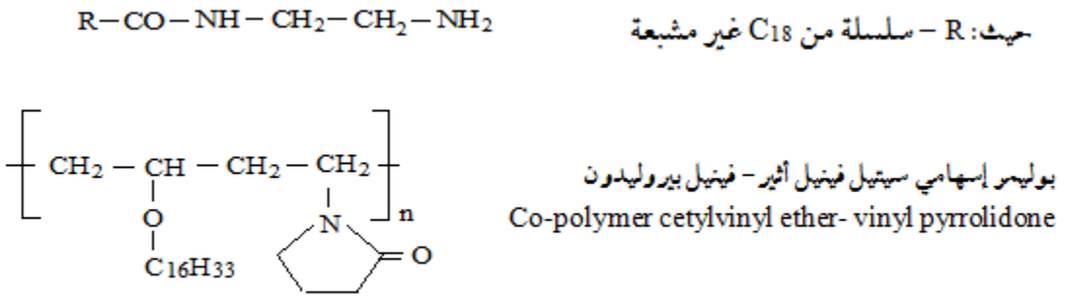
وفعلا تم التنسيق بينهما وبدأت معالجة أزمة التلوث بضبط أداء المحرك ومعايرة أجهزته المختلفة للحد من كميات الغازات المسمومة المنفوثة من العادم. ومن جهة أخرى حاول مهندسو مصافي التكرير إيجاد وسائل وإجراءات جديدة لتأمين الوقود المناسب مع أحكام السيطرة على تركيب الغازات المنطلقة في الجو.

ومع ذلك وبالرغم من كل هذه المجهودات الجبارة والبحوث المكثفة التي تم إجراؤها، فإن عملية إضافات الرصاص كانت شيئا لابد منه أو بعبارة أخرى (شرا لابد منه) كما يسميها البعض، وبقيت منذ زمن طويل السبيل الوحيد لملء الفرق الموجود بين العدد الأوكتاني المباشر المحصل عليه من عمليات التكرير أي الخالي من الرصاص والعدد الأوكتاني المطلوب حسب المواصفات القياسية. ولم يتخذ من إجراء حاسم بشأنه باستثناء التوصيات الناصحة بضرورة التقليل من كميته (أنظر دور الإضافات - ألكيلات الرصاص- في تحسين العدد الأوكتاني تاريخيا).

2.1.9 إضافات مانع تراكم الكهربائية الساكنة أو المستقرة Antistatic additives

تحتوي الهيدروكربونات عادة على توصيلية كهربائية ضعيفة جدا، والتعامل مع المنتجات النفطية قد يحدث شحنات كهربائية التي تظهر من الاحتكاك بجدران الأنابيب أو عند خلط المنتجات، وفي ظروف معينة تستطيع هذه الشحنات أن تكون مصدرا لانفجارات وحرائق.

يوجد عدد كبير من المركبات التي تسمح بزيادة التوصيلية الكهربائية للهيدروكربونات ومن بينها الأملاح العضوية مثل أملاح الأمينات العضوية، الأملاح المعدنية للحوامض الكربوكسيلية بالإضافة إلى مشتقات أمينية والتي تحتوي على خصائص المؤثرات على التوتر السطحي التنظيفي. الشكل 1.9 يبين بعض إضافات مانع تراكم الكهربائية الساكنة لوقود البنزين.



الشكل 1.9 أمثلة بعض إضافات مانع تراكم الكهربائية الساكنة

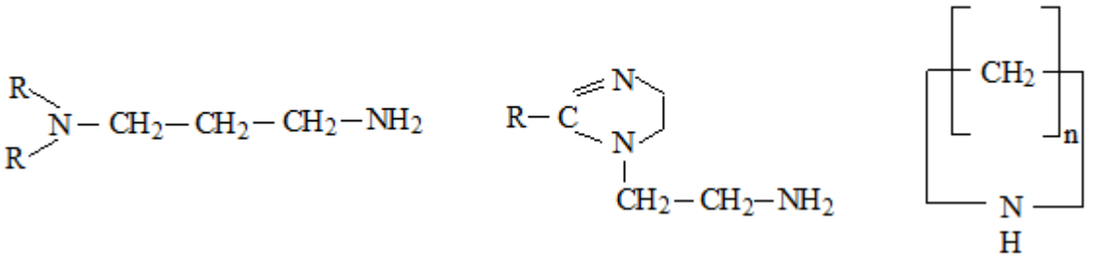
3.1.9 إضافات بيوسيد[1] لمنع نمو البكتيريا Biocide additives

يعرف عن مشتقات الرصاص العضوية أنها بالإضافة إلى خواصها ضد الدق أو الفرقعة تتمتع بخصائص مبيدات الجراثيم (مبيد بكتيري) وقد ثبت أن وقود البنزين المضاف إليه مادة الرصاص يمنع نمو البكتيريا أثناء التخزين عند تلامسها مع الماء. وكما سبق ذكره، ينتج حاليا وقود بنزين خالي من الرصاص لذلك خوفا من تكوين البكتيريا أو نموها وجب إدماج ما يسمى بمادة البيوسيد. وتصنع هذه المادة من عائلة الإيمين الحلقي كالبيبريدين والبيروليدين....إلخ، وعائلة ألكيل بروبيلان ثنائي أمين و المعروف بإميدازولين. الشكل رقم 2.9 يبين أمثلة بيوسيد المستعملة كإضافات لوقود البنزين.

[1] البيوسيد : المادة التي تحطم الحيوي الدقيق المجهري.

4.1.9 إضافات منظفة Detergent additives

تتعرض أنابيب التغذية للمحرك إلى الانغلاق والانسداد في الجو الرطب والبارد نتيجة تشكل جليد بسبب تكثيف وتبلور الماء عند تبخر الوقود. وتتشكل بلورات الجليد على جدران الأسطوانة والمكبس وقد تؤدي هذه الظاهرة إلى صعوبة بدء تشغيل المحرك أو التوقف الحتمي. ومن ناحية أخرى فقد تتشكل على سطح المكبس وجدران الأسطوانة مركبات ومخلفات نتيجة الاحتراق غير الكامل فتتحول إلى ترسبات عضوية صلبة (70).



N- ألكيل بروبان ثنائي أمين
N-alkylpropanediamine

إميدازولين
Imida zolines

الإيمينات حلقية
Imines cycliques

الشكل 2.9 أمثلة بيوسيد المستعملة كإضافات لوقود البنزين

وللتخلص من كل هذا فقد طورت إضافات قادرة في نفس الوقت على تنظيف السطوح من كل هذه المواد، تسمى بخافضات التوتر السطحي Surfactants ولها تأثير مزدوج.

- من ناحية، إذا كان التعامل مع دوائر المحرك وآلاته، جديدة ونظيفة، فإن أول وظيفة تقوم بها هذه المواد هي عملية تفريش طبقة عضوية على جدران الآلات والأقسام المعدنية تمنع من خلالها التصاق بلورات الجليد والترسبات الفحمية على الجدران وأنابيب التغذية وغيرها.

- ومن ناحية ثانية، فهي تعمل على ذوبان هذه الترسبات إذا كانت الآلات ودوائر المحرك ملوثة بسبب العجز وطول مدة التشغيل.

لهذه الأسباب يجب على هذه الإضافات أن تتمتع بنشاط سطحي كبير وقادرة على تنظيف الأجزاء الساخنة بدءا من دائرة السحب إلى مقعد الصمام.

يوجد لهذا النوع من الإضافات المنظفة ثلاث مجموعات كيماوية من خافضات التوتر السطحي ثبتت فاعلتها على دوائر السحب.

المجموعة الأولى تتمثل في أميدات الأحماض الدهنية Fatty acid amide مثل أميدات ثاني أمين البروبيلين Amides propylene diamine التي تظهر في الشكل 3.9 (أ).

(أ)

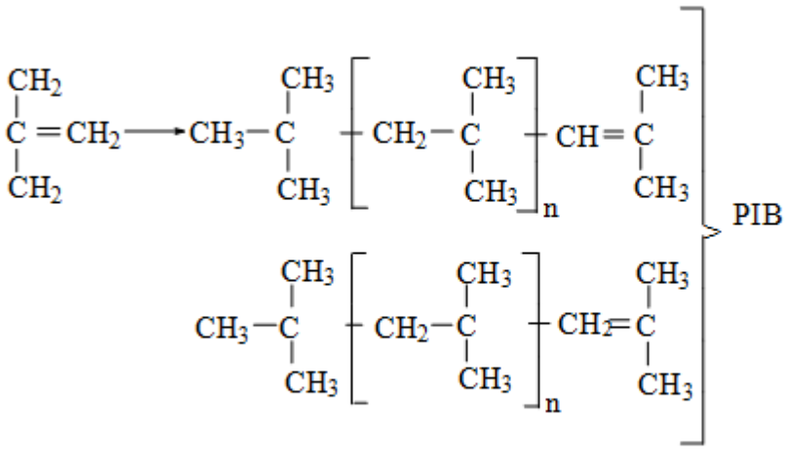
$$C_{17}H_{33} - CO - NH - (CH_2)_3 - NH_2$$

$$C_{17}H_{33} - CO - NH - (CH_2)_3 - NH - CO - C_{17}H_{33}$$

الشكل 3.9 (أ)إضافات منظفة أميدات ثاني أمين البروبيلين

المجموعة الثانية عبارة عن مركبات تشكلت من مشتقات بولمير إزوبوتين PIB ذات الكتلة الجزيئية من 600 إلى 2000 المحصل عليه عن طريق البلمرة الكاتيونية Cationic polymerization لإزوبوتين (الشكل4.9 بـ1) أيونات ذات الشحنة الموجبة والتي قد تكون أيضا مواد أولية لصنع الإضافات المنظفة.

بـ1 . مشتقات بولي إيزوبوتيلين سوكسونيد الأندريدي (لا مائي)



الشكل 4.9 (بـ1)البلمرة الكاتيونية Cationic polymerization.

وحتى تصبح هذه المركبات أكثر فاعلية مع الجزء الهيدروفيلي أي الجزء المحب للماء فهي تتفاعل مع الماليك الأندريدي أي ماليك بلا ماء إما:

- عن طريق تنشيط حراري للتفاعل التركيبي (الشكل 5.9 بـ 1.2).
- أو بواسطة البولي إيزوبوتين المكلور (الشكل 5.9 ب 2.2) لتكون ما يسمى بمركبات السكسنيد الأحادية أو الثنائية أي بولي إزوبوتيلين سكسينيك الأندريدي. للإشارة فإن السكسنيد الأحادية تستعمل كإضافات للبنزين المختلفة، أما السكسنيد الثنائية فهي إضافات مبعثرة تستخدم في زيوت التزييت.

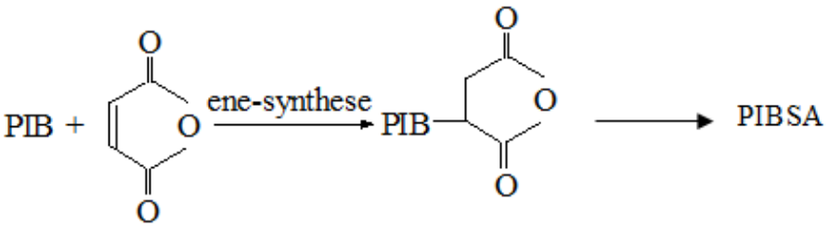
المجموعة الثالثة وتعتبر أقل انتشارا وهي مركبات مشتقة من ألكيلات الفينول مثل بولي بروبيل فينول Polypropylphenol المحصل عليها عن طريق تفاعل مانيخ .

2.9 الإضافات لوقود زيت الغاز (الغاز أويل) (15)

نفس الشيء الذي قيل بالنسبة لوقود البنزين يقال أيضا في وقود زيت الغاز، هذا الأخير لـه إضـافات تتـدخل في عمليـة الاحتراق. وهي مواد محسنة للعدد السيتاني وتشمل أيضا مواد منظفة لدائرة الحقن، ومركبات لتحسين الجريان عند درجـات الحرارة المنخفضة وأخيرا مواد لخفض الانبعاثات الدقيقة من غاز العادم.

بـ 2. تفاعل الأنهدريد الماليك يتم إما :

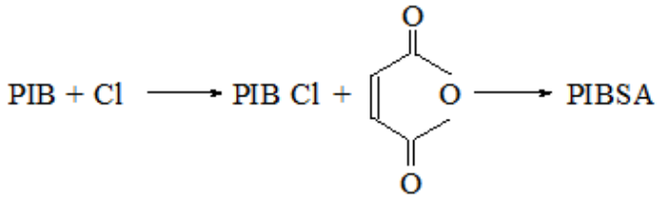
بـ 1.2. بواسطة التنشيط الحراري لتفاعل التركيب الاصطناعي



أنهدريد بولي إزوبوتيلين سكسينيك

Polyisobutenylsuccinique anhydride PIBSA

بـ 2.2. أو بواسطة البولي إيزوبوتين المكلور



الشكل 5.9 (بـ 2)تفاعل مشتقات بوليمير إزوبوتين PIB مع الماليك الأندريدي

1.2.9 إضافات لتحسين العدد السيتاني لزيت الغاز

يعتبر زيت الغاز المنتج من وحدات التكرير مباشرة وقودا ذات جودة عالية لاحتوائـه علـى نسـبة عاليـة مـن البرافينـات ويكون عدده السيتاني بحدود 50 - 55، أما زيت الغاز الآتي من وحدات التكسير فقد يكون العدد السـيتاني منخفضـا 32 - 35، إذ يحتوي على نسبة عالية من العطريات و النافتينات. ولتحسين العدد السيتاني لهـذه الأنـواع مـن زيـت الغـاز يضـاف إليها مواد كيميائية. المركب الوحيد المستعمل حاليا هو نترات الإيثيل-2- هكسيل.

2.2.9 إضافات منظفة

تعمل الإضافات المنظفة على بقاء الحاقن نظيفا حتى تضمن التوزيـع الأحسـن أي التذريـة لزيـت الغـاز في الأسـطوانة. المركبات المكونة لهذه المنظفات لا تختلف عن المركبات المضافة لوقود البنزين فهي من عائلة السكسنيدات، كـذلك بالإضـافة إلى دورها في تحسين عملية التذرية فهي تلعب دورا مهما في خفض الانبعاثات الشكل5.9 (بـ 2).

3.2.9 إضافات مخفضة الدخان وأسود الكربون وتحسين عملية الاحتراق

لهذه المواد دوران، الأول تحسين عملية الاحتراق في المحرك، والثاني تخفيض الـدخان وأسـود الكربـون أو السـناج النـاتج عن عملية الاحتراق. فقد لوحظ أن إدماج مركبات معدنية عضوية كأملاح البـاريوم أو الحديـد في زيـت الغـاز تـؤثر تـأثيرا

مباشرا في عملية الاحتراق وخفض الدخان إلا أنها تحدث ترسبات قد تضر بالمحرك، نظرا لاستخدامها بكميات معتبرة (0.6 – 0.8 % وزنا) حتى تكون ذات فعالية.

4.2.9 إضافات لتحسين الجريان عند انخفاض درجات الحرارة لزيت الغاز

المعروف عن زيت الغاز الآتي من التقطير المباشر أنه يحتوي على نسبة كبيرة من البرافينات الثقيلة أي عدد الكربون قد يفوق C_{24}. طبيعة هذه البرافينات وتكدسها في زيت الغاز تؤثر تأثيرا مباشرا على سلوك الوقود من ناحية قدرته على

الجريان والسيلان و الضخ والترشيح عند درجات الحرارة المنخفضة (71). هذه العوامل المذكورة تتمثل في ثلاث نقاط حرارية وهي نقطة الضباب والتي يعبر عنها بدرجة الحرارة التي يبدأ عندها ظهور التعكر أي تشكيل بلورات البرافين، ونقطة انسداد المرشح CFPP والتي تمثل درجة الحرارة الدنيا التي يتوقف فيها جريان زيت الوقود عبر جهاز الترشيح، وأخيرا نقطة الانصباب والمتمثلة في أدنى درجة يفقد فيها زيت الوقود قدرته على الانسكاب بتأثير وزنه في أنبوب قياسي. ولتحسين الجريان عند هذه النقاط تم إنتاج ثلاثة أنواع من المحسنات.

بالنسبة لنقطة الضباب فقد وجد أن بعض البوليميرات ذات الفروع البرافينية يمكن أن تسحب معها نظيراتها من البرافينات الفرعية الموجودة في زيت الوقود وإبقائها في المحلول وبذلك يمكن خفض نقطة الضباب من 3 إلى 4 °C.

أما المحسنات لنقطة انسداد المرشح فقد تبين أن البوليميرات المساعدة (الإسهامية) الأوليفينية وأستيرات الفينيل إيثيلين خلاّت الفينيل Ethylene vinyl acetate تمنع من نمو وتطوير البلورات البرافينية وتغير في شكلها الأول بحيث تستطيع النفاذ خلال المرشح.

أما بالنسبة لإضافات نقطة الانصباب فهي تتمثل أيضا في البوليميرات الإسهامية مع أجزاء من أستيرات الفينيل وأكريلات الألكيل، تعمل على تغيير حجم البلورات من ناحية، ومن ناحية أخرى فهي تنقص من قوة التماسك بين البلورات مما يسمح لها بالجريان عند درجات الحرارة المنخفضة.

ورغم هذه المحسنات الموجودة والمستعملة حاليا، فإن الأبحاث جارية لإيجاد وقود سواء كان لمحرك البنزين أو لمحرك الديزل ذات تركيبة نوعية وفق المواصفات العالمية، يسمح للمحرك العمل بانتظام وبأداء جيد ومع المحافظة على البيئة سواء عن طريق إجراءات تكنولوجية متطورة أو إنتاج إضافات جديدة وبكلفة أقل ما يمكن.

3.9 إضافات زيوت التزييت Lubricant Additives

عمل المحرك وأداؤه الجيد مرهون بنوعية زيوت التزييت المستعملة والمدة الزمنية التي تستخدم فيها. فظروف التشغيل القاسية بدءا من درجات الحرارة المنخفضة إلى درجات الحرارة العالية والضغوط المرتفعة، زد على ذلك رغبة وإلحاح مستعملي المحركات على التباعد الواسع لتفريغ الزيوت العاجزة وتبديلها بالجديد، جعلت الشروط والمواصفات المطلوبة تزداد بشدة يوما بعد يوم. لذلك فإن على زيوت التزييت أن تتميز بلزوجة تحت درجات الحرارة المنخفظة وذلك لضمان سهولة بدء التشغيل في أية درجة حرارة بيئية. وانطلاقا من هذا فإن زيوت التزييت الحالية بالرغم من أنها أنجزت بتقنيات عالية فإنه يضاف إليها من 15 إلي 20 % من مواد محسنة مناسبة تساعدها على رفع كفاءتها لمواجهة الظروف القاسية

وتكون مطابقة للمواصفات التسويقية والشهادات المعتمدة دوليا ويمكن تصنيف المواد المضافة إلى زيوت التزييت إلى ثلاث فئات كبيرة حسب طريقة عملها:

الفئة الأولى ينحصر دورها فيزيائيا إذ تتدخل فيما يسمى بمبحث الانسياب أي الجريان Rheology عند درجات الحرارة المنخفضة والعالية والذي يشمل نقطة الانصباب و اللزوجة.

ملاحظة: Rheology وتعني مبحث الانسياب أي المرونة واللزوجة واللدانة.

الفئة الثانية يكون نشاطها أساسا على مستوى سطح التماس كأن تعمل على تخفيض نقطة الانصباب ورفع اللزوجة.

الفئة الثالثة تتدخل في الزيوت عن طريق إجراء ذي طابع كيماوي كإضافات مانعة الأكسدة ومانعة التآكل.

1.3.9 إضافات تغيير خصائص الانسياب للزيت

ويدخل ضمن هذه المنتجات مواد محسنة لمعامل اللزوجة وأخرى لخفض نقطة الانصباب وهي كالتالي.

أ- إضافات تحسين معامل اللزوجة

إن التباعد المرغوب من طرف مستعملي السيارات في تفريغ الزيوت المستعملة يستوجب على هذه الأخيرة العمل لمدة أطول عند درجات الحرارة المنخفضة مثلما هو الحال عند درجات الحرارة العالية وفي مجال واسع جدا من درجات الحرارة، بدءا من (40 °C- ÷ 60 °C - إلى أكثر من 200 ÷ 250 °C) مع الحفاظ على وظائفها المختلفة كلية.

وبالفعل فإن على زيوت التزييت أن تتميز بلزوجتين، واحدة تقاس عند درجة حرارة واطئة وذلك لضمان بدء تشغيل المحرك وخاصة في المحيط البارد، والأخرى عند درجات الحرارة العالية عندما يبلغ المحرك درجات الحرارة اللازمة للعمل بكفاءة عالية.

يجب التذكير في هذا الصدد أن من متطلبات زيوت التزييت التمتع بلزوجة لا تتغير بتغير درجات الحرارة أو على الأقل تتغير بأقصر قدر ممكن، وأن أي زيت ذو معامل لزوجة عال يشير إلى التغير الطفيف للزوجة بين درجات الحرارة المنخفضة والعالية.

عادة كل الزيوت المنتجة عن طريق السلسلة الكلاسيكية لإنتاج الزيوت ورغم استعمال كل الوسائل الحديثة لها معامل لزوجة (VI) قريب من 100. بعض المعالجات بالهدرجة توصل معامل اللزوجة إلى 130 وحتى 150، إلا أن أغلب زيوت التزييت المحصل عليها لا يتعدى معامل لزوجتها 100.

إذن أول وظيفة تقوم بها محسنات معامل اللزوجة هي من ناحية، التقليل من الفارق في قيم اللزوجة نتيجة التغيير في درجة الحرارة، حيث يرتفع معامل اللزوجة، وفي هذه الحالة يجب استعمال هذه المواد بحيث لا ترفع من لزوجة الزيت عند انخفاض درجات الحرارة إلا قليلا، وتقاوم في وقت واحد انخفاض اللزوجة عند ارتفاع درجات الحرارة، وبهذه الطريقة نحصل على زيوت، معامل لزوجتها عال ويطلق علي هذه الزيوت زيوت متعددة الدرجة (Multigrade Oils).

ومن ناحية أخرى تسهل هذه المضافات على جريان الزيوت وذلك برفع اللزوجة قليلا عند درجات الحرارة المنخفضة.

المواد المضافة لتحسين معامل اللزوجة هي من نوع البوليميرات البرافينية ذات الجزيئات الضخمة حيث السلسلة الأساسية لينة، وقد حاول بعض الباحثين دراسة آلية وميكانيزمات تأثير هذه المحسنات في الزيت، ورأوا أن السبب في تغيير اللزوجة عند إضافة هذه البوليميرات، يرجع إلى تغيير الحالة الفيزيائية لهذه المواد عند انحلالها في زيوت التزييت، إذ أن البوليمير يأخذ شكل كبة غزل عند انحلاله في الزيت الرديء بسبب التفاعل القوي الموجود بين العناصر المكونة لسلسلة

البوليمير. وفي نفس الوقت تحيط بالكبة الكروية الجزيئات الضخمة المكونة للزيوت مشكلة بذلك أحجاما صغيرة، وفي هذه الحالة يكون تأثير البوليمير على اللزوجة في الزيت الرديء ضعيفا.

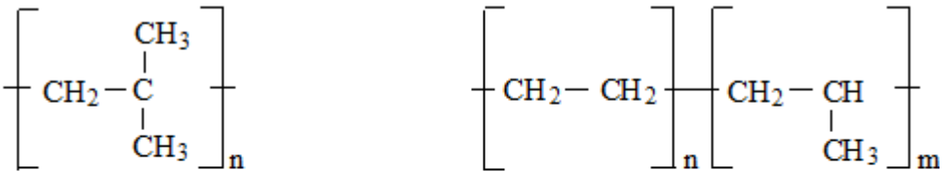
والحقيقة أن زيت التزييت عند درجات الحرارة المنخفضة يعتبر من المذيبات السيئة لسلسلة البوليميرات. وعند ارتفاع درجة الحرارة يضعف التفاعل بين سلاسل البوليميرات وعندئذ تكبر الكبات وتحتل أحجاما كبيرة وبالتالي فإن انخفاض لزوجة الزيت عند ارتفاع درجة الحرارة يعوضه انتشار السلسلة البوليميرية.

وانطلاقا من هذا ينقص الفرق بين اللزوجة عند درجة الحرارة المنخفضة ودرجة الحرارة المرتفعة وكلما زاد هذا الفرق في النقصان ازدادت فعالية محسن اللزوجة ويرتفع معامل اللزوجة.

إلا أنه نتج عن استعمال هذه المواد المضافة مشكلا يكمن في تأثير هذه الأخيرة على المحرك ذاته، وقد يؤدي ذلك إلى إتلافه وخاصة عند استخدام بوليميرات حساسة للتأثيرات الميكانيكية بفعل قوى القص، هذه الأخيرة تقطع جزيئات البوليمير إلى قطع صغيرة مخفضة بذلك فعالية اللزوجة. وقد ثبت أن الجزيئات أكثر تفرعا تتأثر أكثر بالقص من الجزيئات الأقل تفرعا. ومن جهة أخرى كلما كانت الجزيئة أكثر وزنا كلما كان البوليمير أكثر حساسية لقوى القص الميكانيكي.

لتحسين لزوجة زيوت التزييت يستخدم مجموعتان كبيرتان من الإضافات: هما البوليميرات الهيدروكربونية والبوليميرات ذات الوظيفة الأستيرية (72).

الفئة الأولى: نوع بولي إيزوبوتيلين الذي يتحصل عليه عن طريق البلمرة الكاتيونية لإزوبوتلين تحت درجات الحرارة المنخفظة. كذلك الكوبوليميرات إيثيلين بروبيلين Co-Polymers ethylene propylene or OCVP وهي منتجات يحصل عليها عن طريق بلمرة إسهامية أي مشتركة بين الإيثيلين والبروبيلين بواسطة عملية حفز باستعمال مشتقات الفاناديوم وألكيلات ألومينيوم الشكل 6.9.



كوبوليمير إيتيلين بروبيلين
Copolymer ethylene propylene

بولي إزوبوتيلين
Polyisobutylene

الشكل 6.9 بعض أمثلة إضافات اللزوجة.

منتجات أخرى تستخدم كإضافات يطلق عليها الكوبوليميرات الخاصة وهي كوبوليميرات البوتاديين وستيران.

الفئة الثانية: بوليمرات ذات الوظيفة الاستيرية يحصل عليها عن طريق البلمرة الجذرية Radical polymerization لمونومير Monomer (أي مركب أحادي البنية قابل للبلمرة) من نوع الأكريليك أو ميتاكريليك. للإشارة تستعمل هذه المواد في نفس الوقت كإضافات لخفض نقطة الانصباب الشكل رقم 7.9.

R – سلسلة ألكيل من C_1 إلى C_{20} — بولي ماليات Polymaleate

Copolymetacrylate كوبولي متاكريلات.

الشكل 7.9 بعض أمثلة إضافات اللزوجة ذات الوظيفة الإستيرية .

ب- إضافات مقاومة التجمد (إضافات خافضة لنقطة الإنصباب)

أو **إضافات مانعة التجمد** Antifreeze Additives، أي لتحسين الجريان عند درجات الحرارة المنخفضة لزيوت التزييت (73).

تفقد زيوت التزييت حركيتها عند درجات الحرارة المنخفضة إما بظهور هيدروكربونات صلبة مشكلة بذلك بلورات، وإما بارتفاع مفاجئ للزوجة عندما تنخفض درجة الحرارة. ولمنع هذه الظواهر يلجأ رجال المصافي إلى معالجة هذه الزيوت في وحدة تسمى بوحدة إزالة الشمع أو البرافينات، وذلك للتخلص من المقاطع البرافينية الموجودة في هذه الزيوت بهدف التمتع بسيولة كافية في درجات الحرارة المنخفضة أو بعبارة أخرى خفض نقطة الانصباب، حتى تكون صالحة للاستعمال.

ورغم هذه المعالجة فإن هذه الزيوت تبقى تحتوي على بعض الهيدروكربونات والتي لا يمكن التخلص منها، بل بالعكس وجودها في هذه الزيوت أساسي ومفيد في عملية التزييت، مما يجعل نقطة انصبابها ترتفع إلى حد ما. والواقع أنه عند درجات الحرارة المنخفضة تتشكل بلورات البرافين بأشكال مسطحة تتجمع مع بعضها مكونة بذلك ما يشبه الإسفنج، هذا الأخير يمتص الزيت ويعيق سيولته. ومن أجل أن يصير الزيت يسيل في الدرجات الحرارية المنخفضة جدا، يضاف إليه مواد تعمل على خفض نقطة الانصباب، حيث تعمل هذه المواد الكيميائية على منع تشكيل بلورات هذه الهيدروكربونات وتطورها في المحيط الزيتي وبالتالي خفض نقطة الانصباب مما يعطي للزيت حركية متزايدة، فيسهل نقلها وتتحسن ظروف بدء تشغيل المحرك في الجو البارد.

تدخل المواد المخفضة لنقطة الانصباب يكون:

أولا: عن طريق ما يسمى بالتأثير السطحي ويتمثل في تحول جسيمات هذه المادة المضافة إلى مراكز تعمل على تغليف بلورات الشمع الدقيقة بطريقة تمنع تجاذبها والتصاقها ببعضها، وبالتالي منعها من تشكيل هذا الإسفنج البرافيني.

ثانيا: وهو التأثير الحجمي الذي بفضل عملية تتشتت جزيئات المادة المضافة في بلورات البرافين، تقوم بتدمير هذه البلورات وبالتالي تعطي للزيت حريتها في التحرك مما يجعلها تقوم بالدور المنوط بها.

هذا وتختلف كمية مخفض نقطة الانصباب باختلاف الزيت ومدى التخفيض المطلوب.

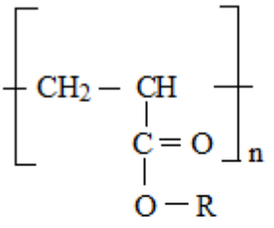
تستعمل كمخفضات نقطة الانصباب ثلاث فئات من مواد أثبتت فعاليتها الكبيرة وهي كالتالي:

- البرافلو Paraflow الذي هو نتاج تكاثف النفتالين مع برافينات مكلورة بحضور كلوريد الألومينيوم، مثل بولي ألكيل نفتالين الشكل 8.9 .
- السنتبور Santopour الذي ينتج بتكاثف البرافين المكلور مع الفينول أوحمض الفتاليك.
- الأكرولايد Acrolaide ويحضر عن طريق بلمرة استر حمض متيل الأكريليك وهو مركب بولي ألكيل ميتاكربلات الشكل 8.9.

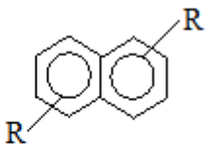
والجدير بالملاحظة أن هذه المواد لها أوزان جزيئية تتراوح بين 2000 و 10000 أي أقل من المواد المحسنة لقرينة اللزوجة (100000) إذ تضاف بنسب قليلة جدا وزنا من 0.01 إلى % 0.3 وتستطيع أن تخفض نقطة الانصباب بمقدار °C 30.

ت- إضافات مانعة التأكسد Antioxidant additives

يتعرض الزيت الموجود في حوض الماكينة إلى التأكسد بمرور الزمن نتيجة ارتفاع الحرارة بدءا من °C 50 إلى حوالي °C 120 (للإشارة تزداد سرعة التأكسد للهيدركربون مرتين كل 10 درجات مئوية) والسرعات العالية المستمرة أو بتأثير المواد المختلفة المحيطة مثل المعادن كالحديد والنحاس واللذان يعتبران من أشد الوسطاء للتأكسد.



بولي ألكيل ميتاكريلات (الأكرولايد)
Polyalkylmethacrylates



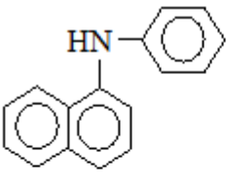
بولي ألكيل نفتالين (البرافلو)
Polyalkylnaphtalene

الشكل 8.9 بعض الإظافات كمخفضات نقطة الانصباب.

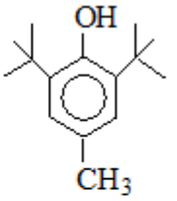
وقد أطلق على حالة الزيت هذه عبارة عجز الزيت أو كلله أي أن الزيت يصبح عاجزا عن أداء مهامه، وينتج عن هذا التأكسد مواد أوكسجينية وأحماض عضوية ذات أوزان جزيئية عالية تتراوح ما بين 500 و 3000 قابلة للذوبان في الزيت، ترفع اللزوجة في مراحلها الأولى مكونة بذلك منتجات بلمرة وتكاثف لتشكل في آخر الأمر رواسب مسببة في ذلك تآكل أجزاء الماكينة.

وبما أن تأكسد الزيت يتم وفق نظرية تشكل الجذور الحرة (الآلية الجذرية) فالمواد المضافة إليه تعمل على كسر التفاعل السلسلي للتأكسد أي توقيف عملية تشكيل الجذور بالاستيلاء على الحوامل المنشطة لهذا التفاعل، أو على انحلال ما يسمى بمواد فوق الأكسيد البيروكسيدات التي قد تتشكل من احتراق الوقود، أو على تعطل الفاعلية الكيماوية للمعادن وذلك من خلال تفاعل هذه الإضافات مع الشوارد المعدنية، مشكلة بذلك مركبات تعيق تفاعلها الوساطي.

يوجد العديد من الإضافات المانعة للتأكسد إلا أن المستعملة بشكل أوسع هي الفينولات الأكثر تفرعا مثل ثنائي ثالثي البوتيل فينول والأمينات مثل فينيل نفتيل أمين الشكل 9.9.



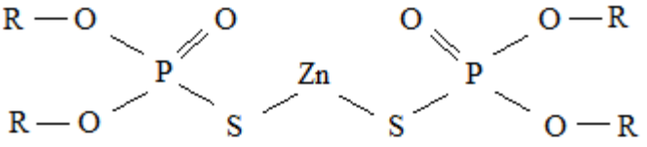
ألف نفتيل أمينَ
Alpha naphtylamine



ثنائي ثالثي البوتيل فينول
Ditertiobutylphenol

الشكل 9.9 بعض إضافات المانعة للتأكسد.

غير أن المواد المستعملة بكثرة في الوقت الراهن هي مشتقات كبريتية فوسفورية الزنك مثل ثنائي ألكيل ثنائي تيوفوسفات الزنك الذي هو بالإضافة إلى عمله كمانع للتأكسد له تأثير فعال ضد البلي (التلف) الشكل 11.9.



ثنائي ألكيل ثنائي تيوفوسفات الزنك
Dialkyldithiophosphates de zinc

الشكل 10.9 إضافات مانعة التأكسد.

ث- إضافات التشتيت ومنظّفة Dispersant and Detergent Additives

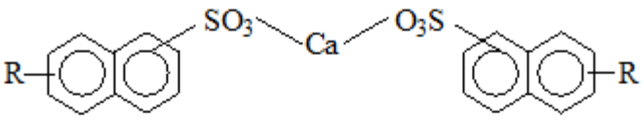
بالرغم من وجود الإضافات المانعة للتأكسد في زيوت التزليق إلا أن هذا لا يمنع من تشكل كمية معتبرة من مواد مؤكسدة غير قابلة للذوبان نتيجة الثبات غير الكافي للزيوت وبشكل خاص أثناء عملية تشغيل هذه الأخيرة.

هذه المواد عبارة عن ترساب تسمى كالامين (خام يحوي الزنك) Calamine وبرنيق Varnish، تتجمع على سطوح أجزاء الماكينة وعلى جدران المكبس والأسطوانة، فتنشط ثم تتحول عند المناطق الساخنة إلى مواد صلبة تمنع انتقال الحرارة تاركة التآكل ينخر أجزاء الماكينة لتؤدي في الآخر إلى فقدان حركيتها بل وإلى بلى الأجزاء الأسطوانية والمكبسية للمحرك.

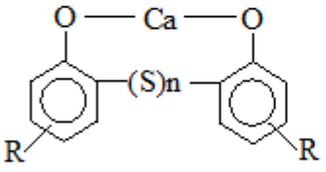
لذلك من الأجدر أن تبقى هذه المواد الضارة عالقة بالزيت لحين تبديله. وللوصول إلى هذه الحالة طور نوعان من الإضافات حيث يلعب كل نوع دوره في زيوت التزليق، إنها المنظفات والمبعثرات. فالأولى مهمتها تنظيف سطوح أجزاء الماكينة من الملوثات لتحملها الزيت فتجعلها عالقة. أما الثانية فتقوم بتوزيعها بسهولة في نظام التزييت.

تتألف هذه الإضافات من مركبات ذات مجموعات قطبية تتشكل من ما يسمى بخافضات للتوتر السطحي Agents tensio-actifs أو Surfactant قابلة للذوبان في وسط عضوي. وتتكون من جزء هيدروكربوني إلف الزيت أو أوليوفيلي (أي ماص للزيت) وجزء قطبي إلف الماء أو هيدروفيلي (أي يألف الماء) ،مما يجعلها تتمتع بنشاط سطحي كبير من جهة، وكذلك القدرة على تعديل الأحماض في أول تكوينها والناتجة من تأكسد الزيت من جهة أخرى.

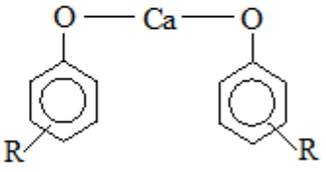
بالنسبة للمنظفات فإن هذه الأخيرة يحصل عليها من أحماض السلفونيك مثل أملاح الصوديوم لحامض السلفونيك مع عطريات ألكيلانية. ومن الفينولات مثل أملاح الكالسيوم لفينولات ألكيلانية، الشكل 11.9.



ألكيل سلفونات الكالسيوم
Alkyl sulfonate de calcium



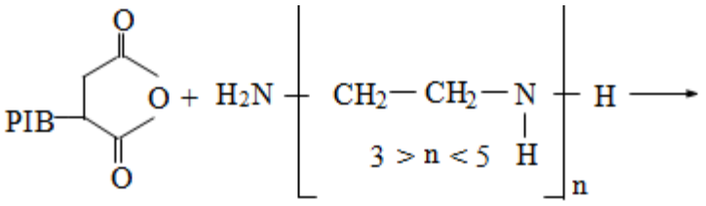
ألكيل فينات الكالسيوم الكبريتي
Alkylphenate de calcium sulfuré



ألكيل فينات الكالسيوم
Alkylphenate de calcium

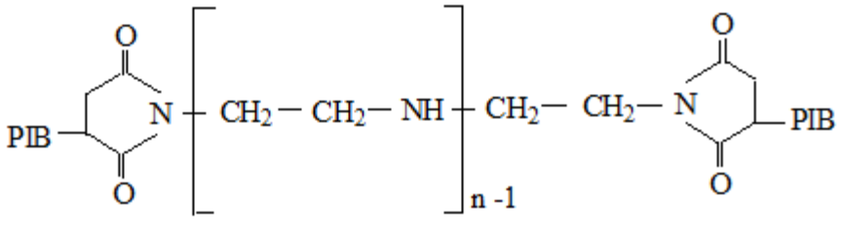
الشكل 11.9 بعض إضافات التشتيت والمنظفات .

أما المبعثرات فقد تم الحصول عليها عن طريق استبدال البولي إيزوبوتانات (PIB) بالأنهدريد الماليك، والأنهدريد البولي إيزوبيوتين السوكسنيك المحصل عليه تم تعديله بالبولي إيتيلين- بولي أمين لنحصل على مادة معقدة يكون تركيبها كالتالي، الشكل 12.9.



أنهدريد بولي إزوبوتيلين سكسينيك
Polyisobutenylsuccinique anhydride

بولي إيتيلين بولي أمين
Polyethylene polyamines

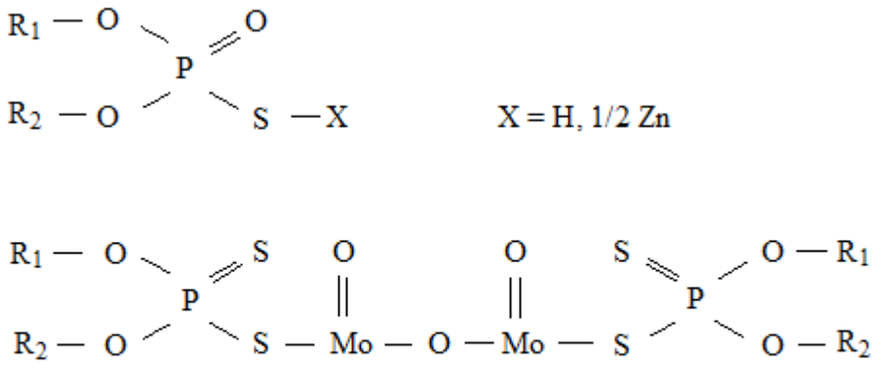


الشكل 12.9 بعض أمثلة من المبعثرات.

ج- إضافات الضغط الأقصى وضد البلى extreme pressure and anti wear additives

من الخواص المطلوبة لزيت التزليق هي الزيتية أو ما يسمى بالدبقية وهي كما أشرنا إليها سابقا، القدرة على تشكيل غشاء أو طبقة ثانية من الزيت تلتصق بالسطح مانعة التلامس المباشر بين سطحين معدنيين حتى يكون التزييت سهلا دائما.

إلا أنه في حالة الضغوط العالية ينقص ثخن الغشاء وترتفع درجة حرارته وتتغير لزوجة الزيت وهنا يبدأ الاحتكاك بين أجزاء المعادن وقد يحدث البلى وحتى اقتلاع المعدن. ولتجنب هذه الظواهر، يضاف إلى الزيوت وخاصة تلك التي تعمل تحت الضغوط العالية مثل زيوت علب السرعة، مواد مهمتها الأساسية إنشاء عند سطح التماس طبقة من زيت صلب عن طريق التفاعل الكيماوي. هذه الإضافات تحتوي على مركبات نشطة كيماويا تتفكك تحت تأثير الحرارة وتحرر جزيئات لتتفاعل مع السطوح المعدنية. هذه الأخيرة تمتز الجزيئات المحررة فتنشأ عند ذلك طبقة تزليق ثابتة وبالتالي يقوى تماسك الزيوت.



الشكل 13.9 أمثلة من مشتقات ثاني تيوفوسفورية مستعملة كإضافات الضغط الأقصى وضد البلى.

تستعمل حاليا كإضافات مركبات عضوية فوسفورية كبريتية مثل ثاني تيوفوسفومولبدات المصنوعة من طرف شركة موبيل Mobil (74) أو ثاني تيوفوسفات الكحول المستعملة من طرف شركة شال Shell (75) و منتجات كبريتات الأولفين (76).

والجدير بالملاحظة فإن هذه المواد المضافة تمتاز أيضا بخواص ضد التأكسد بالإضافة إلى خواصها ضد البلى الشكل 13.9.

د- إضافات مانعة الرغوة Anti-foam additives

هي مواد كيميائية تضاف إلى الزيوت تعمل على منع حدوث الرغوة نتيجة اشتغال الماكينة أو حتى عند مزج زيوت التزليق المختلفة. وتتشكل الرغوة عن طريق فقاعات هوائية تبقى عالقة على التوتر السطحي للزيت فتؤثر سلبا على عملية التزييت، لذلك تعمل هذه المواد على تخفيض التوتر السطحي للزيت وبالتالي خروج هذه الفقاعات من الزيت. تعد إضافات مانعة الرغوة من خليط يتكون أساسا من سيليكون سائل ومشتقات بولي الإيتيلين غليكول.

و- إضافات مانعة الصدأ والتآكل Rust-proof and anti corrosive additives

تظهر في كثير من الأحيان عند خزن الزيت لفترات طويلة أو خلال نقله، آثار نخر وتآكل على السطوح المعدنية للآلات، نتيجة الصدأ الذي يتعرض له الزيت بسبب التلامس مع الهواء الرطب أو الحرارة، بالإضافة إلى تكوين جزيئات من الماء من جراء التفاعل أثناء عملية الاحتراق في المحرك. لذلك تضاف إلى الزيت مواد قطبية تعمل على تشكيل طبقة رقيقة على السطوح المعدنية مانعة بذلك تأثير الماء ومعدلة للأحماض التي تشجع على حدوث الصدأ، فتقيها من الصدأ والتآكل في آن واحد، وهي مواد تتألف من مركبات آزوتية كالآمينات الثالثية وأملاحها، إستيرات الحموض الدسمة، الأحماض النافثينية والأحماض ثنائية الكربوكسيل مع ثلاثي الأيتانول أمين وكذلك مشتقات حمض الفوسفور أي ثنائي أريل الفوسفات والمركبات الكبريتية مثل سلفونات المعادن القلوية.

الفصل العاشر

تقويم النفوط الخام

تتباين الخواص الطبيعية والكيميائية للنفط من منطقة إلى أخرى ومن حقل إلى آخر، ويعود هذا الاختلاف أساسا إلى عمر هذه النفوط المتكونة ، ومراحل تطور إنشائها أي تطور الكيروجين[1] (77) وبالتالي إلى التركيبة الكيماوية لهذه النفوط كما ونوعا، ومن ثم إلى النسب المختلفة لمكوناتها.

لذلك من الضروري جدا قبل إجراء أية عملية تصدير أو تكرير، القيام بعملية تقويم شاملة تشمل دراسة أولية تقوم على مجموعة من التحاليل لبعض الخواص الأساسية الفيزيائية و الكيميائبة للنفوط نفسها والقطفات الممكن استخراجها، تسمح بمعرفة مكونات وطبيعة النفط الخام المنتج من الآبار، وتحديد المنتجات التجارية عددا ونسبا.

كما أن هذا التحليل الأولي يسمح من جهة للزبون المحتمل تقدير سعره المقترح ولرجال المصافي من جهة أخرى السماح باختيار أفضل السبل التقنية والإقتصادية لعملية المعالجة والتكرير وتحديد الطرائق والشروط التشغيلية المثلى للحصول على منتجات ذات المواصفات المطلوبة سوقيا.

1.10 الفحوصات المخبرية الأساسية لعملية تقويم النفوط الخام ومنتجاتها

قبل أي إجراء لعملية تقويم النفط الخام يجب أن تكون عملية أخذ العينة من البئر بصورة صحيحة وبمعدات نظيفة ثم تجرى عملية تعيين الخواص العامة للنفط الخام بإجراء الفحوصات المختلفة بشكل دقيق وفق المقاييس العالمية والمبينة في الجدول 11.10.

1.1.10 الكثافة أو الوزن النوعي

يجب القول أن الكثافة أو الوزن النوعي هي المؤشر الأول لمعرفة نوعية النفط الخام حيث يصنف إلى خفيف، متوسط وثقيل، فمن خلالها تحدد القيمة التجارية لأي نوع من النفوط. وتقاس الكثافة عند شحن البترول في الناقلات الخاصة أو عند التفريغ منها لمعرفة مدى تطابق المواصفات المطلوبة في دفتر الشروط التي وضعها الزبون. وقد سبق أن قلنا أنه حاليا يستعمل عالميا درجة المعهد الأمريكي للبترول API° لتحديد سعر النفط.

الكثافة لنفط خام تعبر بصفة عامة عن التوزيع النسبي ومردود المكونات المختلفة :غاز، بنزين، القطفات المتوسطة والثقيلة (أنظر الباب الثاني).

وقد تختلف كثافة النفط من حقل لآخر حتى ولو كان ذلك في منطقة جغرافية واحدة فمثلا في المملكة العربية السعودية كثافة نفط حقل غوار Ghowar في حدود 0.850 (أي API° 34) بينما تبلغ كثافة نفط حقل صفانية Safaniya[1] القريب منه في حدود 0.893 (أي API° 27). وقد نجد في حقل واحد تغيير في الكثافة من بئر لآخر كحقل غوار مثلا، بئر كثافته 0.848 (أي API° 38.4) وبئر آخر كثافته 0.861 (أي API° 32.8) (15).

وبصفة عامة تتراوح كثافة النفوط الخام ما بين 0.800 و 0.950 وقد تصل إلى 1.000 وأكثر كما هو موضح في الجدول 1.10 (15) وقد نستثني بعض الزيوت الخام عن هذه القاعدة كنفوط ألاسكا بالولايات المتحدة الأمريكية ونفوط سانة روزا

[1] الكيروجين مادة بيتومينية أي قار الصخور الصفائح.

SantaRoza بفنـزويلا حيث كثافتها 0.787 (أي 48.2 °API) ونفوط برادلي Bradley بالولايـات المتحـدة الأمريكيـة حيـث كثافتها 1.028 (أي 6 °API).

والجدير بالملاحظة أن النفوط الخفيفة تكون أكثر إنتاجا للبنزين، أما الثقيلة منها فإن إنتاجها يكون أكثر لزيوت التزليق والبيتومينات.

الجدول 1.10 الكثافة المتوسطة لبعض نفوط العالم

اسم النفط	البلد الأصلي	الكثافة d_4^{15}
حاسي مسعود	الجزائر	0.804
بوعتيفال	ليبيا	0.822
عرجونة	أندونيسيا	0.836
بوني خفيف	نيجيريا	0.837
كركوك	العراق	0.845
ميناس	أندونيسيا	0.845
إبكوفيسك	بحر الشمال النرويج	0.846
عربي خفيف	العربية السعودية	0.858
الكويت	الكويت	0.870
سيروس	إيران	0.940
بوسكان	فنزويلا	0.997

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

2.1.10 نقطة الإنصباب أوالانسكاب للنفوط الخام ASTM D 97 أو NF T 60 -105

إن الزيت الخام عبارة عن مخلوط متعدد المركبات معقد نظرا للعدد الهائل من الهيدروكربونات التي تدخل ضـمن تكوينـه. وفي بعض الحالات فإن تغير حالة مركبات هذا المخلوط قد يؤثر على تغير المنتج ككل. فمثلا عندما يتعرض النفط الخـام إلى درجات الحرارة المنخفضة، فإننا لا نلاحظ الانتقال الواضح والسريع من الطور السائل إلى الطور الصلب مثلمـا هـو الشـأن بالنسبة لمادة نقية. وهذا لسبب بسيط وهو تركيبـه المشـكل مـن مركبـات عديـدة ومعقـدة. وإذا اسـتمرت درجـة الحـرارة في الانخفاض فإننا نرى الزيت الخام يبدأ بفقد الحركية ويقترب من حالة الصلابة بغض النظر عن احتوائه على بعـض المركبـات التي تبقى سائلة عند نفس درجة الحرارة، وهذا يرجع إلى كون الخام مخلوط معقد كما ذكرنا أعلاه، إذ يشـمل علـى مركبـات غالبيتها ليست مواد قابلة للتبلور، وإنما تحولها إلى حالة الصلابة لا يكون عند درجة حرارة ثابتة وإنما في مجال درجة الحـرارة، بحيث حدي هذه الحرارة يعتمد على المعالجات اللاحقة للنفوط.

إن قياس نقطة الانصباب للزيت الخام يمثل أهمية كبيرة للحصول على أقل درجة حرارية يخزن عنـدها الزيـت، ومؤشـر تقريبي لعمليتي الضخ والجريان الجدول 2.10 (15) وضح نقاط الانصباب لمجموعة من النفوط الخام لبعض دول العالم والـتي تقع في مجال درجتي حرارة 30 °C + 60 °C – .

الجدول 2.10 نقاط الانصباب لبعض نفوط العالم

اسم الخام	البلد الأصلي	نقطة الانصباب °C
حاسي مسعود	الجزائر	60 -
زرزايتين	الجزائر	24 -
الظهرة	ليبيا	1-
أوزري	غابون	16 -
أبكائيك	العربية السعودية	24 -
الكويت	الكويت	42 -
قاش ساران	إيران	12-
باشاكيرو	فنزويلا	15 +
بوسكان	فنزويلا	15 +

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

3.1.10 لزوجة النفوط الخام

يعتبر قياس اللزوجة لدرجات حرارة مختلفة خاصية أساسية في عملية التقويم نظرا لأهميتها عند التعامل مع الزيوت الخام أثناء الضخ والنقل عبر شبكة الأنابيب من الآبار إلى المصافي أو للتصدير أو غير ذلك. فهي تتدخل في حسابات ما يسمى بفقد الضغط في خطوط الأنابيب واختيار المضخات والمبادلات الحرارية.

وتختلف اللزوجة من خام لآخر مع درجات الحرارة تبعا للتركيب الكيماوي للنفط، من ذلك أن لزوجة النفط البرافيني ترتفع بسرعة عند انخفاض درجة الحرارة، بينما لزوجة النفوط النافثينية أو المختلطة تزداد بشكل تدريجي. ويمكن للقارئ الكريم أن يرجع إلى باب« طرق قياس النفط ومنتجاته » لمعرفة تعريف اللزوجة، أنواع اللزوجة ومختلف الأجهزة القياسية لتحديد اللزوجة في الصناعة النفطية.

للتذكير فقط تقاس اللزوجة الحركية وفق المواصفات الأمريكية ASTM D 445 أو الفرنسية NFT 60.100 أو لزوجة سيبولت حسب المواصفة ASTM D 88.

توجد رسومات وجداول تحويل بين مختلف الوحدات لايجاد لزوجة معينة إذا تعذر إيجادها عن طريق جهاز معين.

للإشارة هناك بعض الأجهزة لها فتحة قياسية نوع Engler مثلا، تسمح بقياس لزوجة عند درجة حرارة أقل من نقطة الانصباب، حيث يتمتع هذا الجهاز بخاصية يمكن من خلالها تحريك المادة مانعة بذلك عقد (أي تصلب) هذه المادة المعنية بينما عند قياس نقطة الانصباب لا تخضع العينة للتحريك. مثال ذلك خام الظهرة بليبيا له لزوجة 2.4 °E أي 16 mm^2 عند درجة 0 بينما نقطة الانصباب تساوي 1- °C كما هو مبين في الجدول 2.10. الجدول 3.10 (15) يعطي حصيلة بعض اللزوجات لبعض نفوط خام عند درجة 20 °C.

4.1.10 الضغط البخاري ونقطة الوميض للنفوط الخام

للضغط البخاري لنفط خام علاقة قوية بمحتوى الهيدروكربونات الخفيفة الموجودة فيه. فعند خروج النفط الخام من رأس البئر يمكن للضغط البخاري أن يصل إلى 20 بار بسبب وجود هذه المركبات الخفيفة. ومن ناحية أخرى وفي انتظار

معالجته في معامل التكرير، يخزن النفط أو ينقل لمسافات بعيدة، أضف إلى ذلك عمليتي الشحن والتفريغ. كل هذه العوامل قد تسبب في فقد كميات كبيرة من الغازات. وقد تكون هذه الغازات ذات قيمة ومفيدة في بعض المنتجات البترولية كالبنزين مثلا. لذلك يخفض الضغط إلى أقل من 1 بار وهذا عن طريق فصل الغازات ذات الضغط البخاري العالي من النفط الخام بواسطة التمدد متعدد المراحل (من 1 إلى 4 وأحيانا 7) في أجهزة تسمى بالمصايد أو العازلات وبالتالي ينفصل الطور البخاري عن الطور السائل.

الجدول 3.10 لزوجة بعض النفوط الخام عند درجة 20°C

اسم النفط الخام	البلد الأصلي	اللزوجة cSt
زرزيتين	الجزائر	5
نيجيري	نيجيريا	9
الظهرة	ليبيا	6
صفانية	العربية السعودية	48
بشاكيرو	فنزويلا	5500
تياخوانا	فنزويلا	70

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

أطلق على الطور البخاري اسم "الغاز المصاحب"، أما الطور السائل فيبقى النفط الخام. ويعتبر إنتاج الغاز المصاحب شيء لا مفر منه، إذ كما هو معروف أي حقل نفط في العالم ينتج معه غاز مصاحب وبكمية معتبرة. ومن المفارقات العجيبة أن جزءا بسيطا من هذا الغاز يعالج للاستعمال مستقبلا والباقي يحرق في شعلة. غير أنه يجب القول أنه في السنوات الأخيرة بدأ التفكير جديا في معالجة هذا الباقي المحروق واستخدامه. للعلم حقول الشرق الأوسط تنتج ما يقارب 0.15 طن مقابل 1 طن نفط (15).

تجدر الإشارة في هذا الصدد أن بعض الخامات في الجزائر مثلا ضغطها البخاري قريب من الضغط البخاري للبنزين.

هناك علاقة مباشرة بين الضغط البخاري ونقطة الوميض للنفط الخام، فكما أن الضغط البخاري للنفط يبين وجود غاز في النفط كذلك تشير نقطة الوميض إلى كمية هائلة من المنتجات البترولية الخفيفة المتطايرة في النفط. لذا قياس هاتين الخاصيتين مهم جدا ومعرفتهما ضرورية أيضا.

توجد لوائح خاصة بالسلامة تنظم وتحدد ظروف النقل والتخزين للنفط والمنتجات البترولية تتعلق مباشرة بالضغط البخاري ونقطة الوميض. وحسب اللوائح فإن الزيوت الخام ذات الضغط البخاري أكثر من 0.2 bar حسب درجة حرارة (100 °F) لها نقطة وميض أقل من 20 °C. الجدول 4.10 (15) يبين العلاقة بين الضغط البخاري ونقطة الوميض لبعض النفوط في العالم.

وقد ينتج أثناء عمليات الشحن والتفريغ والنقل وغيرها فقد بعض المنتجات البترولية، ولحساب هذا الفقد اقترح نلسون صيغة لذلك وهي:

$$\text{الفقد \% حجما} = \frac{1 - TVR}{6}$$

حيث : TVR – الضغط البخاري بطريقة ريد ويعبر عنها pound square inch (psi) أي باوند/ إنج^2.

قياس الضغط البخاري بطريقة ريد حسب المواصفات ASTM D 323 أو NF M 07-007.
أما قياس نقطة الوميض فسيكون حسب المواصفات ASTM D 56 أو NF M 07-011.
ولتقليل هذا الفقد يخزن عادة النفط الخام في خزانات ذات السقف العائم.

الجدول 4.10 الضغط البخاري ونقطة الوميض لبعض النفوط في العالم

اسم النفط الخام	البلد الأصلي	الضغط البخاري (bar)	نقطة الوميض (°C)
حاسي مسعود	الجزائر	0.75	20 >
النيجيري	نيجيريا	0.26	20 >
كركوك	العراق	0.29	20 >
قطر	قطر	0.50	20 >
الكويت	الكويت	0.51	20 >
باشاكيرو	فنزويلا	0.06	46

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

5.1.10 محتوى الكبريت في النفوط الخام

من المؤكد أن عنصر الكبريت أو بالأحرى مركبات الكبريت العضوية، شوائب غير مرغوبة في الزيت الخام أو في منتجاته، لما تسببه كما ذكرنا سابقا في حدوث ظاهرة تآكل في الأجزاء المعدنية سواء كان ذلك أثناء عمليات تقطير الزيت الخام أو عند استخدام منتجاته إذا لم تتخذ الإجراءات اللازمة لتفادي هذا التآكل. وقد يكون الضرر أكثر عندما يتم تكرير النفط أو منتجاته الثقيلة في درجات حرارة عالية، كذلك وكما هو ذكر سابقا فإن جودة النفط وبالتالي سعره يتأثر تأثيرا بالغا بمحتوى الكبريت الموجود فيه.

انطلاقا من هذا فمعرفة نوعية وكمية مركبات الكبريت الموجودة في النفط الخام وفي القطفات النفطية بالنسبة لرجل المصافي ذو أهمية بالغة إذ تشكل عائقا كبيرا عند دراسة وتخطيط مصفى والطرائق لصناعة المنتجات النهائية. وفعلا فهذه المركبات الكبريتية تشكل أثناء عمليات التكرير المختلفة مركبات ذات طبيعة تآكلي منها انخفاض مدة صلاحية العمل للوسيط الحافز، تغيير وإتلاف جودة المنتجات النهائية. لذا فإن إزالة الكبريت من النفط الخام ومن المنتجات النهائية تعتبر الشغل الشاغل بالنسبة لرجال المصافي.

يتكون الكبريت أصلا نتيجة تفكك بقايا عضوية إذ يتواجد في جميع النفوط الخام بكميات مختلفة على شكل مركبات غازية في الغاز المصاحب للبترول كغاز كبريتيد (أوكبريتور) الهيدروجين المذاب أو سوائل كالتييول أو المركبتانات Thiols or Mercaptans، مجموعة الكبريتيدات Sulphides و مجموعة ثاني الكبريتيد أو كبريتور Di-Sulphides وغيرها. وقد يوجد عنصر الكبريت حرا مذابا في حالة مستعلق.

محتوى الكبريت الكلي بشكل عام يتراوح ما بين 0.05 و % 5 وزنا حسب مناطق إنتاج النفط الخام كما هو موضح في الجدول 5.10 (15).

غير أنه هناك حالات خاصة نجد فيها محتوى الكبريت الكلي يفوق بكثير النسب السالفة الذكر منها خام روزل بوانت Rozel Point في الولايات المتحدة الأمريكية حوالي % 13.95، خام إتزال Etzel بألمانيا % 9.6 أو خام جيلا بصقلية

Gel (Sicile) بإيطاليا % 7.8 (15).

للعلم الكبريت كما هو موجود في البترول يوجد أيضا في النباتات (0.1 - % 0.4)، في جسم الإنسان % 0.4 ولكن النسبة الأكثر كثرة هي في الطحاليب البحرية مثلا في مايسمى مكروسيتيس بيريلار Macrocytis pyrilera % 13 ، وفي بعض البكتيريات حيث يصل محتواه إلى % 25 .

الجدول 5.10 محتوى الكبريت لبعض النفوط الخام في بعض دول العالم

اسم الخام	البلد الأصلي	الكبريت % وزنا
بوعتيفال	ليبيا	0.10
عرجونة	أندونيسيا	0.12
بوني الخفيف	نيجيريا	0.13
حاسي مسعود	الجزائر	0.14
إيكوفيسك	بحر الشمال (النرويج)	0.18
العربي الخفيف	العربية السعودية	1.80
كركوك	العراق	1.95
الكويت	الكويت	2.50
سيروس	إيران	3.48
يوسكان	فنزويلا	5.40

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

يتوزع الكبريت في القطفات البترولية داخل النفط الخام من القطفات الخفيفة إلى الثقيلة حيث تزداد نسبة وجوده مع ارتفاع درجة حرارة الغليان كما هو مبين في الجدول 6.10 (15). إذ يتركز الجزء الأكبر منه في القطفات الثقيلة والمتبقي على شكل مركبات كبريتية ذات حلقة واحدة أو أكثر نافثينية أو أروماتية والتي تحتوي عادة على ذرة واحدة من الكبريت مثل نافتينو فينانترين، نافتينو أنتراسين أو على شكل بنزوتيوفين.

إن معرفة طبيعة وكمية المركبات الكبريتية الحاوية للنفوط الخام والمنتجات البترولية أمر هام جدا بالنسبة لرجل المصافي، فهي تعتبر ضرورية بل إلزامية عند وضع مخططات لتكرير خام ما والوصول إلى منتجات نهائية.

للتذكير يمكن قياس الكبريت الكلي (بأشكاله المختلفة) في الزيت الخام محتوى الكبريت الكلي(أنظر الباب السادس) بتحديد كمية ثاني أوكسيد الكبريت SO_2 المكون عن طريق حرق عينة من الزيت الخام.

الجدول 6.10 توزيع الكبريت الكلي على مختلف القطفات لخام عربي خفيف

القطفة	بنزين خفيف	بنزين ثقيل	كيروسين	زيت الغاز	المتبقي	خام عربي خفيف
مدى درجات الحرارة °C	70 - 20	180 -70	260 - 180	370 -260	$^{+}$370	-
الكثافة d_4^{15}	0.648	0.741	0.801	0.856	0.957	-
الوزن الجزيئي المتوسط	75	117	175	255	400	-
الكبريت الكلي % وزنا	0.024	0.032	0.202	1.436	3.167	1.80

6.1.10 محتوى النتروجين في الزيوت الخام

يحتوي النفط الخام على مركبات النيتروجين بنوعيه القاعدي مثل الكينولين والإيزوكينولين والبيريدين ومتعادل مثل

البايرول والأندول والكربازول. وتعتبر هذه المركبات شوائب غير مرغوبة في المنتجات البترولية، إذ عند تخزينها لفترة من الزمن تتكون مركبات ملونة نتيجة تعرض هذه الزيوت الخام أو منتجاتها للأوكسيجين فتتأكسد تأكسدا بطيئا، لتتسبب فيما بعد في تغيير خاصية ثبات اللون وخاصة في المنتجات البيضاء. كذلك تتفكك هذه المركبات تحت تأثير الحرارة لتشكل مواد قاعدية عضوية أو غاز النشادر الذي يؤدي إلى تآكل المعدات والأجهزة والتقليل من حموضة الوسيط في وحدات التحويل كالإصلاح الوساطي والتكسر الوساطي.، بالإضافة إلى ذلك فإن وجودها في الزيت الخام أو المنتجات يساعد على تشكيل رواسب وأصماغ قد تحدث مشاكل أثناء التخزين وفي مراحل التكرير.

غالبية النفوط تحتوي على مركبات النيتروجين بنسبة % 0.1 وقد تصل هذه النسبة إلى % 0.9 مثل خام كاليفورنيا. وتزداد هذه النسبة في القطفات ذات درجات الغليان المرتفعة، مما يفسر ارتفاع نسبة النيتروجين في المادة المتبقية من عملية التقطير. الجدول 7.10 (15). يعطي كمية النيتروجين الموجودة في بعض نفوط العالم بعض مركبات النيتروجين لها رائحة كريهة مثل الكينولين وأخرى ذات رائحة طيبة كالأندول.

الجدول 7.10 كمية النيتروجين في بعض نفوط العالم

اسم الخام	البلد الأصلي	النيتروجين N %
كركوك	العراق	0.1
الكويت	الكويت	0.15
غاش صران	إيران	0.23

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

7.1.10 محتويات الماء، الرواسب والأملاح

من الأهمية بمكان معرفة كميات الماء والرواسب والأملاح الموجودة في النفط الخام، حتى وإن كانت بنسب قليلة، إذ تعتبر هذه المواد من الشوائب غير مذابة أو مذابة جزئيا في النفط، والتي يمكن أن تساعد على تعطيل وإتلاف الأجهزة أثناء مراحل التكرير كالتآكل والبلى والانسداد، بالإضافة إلى تسمم عامل الوسيط أثناء عمليات التحويل. لذلك من الضروري عزل هذه المواد من البترول قبل تسويقه أو تخزينه أو تكريره. وسندرس ذلك بالتفصيل عند الكلام على إعداد النفط للتكرير وكيفية إزالة هذه المواد. وقد يحتوي النفط الخام عند تجميعه في الحقول على نسب متفاوتة من الغازات والماء المالح، الذي يحتوي بدوره على نسب متفاوتة من الأملاح، وذلك حسب طبيعة وعمر البئر وأسلوب الإنتاج المتبع لقياس محتويات الماء، الرواسب والأملاح أنظر الباب السادس .

أ- محتوى الماء

يوجد الماء في النفط مذابا جزئيا والجزء الآخر على شكل مستحلب ذي استقرارية كبيرة نسبيا، وترجع هذه الإستقرارية إلى وجود في الخام بعض المواد الخافضة للتوتر السطحي (Tensio actif -Surfactant)، وكذلك المواد الأسفلتينية والأحماض النافثينية. ويعتبر الماء من المواد غير المرغوب فيه لما يحدثه من ضرر أثناء إجراء عملية التقطير. فالماء المعلق بالنفط الخام يتبخر بشدة عند تسخين الزيت في الأفران فيزيد حجمه ويرتفع الضغط في الأجهزة وخاصة في أبراج التقطير مما يؤدي إلى الإخلال بالمعدات والأجهزة وأحيانا إلى الانفجار.

ب- محتوى الرواسب

وأطلق عليها رواسب القاع Bottom sediments وهي عبارة عن جزيئات دقيقة صلبة غير مذابة متناثرة في النفط الخام أو الماء المصاحب للبترول عند استخراجه أو محمولة في قطرات المحلول الملحي. وهي تتكون من مواد رملية وطين الحفر، نتيجة استعمال سوائل الحفر أو فتات الصخور المتكونة أثناء عملية حفر الآبار. وقد تكون أيضا معادن على شكل فلزات معدنية، أو في حالة الوجود الحر مثل الحديد، النحاس، الرصاص، النيكل، الفناديون وغيرهم، نتيجة الحت أو تآكل الأنابيب وصهاريج التخزين والصمامات أو أية وصلة يمر عليها النفط.

وتعتبر هذه المواد شوائب غير مرغوب فيها إذ وجودها في النفط الخام قد يتسبب في إحداث انسداد الأنابيب وتآكل المعدات و إفساد جودة المشتقات النفطية.

يتم إزالة هذه الرواسب مع الماء بشكل مبدئي عند تخزين النفط في خزانات حيث تترسب هذه المواد في قاع الخزان على شكل كتلة عجينة لتنصرف فيما بعد عن طريق فتحة. للإشارة يجب معرفة مستوى الفصل بين هذه المواد والنفط الخام حتى لا تسحب مع النفط الخام أثناء ضخه، ولتجنب هذا العائق يوضع في صهاريج التخزين حاجز وقائي أو ما يسمى بالوصلة المفصلية تلتقط هذه الشوائب.

الجدول 8.10 (15). يبين محتوى الماء والرواسب لبعض النفوط في العالم يتم قياس محتوى الرواسب في النفط الخام وفق المواصفات التالية ASTM D 96 و ASTM D 1796 أو NF M 07020.

ج- محتوى الأملاح في النفوط الخام

إن الماء المصاحب للبترول عند استخراجه يحتوي على كمية ليست بالكبيرة جدا من الأملاح، في حدود العشرات من الأجزاء من المليون ppm، أنظر الجدول 9.10 (15) غير أن هذه الأخيرة قد تخلق مشاكل عديدة عند معالجة النفوط الخام. وقد تختلف نسبة الأملاح من حيث تركيزها ونوعها من منطقة إلى أخرى ومن بئر إلى أخر. ويتراوح تركيز أملاح مياه النفط في المحاليل الملحية الخفيفة من 1000 إلى 3000 ppm، والمحاليل الملحية المشبعة إلى أكثر من 270 ppm.

توجد هذه الأملاح بشكل أساسي على هيئة كلوريدات الصوديوم NaCl والكالسيوم $CaCl_2$ والمغنيزيوم $MgCl_2$. وقد تتشكل في النفط الخام إما طبيعيا أثناء تكوين هذا الأخير في باطن الأرض وفي أزمنة مختلفة، أو أثناء إنتاجه في الحقل نتيجة استخدام السوائل المختلفة أثناء الحفر، أو حتى عند عملية نقل الزيت الخام إلى المصافي بعد اختلاطه بكميات من المياه أثناء عمليات الشحن والتفريغ. وتشكل الأملاح في النفط الخام إزعاجات واضطرابات في مختلف مراحل الصناعة النفطية بدءا بالبئر المنتج حيث يمكن للأملاح أن تترسب على جوانب أنابيب التغليف مما قد يؤدي إلى نقص في قطر البئر وبالتالي إلى ضعف في الإنتاج. ولتجنب هذه المشاكل يزود البئر عادة بالماء العذب أو بعض المركبات الكيميائية كاليوريا.

كذلك على مستوى وحدات التكرير، يمكن للأملاح أن تترسب عند مختلف الأنابيب العاملة في المصافي كأنابيب المبادلات الحرارية والأفران وغيرها مما يؤدي إلى نقص في انتقال الحرارة، وبالتالي خفض في كفاءة هذه الأجهزة والمعدات الأخرى والتقليل من الكفاءة الإنتاجية مما يسهل على إنشاء نقاط ساخنة والتشجيع على وجود الكوك وبالتالي سببا في تآكل هذه الأجهزة. وقد يتسبب ذلك في إيقاف هذه الأخيرة وأحيانا وحدات التكرير نفسها لتنظيفها وصيانتها مما يجعل

تكلفة هذه العمليات غالية جدا.

الجدول 8.10 محتوى الماء والرواسب لبعض النفوط في العالم

اسم النفط الخام	البلد الأصلي	محتوى الماء والرواسب % حجما
نيجيري	نيجيريا	0.10
العربي الخفيف	العربية السعدية	010
الظهرة	ليبيا	0.60
منجي	القابون	0.80
باشاكيرو	فنزويلا	2.00

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

كذلك تتحلل أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم مثال كلوريد المغنيزيوم بالماء أثناء تسخين الزيت الخام بدءا من 120°C وخاصة عند ارتفاع درجة الحرارة حسب المعادلة التالية :

$$MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2HCL$$

لتعطي هيدروكسيد المغنيزيوم وغاز حامض الكلورهيدريك الذي هو بدوره يتكثف مع الماء أثناء عملية تبريد المنتجات الخفيفة بالمكثفات، وهو ما يتسبب، عند هذا المستوى في تآكل الأجهزة بشدة، مما اضطر رجال المصافي إلى حقن مادة قاعدية كغاز الأمونيا على مستوى رأس برج التقطير.

حمض الكلورهيدريك ليس نشطا إذا كان جافا، ولكن بوجود الرطوبة فإنه يدخل في التفاعل مع الحديد ليعطي كبريتور الحديد وبعد تفاعل هذا الأخير مع حامض الكلورهيدريك ُيتحصل على كلوريد الحديد حسب المعادلتين التاليتين:

$$Fe + H_2S \longrightarrow FeS + H_2$$

$$FeS + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$$

الجدول 9.10 نسبة الأملاح في بعض النفوط الخام

اسم النفط الخام	البلد الأصلي	كلوريد الصوديوم NaCl (وزنا ppm) mg/kg
العربي الخفيف	العربية السعودية	25
أغاجاري	إيران	25
حاسي مسعود	الجزائر	30
كويت	الكويت	35
بوسكان	فنزويلا	60
بوني	نيجيريا	135
بريقة	ليبيا	155
صفانية	العربية السعودية	280
صرير	ليبيا	345

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

ويعتبر النفط الخام مناسبا لعملية التكرير إذا كانت نسبة الأملاح فيه لا تتجاوز 10 ppm أي 10 جزء من المليون أي 0.001 %.

ويتضح مما سبق أن البترول بعد استخراجه من الآبار وحتى يكون في مأمن من هذه المشاكل والأخطار السالفة الذكر يجب أن يخضع لعملية التنقية المطلوبة أو ما يسمى بعملية إزالة الأملاح في وحدات إضافية خاصة والتي سنتطرق إليها لاحقا.

8.1.10 دليل الحموضة للنفوط الخام

تحتوي النفوط الخام على أحماض كربوكسيلية R – COOH ووجودها في الزيت الخام أو في قطفات بترولية ينتج عنه تأثيرات ضارة على المنتجات أثناء عمليات التكرير حيث يكونون مستحلبات ثابتة مع الصودا الكاوية هيدروكسيد الصوديوم NaOH أثناء عملية إزالة الأملاح أو تصنيع زيوت التزييت. فهم عند درجات الحرارة المرتفعة أكثر من 350 °C تسببون في تآكل الأنابيب المصنوعة من فولاذ كربوني عادي، مما يستلزم استخدام أنابيب من فولاذ سبيكي Alloy steel، أنظر الجدول 10.10 (15).

الجدول 10.10 يعطي نسبة الحموضة لبعض النفوط في العالم mg KOH/g

اسم الخام	البلد الأصلي	mg KOH/g of petroleum
حاسي مسعود	الجزائر	0
العربي الخفيف	العربية السعودية	0.07
النيجيري	نيجيريا	0.15
أغاجاري	إيران	0.22
باشاكيرو	فنزويلا	2.90

المصدر : Pétrole brut, produits pétroliers J.P Wauquier.

ويعرف دليل الحموضة بعدد الميليغرامات من البوتاس الكاوية (KOH) الضرورية لتعديل الحموضة الحرة الموجودة في غرام واحد من النفط mg KOH/g of petroleum.

تجدر الإشارة هنا أن توزيع الأحماض غير منتظم في نفس الخام. ومن ناحية أخرى فإننا نجد في القطفات الخفيفة أو المتوسطة أحماض خطية مثل حامض الستياريك Stearic acid $CH_3 –(CH_2)_{16}– COOH$ والحامض البنتانوي Valeric acid $CH_3 – (CH_2)_3 – COOH$.

أما في قطفات زيت الغاز (الغازأويل) فالأحماض تكون أغلبيتهم على شكل حلقي ومشتقة من البتان الحلقي والهكسان الحلقي والمعروفة تحت اسم الأحماض النافثينية. الجدول 11.10 يجمع أهم الفحوصات للنفط الخام وفق المقاييس الأمريكية والفرنسية.

الجدول 11.10 أهم الفحوصات التي تجري في المختبر لتعيين الخواص العامة للنفط الخام.

إسم الخاصية بالعربي		اسم الخاصية بلإنجليزي	المقاييس الأمريكية	المقاييس الفرنسية
الكثافة أودرجات المعهد الأمريكي لبترول		Specific gravity or API	ASTM D 1298, D 4052	NF T60 172
اللزوجة:		Kinematic viscosity	ASTM D 445 ASTM D 88	NF T 60-100
- عند 20°C	(cSt)	at 20°C		
- عند 37,8°C	(cSt)	at 37.8 °C		
نقطة الانسكاب	(°C)	Pour point	ASTM D 97	NF T 60-105
نقطة الوميض	(°C)	Flash point	ASTM D 56	NF M 07- 011
ضغط ريد البخار عند 7.8°C	(bar)	Reid vapor pressure	ASTM D 323	NF M 07- 007
نسبة الماء	% حجما	Water by distillation	ASTM D 1744	NF T 60-154
نسبة الرواسب و الماء	% حجما	Bottom sediments and water by centrifuge	ASTM D 96 ASTM D 1796	NF M 07- 020
نسبة الكبريت الإجمالية	% وزنا	Total sulfur	ASTM D 2774	NF T 60-142
نسبة كبريت مركبتان	% وزنا	Mercaptan sulfur	ASTM D 1219	NF M 07 022
نسبة الأملاح	% وزنا	Salt content (NaCl)	ASTM D 3230	NF M 07-023
نسبة الملوحة الكلية	% وزنا	Total salinity	ASTM D 3230	NF M 07-023
العدد الحمضي الاجمالي	mg KOH/g of petroleum	Total acid number	ASTM D 3242	NF T 60-110
العدد الحمضي القوي	mg KOH/g of petroleum	Strong acid number	ASTM D 94-62	NF T 60-110
نسبة الرماد	% وزنا	Ash content	ASTM D 482-63	NF M 07-037
نسبة الكربون المتبقي	% وزنا	Conradson carbon residue	ASTM D 189-65	NF T 60-116
نسبة الاسفلت	% وزنا	Asphalt content	IP 143-57	NF T 60-115
نسبة الشمع	% وزنا	Wax content		NF T 66-015
نسبة النيتروجين	% وزنا	Nitrogen content		

الجدول 12.10 بعض الخصائص لخامات مختلفة في العالم ومنتجاتها

اسم النفط	العربي الخفيف	صفانية	زكوم	الكويت	كركوك	إيران الخفيف	إيران الثقيل	السويدية
مصدر الخام / الخصائص	العربية السعودية	العربية السعودية	أبوظبي	الكويت	العراق	إيران	إيران	سوريا
الكثافة d_4^{15}	0.855	0.888	0.822	0.869	0.844	0.856	0.871	0.909
اللزوجة								
عند 20°C (cSt)	10	37	4.3		13*	11	17	150*
عند 37.8°C (cSt)				10				
نقطة الانسكاب (°C)	43 -	29 -	21 -	15 -	22 -	29 -	21 -	
نسبة الكبريت (%) وزنا	1.79	2.85	1.05	2.52	1.97	1.35	1.65	
المردود % حجما								
غاز وبنزين	21	18	28	20	23	20	18	
كيروسين وغاز أويل	35	27	37	33	32	35	34	
متبقي جوي	45	55	35	47	45	45	48	
محتوى الكبريت للمتبقي (350 °C) % وزنا	3.1	4.3	2.2	4.1	3.8	2.4	2.53	

* أخذت هذه اللزوجة عند **(10 °C)**.

تابع **الجدول 12.10**

اسم النفط	زرزيتين	حاسي مسعود	السيدر	بريقا	Statjord	Tia juana	Bachaquero	Rainbow
مصدر الخام / الخصائص	الجزائر	الجزائر	ليبيا	ليبيا	النرويج وبريطانيا	فنزويلا	فنزويلا	كندا
الكثافة d_4^{15}	0.811	0.888	0.841	0.823	0.833	0.865	0.954	0.822
اللزوجة								
عند 20°C (cSt)	6.9*	37		5.6	7.3**			
عند 37,8°C (cSt)			5			11	300	3.8***
نقطة الانسكاب (°C)	12 -	29 -	7+	1 -	4 +	43 -	23 -	2.5 +
نسبة الكبريت (%) وزنا	0.07	2.85	0.37	0.21	0.27	1.1	2.4	0.5
المردود % حجما								
غاز وبنزين	28	18	25	27	32	21	7	40
كيروسين وغاز أويل	40	27	37	34	33	30	20	22
متبقي جوي	32	55	38	39	35	49	73	38
محتوى الكبريت للمتبقي (350°C) % وزنا	0.15	4.3	0.78	0.41	0.51	1.87	3.0	0.8

المصدر: ENSPM Formation-industrie .

* أخذت هذه اللزوجة عند (10 °C).

** أخذت هذه اللزوجة عند (15 °C).

*** أخذت هذه اللزوجة عند (40 °C).

2.10 التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية True Boiling Point Distillation (TBP)

كما سبق ذكره من قبل فإن النفط الخام عبارة عن سائل مزيج معقد من الهيدروكربونات ذات التركيب الكيماوي المختلف. هذه الهيدروكربونات المكونة لهذا النفط تختلف خصائصها عن بعضها البعض كالكثافة، الوزن الجزيئي وغيرها وبشكل خاص درجات غليانها بحيث ترتفع درجة الغليان الهيدروكربون كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب وبالتالي تتغير خصائص هذه الهيدروكربونات. ولمعرفة خصائص هذه الأخيرة بشكل دقيق يتم في المختبر تجزئة الخام عن طريق ما يسمى بعملية التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP.

إذن عملية التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP هذه تعتبر القاعدة الرئيسية التي تبنى عليها عملية التكرير الابتدائي لأي زيت خام، وتسمح بمعرفة مكونات النفط الخام بشكل جيد وتحديد نسب أو مردود القطفات والمشتقات البترولية حسب درجات غليان المركبات التي تكونه. وسنتطرق إلى هذه العملية من حيث أجهزتها الخاصة وطريقة التشغيل في الفصل 13.

هي عملية تقطير تعمل بكفاءة عالية للتجزئة بحيث نحصل في الأخير في الجزء العلوي من البرج أو ما يسمى برأس البرج على مكونات النفط الخام الواحد بعد الأحر بشكل ترتيبي وفق درجات حرارة غليانها. نتيجة هذا التحليل يترجم بمنحنى للتقطير يجمع بين درجات الغليان المسجلة عند رأس البرج والكميات المقطرة.

يتم أولا تقطير النفط الخام إلى قطارات عديدة، كل قطارة لها مدى نطاق الغليان ضيق، أي ذات درجات الغليان الابتدائية (t_I) والنهائية (t_f) قريبى من بعضها البعض مما يسمح باعتبار هذه القطارات المختلفة هيدروكربونات صرفة اعتبارية، حيث نقطة غليانها تساوي المتوسط الحسابي لنقطتي الغليان الابتدائية والنهائية للتقطير $T_m = (T_{ini} + T_{fin})/2$.

تدون درجات الغليان الابتدائية (t_I) والنهائية (t_f) لكل قطارة ثم يحسب نسبة وجود هذه القطارات في البترول وزنا أو حجما وبعدها يرسم على أساسها منحنى درجات الغليان الحقيقية ، أين يتم وضع درجات الحرارة على محور الصادات، والنسبة المئوية للمقطر وزنا أو حجما على محور السينات، وبذلك نحصل على منحنى التقطير لدرجات الغليان الحقيقية لهذا الزيت الخام بحيث من خلاله نستطيع إيجاد درجة الغليان لأي مقطع واسع أو منتج نفطي مقطر في حدود نطاق درجات غليان معينة.

تجدر الإشارة هنا أنه بدءا من نقطة بداية الغليان IP إلى 100 °C يحدد مجال التقطير 5 °C ومن 100 °C إلى غاية 400 °C يكون مجال التقطير 10 °C، أما بعد 400 °C فالمجال يتغير.

وبعد عملية التقطير هذه تجرى على هذه القطفات التحاليل المخبرية الأساسية حسب المواصفات العالمية المذكورة آنفا(أنظر الجدول 11.10) مثل الكثافة، الضغط البخاري، الوزن الجزيئي، نسبة الكبريت الكلي، نسبة الهيدروكربونات البرافينية والأولفينية والنافثينية والآروماتية (PONA) للقطارات الخفيفة. أما بالنسبة للقطارات الثقيلة فأهم التحاليل هي نقطة الأنلين، الكثافة، اللزوجة، محتوى الكبريت ومحتوى الأسفلتين.

ويتم تحليل نتائج الفحوصات السابقة الذكر على شكل منحنيات بيانية لإمكانية استغلالها بشكل عقلاني وميسر في عملية تقويم النفط ومشتقاته.

وفي هذا السياق يمكن حساب بعض الخصائص لقطفات بترولية واسعة بدءا من خصائص قطارات صغيرة عندما تكون هذه الخصائص تتمتع بخاصية الجمع وزنا أو حجما أو مولا . إلى أن هذه الخاصية أو الميزة تنطبق فقط على بعض الخصائص كالكثافة، الضغط البخاري، محتوى الكبريت، محتوى الهيدروكربونات الآروماتية. أما بقية الخصائص كاللزوجة، نقطة الوميض، نقطة الانسياب، العدد الأوكتاني والعدد السيناني فيجب قياسها على القطفة الواسعة نفسها. وفي هذه الحالة إنه من الأفضل عند إجراء عملية التقطير (TBP) الحصول على قطفات شبيهة بالمنتجة في المصافي. وانطلاقا من هذا فإن القطفات المسماة بالقطفات الواسعة والتي تنتجها المصافي في أغلب الأحيان هي كالتالي:

الغازات والمركبات الخفيفة المراديد % وزناً و % حجماً

1- غاز الوقود

ويتركب من الميثان Methane و الإيتان Ethane. ويستعمل عادة كوقود للأفران في المصافي.

2- قطفة البروبان Propane **و البيوتان** Butane

بعد عدة معالجات التنقية من الشوائب تستعمل هذه الغازات كمكونات لغازات البترول المسال (LPG) البروبان التجاري، البيوتان التجاري ثم غاز البترول المسال كوقود للسيارات. للتذكير تستعمل قطفة البيوتان كمركب لوقود البنزين لتصحيح الضغط البخاري.

3- فطفة البنزين

من C_5 إلى C_{10} - C_{11}.

مجال غليان 0 °C إلى 200 °C.

وتسمى أيضا بالنفتا ولها اسخدامات عديدة نظرا لضعف عددها الأوكتاني.

يمكن تقسيم هذه القطفة إلى:

• بنزين خفيف أي C_5 - C_6 مجال غليان 0 °C إلى 80 °C أو 100 °C.

- يستخدم كمكون لوقود السيارات ذي العدد الأوكتاني الضعيف بحيث يمكن إضافة لها مادة لتحسين العدد الأوكتاني مثل ألكيل الرصاص.

- استعمالها كنفتا للبتروكيميا.

- إجراء عملية نزع الإيزوبنتان ليصبح هذا الأخير قاعدة لوقود البنزين.

• بنزين ثقيل أي C_6 – C_{10} /C_{11} مجال غليان 80 °C إلى 100 °C إلى 200 °C.

نظرا لعددها الأوكتاني الضعيف يمكن معالجتها عن طريق التهذيب المحفز Catalytic reforming والحصول على ما يسمى بالبنزين المهذب والذي يعتبر رافدا هائلا لوقود البنزين.

وحدة التهذيب المحفز تعمل أساسا على تحويل الهيدروكربونات البرافينية والنافثينية الموجودة في البنزين الثقيل إلى هيدروكربونات أروماتية ذات العدد الأوكتاني العالي.

4- قطفة الكيروسين

من C_9–C_{10} إلى C_{13} - C_{14}.

مجال غليان من 150 °C – 160 °C إلى 220 °C – 240 °C .

هذه القطفة تستخدم :

- كوقود نفاث JET A1

- للإنارة.

- وكمذيب.

5- قطفات الغازأويل الخفيف

C_{13} – C_{14} إلى C_{20} - C_{25}.

مجال غليان من 150 °C - 240 °C إلى 310 °C - 320 °C.

يستعمل كوقود لمحركات الديزل والتدفئة

6- قطفات الغازأويل الثقيل

C_{20} – C_{25} إلى C_{50} تقريبا.

مجال غليان من 310 °C – 320 °C إلى 400 °C - 410 °C.

يستخدم كوقود لمحركات الديزل الثقيلة أو يمزج مع غازأويل التقطير الفراغي كتغذية لوحدات التكسير بالوسيط المحفز

7- قطفات التقطير الفراغي

مجال غليان 350 °C – 500 °C.

375 °C - 350 °C

400 °C - 350 °C

450 °C - 400 °C

500 °C - 450 °C

تستعمل كتغذية لوحدات التكسير بالوسيط المحفز أو مواد أولية لإنتاج زيوت التزييت.

8- متبقيات التقطير الفراغي

ما يقطر فوق 400°C < T

ما يقطر فوق 450°C < T

ما يقطر فوق 500°C < T

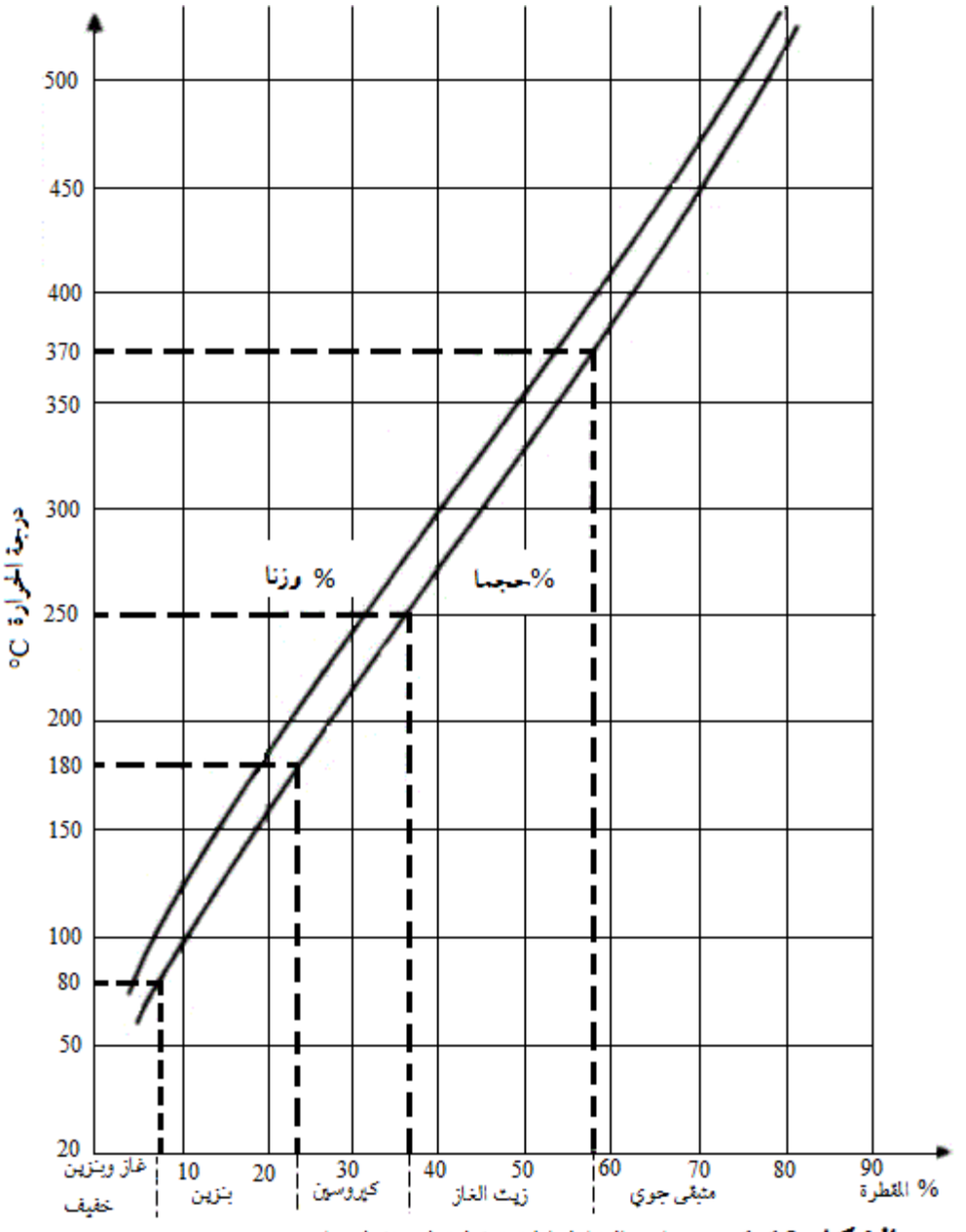
ما يقطر فوق 525°C < T

تستعمل كزيوت التزييت بعد نزع الأسفلت منها وتسمى بالبراستوك.

3.10 المخططات البيانية ونتائج التحاليل

تعتبر منحنيات نتائج الفحوصات السابقة الذكر وبشكل خاص منحنى درجات الغليان الحقيقية TBP من أهم المنحنيات في عملية تكرير النفط، إذ من خلاله نستطيع تحديد مراديد المنتجات النفطية حسب درجات غليانها المعينة وزنا أو حجما كما هو مبين في الشكل 1.10. وهو يعتبر بمثابة الدليل أو البوصلة لرجل المصفى في تعيين المراديد لوحدة التقطير الجوي الحقيقية والذي يسمح له في تحديد الشروط التشغيلية لهذه الوحدة وفق المنتجات المرغوبة.

يتضح من خلال هذه المنحنيات أنه بالإمكان استنباط أية خاصية لأية قطفة بترولية منتقاة، وبالتالي معرفة ما يجب أن يتمتع به هذا المنتج أو ذاك من مواصفات وفق اللوائح الدولية حتى يمكن تسويقه. وانطلاقا من هذا فإن رجل المصفى يستطيع إنشاء وحدة جديدة لمعالجة خاصية ما كإزالة الكبريت من زيت الغاز أو تحديد شروط تشغيلية أخرى لوحدة موجودة للحصول على منتجات يراد تصنيعها وفق مواصفات عالمية جديدة.



الشكل 1.10 منحنيات النقاط الحقيقية لتقطير نفط خام عربي

المصدر: J.P.Wauquier, Pétrole brut, produits pétroliers

الفصل الحادي عشر

إعداد النفط الخام للتكرير

كما سبق ذكره في مواقع عديدة فإن النفط الخام المستخرج من الآبار، بالإضافة إلى الغاز الطليق الموجود فوق طبقة النفط والغاز المذاب في النفط نفسه يرافقه كميات لا بأس بها من الماء والأملاح والشوائب الميكانيكية ذات الأصل غير النفطي، كالرمل والطين. ولا يمكن التعامل مع هذا النفط الخام بمعزل عما يصاحبه من هذه الغازات والشوائب، إذ أن وجودها قد يعقد تشغيل الوحدات الصناعية إلى حد كبير ويخلق مشاكل جد ضارة يصعب حلها في حينها، وقد تكلف ثمنا غاليا لرجال المصافي عند معالجتها.

لذلك يجب على النفط الخام عند وصوله إلى السطح وقبل معالجته في مصافي التكرير أو التصدير أن يخضع لمعالجة مبدئية تجري عموما في مناطق إنتاج النفط نفسها.

هذه المعالجة تشمل أربع مراحل رئيسية :

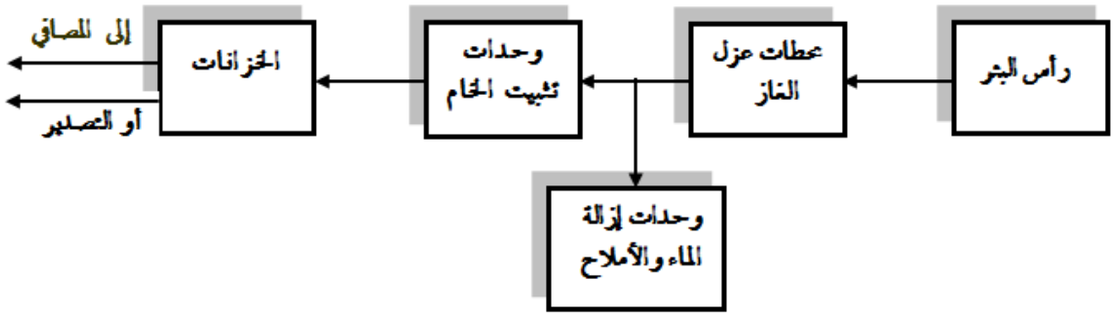
المرحلة الأولى: عملية التحكم والسيطرة على النفط الخام عند رأس البئر؛

المرحلة الثانية: عملية عزل الغازات عن النفط الخام؛

المرحلة الثالثة: : عملية إزالة الماء والأملاح؛

المرحلة الرابعة: عملية تثبيت النفط الخام.

الشكل 1.11 يبين بطريقة بسيطة مراحل إعداد النفط الخام قبل تكريره في المصافي.



الشكل 1.11 مراحل إعداد النفط الخام قبل تكريره في المصافي.

1.11 عملية التحكم والسيطرة على النفط الخام عند رأس البئر (الصورة)

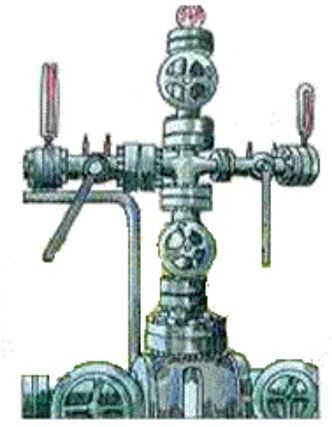
وهي عبارة عن عملية وضع على رأس البئر مجموعة صمامات مجتمعة في كتلة واحدة تستطيع تحمل الضغوط العالية لدى تدفق النفط أو الغاز. توضع هذه الكتلة من الصمامات مباشرة على محور قذف النفط يكون مسبوقا بقذف هائل من ماء وغاز وفق تقنية عالية. بعدها يقوم أحد التقنيين بغلق الصمام الموجود في الأعلى، عندئذ يتوقف النفط عن التدفق إلى الأعلى لتفتح فيما بعد الصمامات الجانبية الموصولة بشبكة أنابيب لتحول النفط المتدفق من البئر إلى صهاريج التخزين. هذه الكتلة من الصمامات يسميها عادة النفطيون بـ « شجرة الميلاد» أو « Christmas tree » وتعني شجرة الصمامات.

تتم عملية التحكم والسيطرة على النفط مباشرة بعد عملية الانتهاء من الحفر حيث تبدأ عملية الإنتاج.

2.11 عملية عزل الغاز عن النفط الخام

كما قلنا سالفا فإن النفط الخام عند استخراجه من البئر يحتوي على نسبة لا بأس بها من ما يسمى بالغاز المصاحب أي الميثان ونظرائه. ويزداد تركيز هذه الهيدروكربونات في النفط كلما كان الضغط في الطبقة النفطية عال. وقد يتبخر الميثان والإيثان والبروبان أثناء تحويل الخام أو نقله من البئر إلى التصدير أو التخزين لتكريره لاحقا آخذا معه البيوتان وبعض الهيدروكربونات السائلة الخفيفة التي تعتبر مركبات ثمينة للبنزين.

كذلك كلما كانت فترة تخزين النفط طويلة كلما كان فقد هذه المركبات أكثر وبالتالي يصبح تركيب القطفات البترولية أقل استقرارا عند وصولها إلى مصافي التكرير. لذلك لمنع حدوث هذه الظواهر والتوقف عن استمرار الفقد تجرى على النفط الخام ما يسمى بعملية عزل الغازات عن النفط الخام Degassing الشكل 2.11.



ومن ناحية أخرى فإنه لا يمكن تخزين النفط ذي الضغط المرتفع في خزانات نظرا للمخاطر الكثيرة التي قد تنجم عن هذا التخزين بالإضافة إلى كلفة هذه الخزانات.

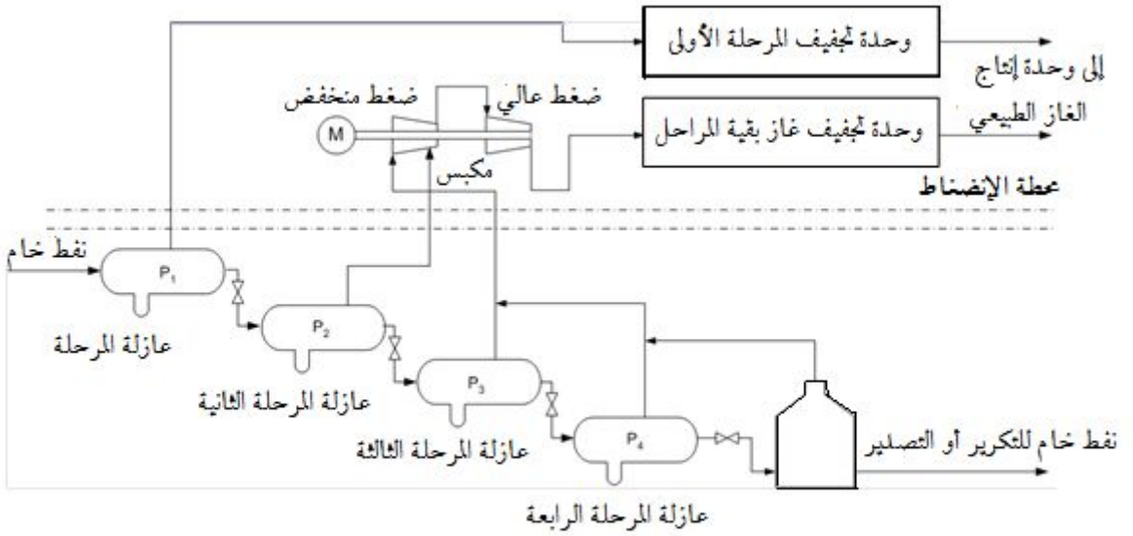
تتلخص العملية في فصل الغاز الحر- الموجود فوق طبقة النفط - والغاز المذاب في النفط مباشرة بعد خروج هذا الأخير من البئر، وذلك عن طريق إمرار النفط عبر أجهزة خاصة تفصل الغاز عن الزيت والماء تسمى عازلات أو فواصل الغاز. وهي عبارة عن أسطوانات عمودية أو أفقية تحتوي على حواجز متعددة لعزل الغاز عن النفط والماء. توجد في منشآت كبيرة تسمى محطات عزل الغاز Degassing station، وذلك بواسطة خفض سرعة حركة مزيج النفط والغاز مع تخفيف الضغط أي التمدد.

تجري عملية عملية عزل الغاز عن النفط الخام عموما على عدة مراحل، يصل عددها إلى أربعة 4 وأحيانا سبعة 7 في حالة وجود ضغط عال في البئر، إذ أن تخفيف الضغط في فاصل واحد قد ينجم عنه نسبة عالية من التبخر وبالتالي سحب القطفات الثقيلة الثمينة. وفي الأخير يصل النفط إلى الخزان المخصص لخزنه حيث يكون الضغط مساويا للضغط الجوي تقريبا.

وفي هذه المرحلة تكون معظم الغازات قد انفصلت فتسحب من أعلى الفواصل بواسطة كابسات ذات عدة مراحل لتوجه إلى أنظمة التجميع ومن ثم إلى مصانع معالجة الغاز.

وتجدر الإشارة هنا أن هذه العملية تسمح بطريقة غير مباشرة إزالة من النفط بعض المواد الآكلة مثل كبريتيد أو (كبريتور) الهيدروجين (H_2S) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) وبعض الأملاح والشوائب.

وتعتبر عملية فصل الغاز على الشكل المذكور غير كافية، إذ تتم بصورة تقريبية فصل كل مكونات النفط الخفيفة من غاز بأنواعه المختلفة الحر والمصاحب و المذاب و أيضا كمية من المياه والشوائب وكذلك يكون قد تم التخلص من أكبر كمية من الغازات الأخرى غير الهيدروكربونية المصاحبة المذكورة آنفا. ويبقي بعد الفصل الأول للغازات كثير من القطفات الخفيفة الثمينة المتطايرة التي قد تتبخر أثناء التخزين في الصهاريج أو عند شحن أو تفريغ البترول والتي قد تسحب معها مواد ثمينة كالبروبان والبيوتان وحتى البنتان، لذلك من الضروري القيام بما يسمى بتثبيت النفط وسندرس لاحقا هذه العملية. أنظر المخطط العام للعمليات الأولية، الشكل 1.11.



الشكل 2.11 مخطط نموذجي لمحطة عزل الغاز وانضغاطه.

3.11 إزالة الماء والأملاح والشوائب العالقة

يصاحب النفط المستخرج من النفط عادة بالإضافة إلى الغاز كمية ليست بالقليلة من الشوائب العالقة غير النفطية على شكل جسيمات صلبة كالرمل والطين، بلورات الأملاح وماء الحفر.

إن وجود الماء والأملاح المذابة في النفط الخام وكذلك الشوائب تعتبر من المواد التي قد تعرقل تشغيل الوحدات الصناعية وقد تحدث ظواهر خطيرة وضارة جدا يصعب حلها وقد تكلف ثمنا باهظا لرجال المصافي أثناء عملية التكرير. ويمكن أن نلخص هذه الظواهر الخطيرة والضارة كالتالي:

• الحت أو تعرية السطوح الداخلية لخطوط الأنابيب؛

• انسداد الأنابيب والمجاري في المبادلات الحرارية والأفران بسبب ترسبات الأملاح والشوائب مما ينجر عنه انخفاض في معامل (coefficient) الانتقال الحراري؛

• تآكل الأجهزة بواسطة تحليل الأملاح بالماء؛

• تسمم الوسائط المحفزة أثناء عمليات التكسير بالحفز؛

• الإسهام في تشكيل المستحلبات الثابتة؛

• خفض جودة المتبقيات البترولية بعد التقطير وزيادة نسبة الرماد فيها؛

• عدم إمكانية الحصول على منتجات مطابقة للمواصفات العالمية؛

• تبخر الماء الموجود في البترول بشدة في أجهزة التسخين ينجم عنه زيادة قوية في حجمه مما يؤدي إلى رفع الضغط في الأجهزة والإخلال بظروف التشغيل مما قد يعرض الوحدة بأكملها إلى خطر الانفجار؛

• أخيرا وليس آخرا عملية إزالة الأملاح غير الجيدة قد تؤدي إلى سحب كمية كبيرة من الهيدروكربونات مع المياه الخارجة من أجهزة الإزالة مما يحدث مشاكل للبيئة يصعب حلها فيما بعد.

• ومن ناحية أخرى عملية نزع الماء والأملاح غير الجيدة تؤدي بالضرورة إلى الحصول على محتوى عالي من الصوديوم في القطفات القليلة حيث تزداد سرعة التكويك في الأفران من ناحية وتتسمم الوسائط المساعدة عند معالجة هذه القطفات من ناحية أخرى.

يعتبر النفط مقبولا للتكرير إذا كانت نسبة المياه فيه لا تتعدى أكثر من 0.3 %، والجسيمات الصلبة محتواها لا يزيد عن1 إلى 1.5 %. وقد لوحظ أنه عندما تكون نسبة الأملاح أكثر من 40 ppm في النفط المعالج، تسارع في الترسبات على مستوى أنابيب المبادلات الحرارية حيث الزيادة في استهلاك المرافق كالماء والكهرباء وغيرها وهذا يعني بداية ظهور تآكل خفيف. لذا يتوجب علي نسبة الأملاح عند مستوى رأس برج التثبيت أن لا تتجاوز 10 ppm.

لهذا من الضروري طرد المياه والأملاح المذابة والشوائب الميكانيكية قبل مرور النفط الخام إلى عمليات التثبيت في وحدة تعتبر أساسية في مقاومة التآكل و هي عملية نزع المياه والأملاح إلكتروستاتيا من النفط الخام، وهو الإجراء الموجود تقريبا في كل وحدات التقطير الجوي.

ومن جهة أخرى فإن الماء المصاحب للنفط الخارج من آبار الإنتاج يحتوي على كمية كبيرة من الأملاح بصورة أساس على شكل كلوريدات مثل كلوريد الصوديوم NaCl، كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$، كلوريد الماغنسيوم $MgCl_2$، وقد تتحلل هذه الكلوريدات بالماء أثناء عملية التقطير معطية بذلك غاز الهيدروكلوريك HCl الذي يتحول بوجود الماء السائل بعد إذابته إلى حمض الهيدروكلوريك المصدر الأساسي للتآكل وبشكل خاص المواد المعدنية. إلا أن هذه الأملاح تختلف في تعاملها مع الماء بشكل انفرادي .

فمثلا كلوريد الصوديوم NaCl لا يتحلل في الماء إلا في درجات عالية من الحرارة بشكل قليل.

كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ فهو يتحلل بنسبة 10 %. أما كلوريد المغنسيوم $MgCl_2$ فهو يتحلل بنسبة كبيرة تصل إلى 90 % مكونا بذلك حمض الهيدروكلوريك الحر ذات فعالية تآكلية قوية حسب المعادلة التالية:

$$MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgOHCl + HCL$$

وكما يحدث التآكل في مناطق ذات حرارة عالية كالأفران والمبخرات وأبراج التجزئة، يحدث أيضا في مناطق حيث تسود درجات الحرارة المنخفضة كالمكثفات والمبردات.

وإذا كان النفط الخام مكبرتا أي به نسبة الكبريت تزيد عن النسبة المقبولة لعملية التكرير، فغاز كبريتور (كبريتيد) الهيدروجين H_2S المتكون أثناء عملية التقطير يدخل في التفاعل مع غاز كلوريد الهيدروجين HCl ليشكلا معا مصدرا قويا لتآكل الأجهزة وخطوط الأنابيب. أما كبريتور الهيدروجين منزوع الماء لا يحدث تآكل لوحده. ولكن بوجود الرطوبة أو عند درجات الحرارة المرتفعة يتفاعل مع الحديد الموجود في أنابيب الأفران والمبادلات الحرارية ومعدات التجزئة، فيتكون كبريتيد الحديد FeS حسب المعادلة التالية (23).

$$Fe + H_2S = FeS + H_2$$

والحقيقة أن كبريتيد الحديد في حد ذاته يشكل غشاء يحمي الحديد ولو جزئيا من التآكل المحتمل. غير أن وجود غاز كلوريد الهيدروجين يسمح لهذا الغشاء FeS الذي يتحلل نتيجة تفاعله مع كلوريد الهيدروجين معطيا كلوريد الحديد $FeCl_2$ وغاز كبريتور الهيدروجين H_2S حسب المعادلة التالية.

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

كلوريد الحديد المتكون يتحلل في محلول مائي بينما كبريتور الهيدروجين المتحرر يدخل من جديد في التفاعل مع الحديد مما يزيد في فعل التآكل. ولمنع خطر التآكل أو على الأقل التقليل منه يحقن ما يسمى بعامل الوقاية من التآكل وهي مادة الأمونيا حيث يتكون كلوريد الأمونيوم NH_4Cl كناتج لتفاعل التعادل. وهذا الأخير قد يسبب أيضا التآكل في المكثفات وأبراج التقطير. لذا من الضروري إزالة الأملاح والماء من النفط الخام أنظر الشكل 8.14 في الفصل 14.

المياه المصاحبة للنفط المتدفق من الآبار توجد على شكل صورتين هما:

1- ماء حر (Free Water) حيث يكون على شكل قطرات أو كميات مختلفة ترافق النفط عند خروجه من البئر.

2- ماء على شكل مستحلب.

بالنسبة للماء الحر والشوائب العالقة مثل الرمل والطين وغيرها فإن فصلها عن النفط الخام يعتبر سهلا نسبيا إذ أن عملية إزالتها تتم في خزانات تعرف بخزانات الترقيد أين يطفو الزيت وتترسب الشوائب والماء في قاع الخزان حيث يمكن إزالتها.

أما بالنسبة للماء على شكل مستحلب فقد تكمن صعوبة فصله لكونه ينتشر على شكل جسيمات صغيرة ويشكل مع الخام بما يسمى بالمستحلب الثابت.

1.3.11 عملية نزع الماء والأملاح من البترول الموجودة على شكل مستحلبات

المستحلب عبارة عن خليط يتكون من سائلين لا يذوبان في بعضهما أو يذوبان جزئيا بحيث يتشتت أحدهما في الآخر على شكل قطرات صغيرة جدا عالقة. والكل يكون مثبتا بعامل الاستحلاب أو مثبت المستحلب.

السائل الذي يشكل هذه القطرات الصغيرة المعلقة يمثل الطور الداخلي ويسمى بالطور المشتت (بفتح التاء)، أما السائل الذي توجد فيه هذه القطرات المعلقة يمثل الطور الخارجي ويسمى بوسط التشتيت.

تعتمد درجة ثبات المستحلبات على طبيعة تعلق أحد السائلين بالآخر أو على أحد الطورين الذي يحوي عامل المستحلب، وعلى طبيعة التركيب الكيميائي لكل من السائلين، بالإضافة إلى لزوجتهما. ومن ناحية أخرى فإن درجة الحرارة تؤثر تأثيرا مباشرا على مدى استقرارية المستحلبات.

أ- المستحلبات البترولية أو الزيتية

هناك نوعان من المستحلبات البترولية: النوع الأول يسمى "الماء في الزيت" Water in Oil Emulsion أي مستحلبات هيدروفوبية Hydrophobic، والنوع الثاني يسمى "الزيت في الماء" Oil in Water Emulsion أي مستحلبات هيدروفيلية Hydrophilic.

المستحلبات "الماء في الزيت" أي المستحلبات الهيدروفوبية Hydrophobic هي أكثر أنواع المستحلبات الموجودة في النفط انتشارا. وهي قطرات صغيرة جدا من الماء تشكل الطور المشتت (بفتح التاء) منتشرة في وسط التشتيت الذي هو الزيت الخام، وكلما قل حجم قطرات الماء كان المستحلب أكثر استقرارا.

أما المستحلبات "الزيت في الماء" فإن قطرات البترول هي الطور المشتت (بفتح التاء) معلقة في وسط مائي.

ثلاثة شروط ضرورية لتشكيل مستحلب ثابت:

- عدم ذوبان السائلين؛
- وجود عامل الاستحلاب الذي بواسطته يستقر المستحلب؛

• طاقة كافية لتشتيت أحد الطورين في الأخر.

أما عامل المستحلب فهو عبارة عن مركبات قد تكون موجودة في النفط الخام أصلا أو قد تضاف أحيانا للنفط لأغراض خاصة. دور هذا العامل يتلخص في كونه يقلل من فعالية التوتر السطحي الموجود على مستوى حدي هذين السائلين، مما يسمح في رفع سطح التماس بين الطورين، بحيث يذوب العامل المستحلب في أحد السائلين مكونا ما يشبه الغشاء. هذا الغشاء يحجب قطرات المادة المشتتة ويمنع اندماجها بل ويشجع على تعلقها. وتعتبر الأسفلتينات وخاصة التي تحتوي على عناصر الكبريت والنيتروجين والأوكسجين والراتنجات والأحماض النافثينية الموجودة في الزيت الخام من أهم عوامل الاستحلاب. وقد تكون هذه المواد مصحوبة بمواد أخرى كالأملاح بالإضافة إلى بعض الشوائب الصلبة التي تجعل المستحلب أكثر ثباتا واتزانا.

كذلك نجد من بين عوامل الاستحلاب البرافينات الذائبة في الزيت وأيضا حبيبات صلبة مقسمة بشكل دقيق والتي تكون مبللة بالبترول أكثر من الماء. مثل كبريتات (سلفات) الحديد، الألومينيوم، الزنك، وكذلك السليكا أي ثاني أكسيد السليكون (رمل الصوان)، الطين، كبريتور الحديد. هذه المواد في الواقع ليس لها نشاط على مستوى السطح، إلا أن تراكمها على سطح التماس بين الزيت والماء يجعل الغشاء أكثر متانة والمستحلب أكثر ثباتا ومن ناحية أخرى، يجب القول أن المستحلب كلما كان أكثر ثباتا واتزانا كلما صعب فصل قطرات الماء عن الزيت أو العكس.

وبالموازاة مع عامل الاستحلاب هناك عوامل أخرى عديدة تعمل على جعل المستحلب أكثر ثباتا وأكثر مقاومة للتحطيم نذكر منها:

• حجم القطرات: وهو أن المستحلب يحتوي على قطرات ذات الأحجام الصغيرة. لذا فإن حجم قطرات الماء يمكن أن يكون من هذه الناحية عاملا لثبات المستحلب.

• عمليات التحريك أو التقليب أو بالأحرى نوع التقليب ودرجة قوته كافية لتحديد حجم قطرات الماء في الزيت أو العكس.

• لزوجة الزيت: للزوجة الزيت دوران، من ناحية فهي تمنع نزوح العامل المستحلب نحو سطح التماس وتحدد في نفس الوقت تكوين القطرات الصغيرة بالتحريك، ومن ناحية أخرى فإن اللزوجة المرتفعة تعتبر عاملا غير ملائم أثناء ترسب قطرات الماء.

• محتوى الماء في المستحلب: عندما تكون نسبة الماء عالية في مستحلب من نوع ماء في الزيت فإن وجود تحريك كبير ضروري لوضع الماء في المستحلب. وبصفة عامة المستحلبات ذات المحتوى العالي من الماء تدعى بالمستحلبات الأقل ثباتا.

• تأثير الشحنات الكهربائية الأستاتية على سطح قطرات الماء والشوائب الصلبة المعلقة يحدث تنافرا متبادلا يمنع تجميع قطرات الماء.

للإشارة يكون المستحلب المتكون من خلط الماء والبترول من نوع "البترول في الماء" إذا كان عامل الاستحلاب يذوب في الماء. أما إذا كان العامل يذوب في الوسط البترولي فيكون المستحلب ذا طابع "ماء في البترول".

إذن يتضح مما سبق أن هذا الغشاء الواقي المتين هو الذي يمنع تجميع هذه القطرات الصغيرة، وبالتالي اندماجها في قطرات كبيرة لتتمكن من السقوط، للترسب حتى يمكن فصلها وإزالتها من النفط الخام. لهذه الأسباب التي ذكرناها يجب إذن كسر هذه الأغشية الواقية حتى يتم فصل الماء والأملاح والحصول على نفط خام بأقل محتوى ممكن من الماء المالح.

ب- آلية إزالة الأملاح والشوائب

بادئ ذي بدء تجدر الإشارة إلا أن آلية إزالة الأملاح والشوائب في النفط الخام تعتمد على الخطوات التالية وبالتتابع وهي:

1- التسخين.
2- الغسل بالماء.
3- الاندماج .
4- الترويق أو الترسيب بفعل الجاذبية.

وكل مرحلة من هذه المراحل المذكورة تؤثر بشكل أو بأخر في إعداد المستحلب للتكسير إلا أن تأثير الجاذبية هو الآلية الأساسية في عملية فصل الماء عن النفط، لذا يجب أن يكون الفرق بين كثافة كل من الماء والزيت بينا جدا حتى تسهل عملية الفصل.

1- التسخين.

للحرارة تأثير مباشر على عملية تحطيم المستحلبات. وبالفعل فإن المعالجة الحرارية للمستحلبات تعجل في فصل الماء عن البترول بحيث في هذه الحالة يزداد ذوبان الغطاء الواقي لعامل الاستحلاب وبعض الهيدروكربونات الصلبة في النفط الخام فتنخفض اللزوجة.

وحسب قانون ستوكس فإن سرعة الترويق Settling Velocity لقطرات الماء في النفط تتناسب عكسيا تبعا للزوجة النفط. فمثلا لو خفضنا لزوجة النفط عشر مرات فإن معدل فصل الماء سيزداد نظريا عشر مرات. وهذا يعني أنه كلما ارتفعت نسبة درجة حرارة النفط قلت لزوجته. لذا فإن استخدام الحرارة العالية سيعزز من معدل الفصل. وتجدر الإشارة هنا أنه مع ارتفاع الحرارة، بالإضافة إلى التأثير المباشر على لزوجة خليط نفط وماء، تزداد أيضا عملية الاندماج (Coalescence).

2- الغسل بالماء

هو طريقة لاستخلاص الأملاح الموجودة في النفط عن طريق انتشار بلورات هذه الأملاح في ماء عذب ذي ملوحة أقل بكثير من ملوحة الماء الموجود في النفط الخام. والغاية من ذلك الحصول على مستحلب رقيق بين خام مملح وماء عذب. تتم عملية الخلط عادة بين ماء الغسيل والمستحلب عن طريق ما يسمى بصمام الخلط يوضع عند مدخل وعاء المعالجة. ومن أجل تحسين عملية انتشار بلورات الملح يحقن أحيانا جزءا من الماء مباشرة في صمام الخلط والجزء الأخر عند طرف التفريغ لمضخة التصريف. وكلما قلت درجة ملوحة الماء في النفط الخام كلما قل حجم الماء المستعمل. وفي حالة النفوط الخام التي تحتوي على بلورات ملحية صلبة، يجب زيادة ماء الغسيل بنسب محددة.

3- الاندماج (Coalescence)

كما سبق ذكره فإن المستحلب هو عبارة عن خليط وثيق لا امتزاجي بين سائلين يتكون من طور مستمر أو مشتت (بكسر التاء) وهو النفط الخام وطور مشتت (بفتح التاء) وهو الماء على شكل قطرات حيث الأبعاد تتغير من 1 إلى 10 µm. وثبات المستحلب يكمن في قوة التجاذب لدى الغشاء الواقي المتكون من مواد تسمى بالعوامل المستحلبة والموجود على السطح البيني (Interface) بين النفط الخام وقطرات المادة المشتتة أي الماء. هذه العوامل هي في العادة هي الاسفلتينات والراتنجات وبعض الحبيبات الصلبة الدقيقة والمعلقة ككبريتات الحديد وكبريتات الزنك وكبريتات الالومينيوم وكربونات الكالسيوم والسيليكا تجعل هذا الغشاء الواقي أكثر متانة والمستحلب أكثر ثباتا يحجب قطرات الماء ويمنع اندماجها.

بالإضافة إلى ذلك وكما سبق ذكره فإنه تحت تأثير شحنات الكهرباء الاستاتية التي تتراكم على سطح قطرات الماء والعوامل المستحلبة يحدث تنافر متبادل يمنع اندماج جسيمات الماء.

لذلك وللحصول على الاندماج بين جسيمات الماء يستعمل المجال الالكتروستاتي ذو الجهد العالي. وعن طريق قوة التجاذب F للقطرات تتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال في الاتجاه المناسب وفق القطبية أولا ثم ثانيا الرج المحدث بالمجال الكهربائي، الأمر الذي يؤدي إلى تصادم القطرات الصغيرة بعضها البعض مما يساعد على اندماجها.

$$F = KE^2r^2\left(\frac{r}{d}\right)^4$$

حيث:

r – شعاع قطرة الماء (m)؛

d – المسافة بين مراكز القطرات؛

E – ممال أو تدرج التوتر الكهربائي؛

K – ثابت.

4– **الترويق أو الترسيب** Settling

وتسمى أيضا عملية التصفيق وتعتبر أخر محطة لإزالة الماء والأملاح قبل فصل الماء عن البترول الخام بحيث تستخدم هذه الأخيرة في كل الطرق المستعملة في الظروف الصناعية.

تخضع عملية الترويق قانون ستكوس Stokes Law التالي :

$$V_d = \frac{2}{9}\left\{\frac{r^2(\rho_1-\rho_2)\,g}{\mu_2}\right\}$$

حيث : V_d – سرعة الترويق (m/s) ،

r – شعاع قطرة الماء (m)؛

ρ_1 – الكتلة الحجمية للطور المشتت بفتح التاء (الماء) (kg/m^3)؛

ρ_2 – الكتلة الحجمية للطور المستمر أو المشتت بكسر التاء (النفط الخام) (kg/m^3)؛

g – تسارع الجاذبية ($9.81m/s^2$)؛

μ_2 – اللزوجة الدينامية للطور المستمر (Pa.s)؛

تجدر الإشارة أن مدة الترويق تكون بين 20 و 30 ثانية.

نستنتج من هذه المعادلة أن إجراء عملية الترويق هذا يكون بطيئا بقدر ما تكون جسيمات الماء (الطور المشتت) صغيرة جدا، بحيث يكون الفرق بين الكثافتين صغيرا هو الآخر، ولزوجة الزيت الخام كبيرة. ومن ناحية أخرى وحسب المعادلة فإن سرعة الترويق لقطرات الماء في الخام تتناسب عكسيا مع لزوجة النفط، لذلك ولتكثيف هذه السرعة يجب التقليل من لزوجة النفط، وذلك عن طريق استخدام التسخين. وفي هذه الحالة يزداد الذوبان للغشاء الحاجز فتنخفض لزوجة الزيت وتتحرك قطرات الماء ويزداد الفرق بين الكثافتين، وبالتالي يسهل الفصل بين الماء والخام.

ج- الطرق الرئيسية لعملية تحطيم المستحلبات

صناعيا تتم عملية تحطيم المستحلبات عن طريق ثلاث طرق رئيسية إما منفردة أو مجتمعة معا وهي الأكثر شيوعا وهي:

1- الطرق الميكانيكية.

2- الطرق الكيماوية.

3- الطرق الكهربائية.

كل واحدة من هذه الطرق المذكورة تمر عبر مراحل أربعة:

- تحطيم الغشاء الواقي لجسيمات المادة المشتتة أي الماء؛
- تجميع هذه الجسيمات لاندماجها في قطرات كبيرة؛
- تعرض هذه القطرات المجتمعة للترويق؛
- وأخيرا فصلها عن الزيت الخام.

إلا أن استخدام إحدى هذه الطرق يتوقف بالدرجة الأولى على طبيعة المستحلب وثانيا على اعتبارات ذات طابع اقتصادي.

1- الطرق الميكانيكية

من بين هذه الطرق نذكر:

أ- الترويق Settling

وتعتمد هذه الطريقة على ترك المستحلبات لمدة طويلة من الزمن دون خلط أو حركة في الخزان وعن طريق الفرق في الكثافة بين الطور المشتت (بفتح التاء) أي الماء والطور الوسط أو المستمر أو المشتت (بكسر التاء) أي الزيت يتم الفصل بينهما، وتعد هذه الطريقة ناجحة بالنسبة للمستحلبات غير المستقرة.

وتستخدم هذه الطريقة عادة في خزانات الترويق بعد خروج النفط من البئر.

ب- تعتمد هذه الطريقة على قانون ستوكس المذكور آنفا بشرط يتم تغيير (g) أي تسارع الجاذبية في المعادلة السابقة بالقوة الطاردة المركزية (F) إذ تساوي :

$$F = \frac{m\ V^2}{R}$$

حيث

$$V = \frac{2\ \pi\ R\ n}{60}$$

وبعد التغيير يصبح F كالتالي :

$$F = \left(\frac{2\pi Rn}{60}\right)^2\ \frac{m}{R}$$

أو

$$F = \left(\frac{2\pi}{60}\right)^2 mn^2 \frac{R^2}{R}$$

وإذا سمينا المجموعة $\left(\frac{2\pi}{60}\right)^2$ بـ k ، فإن المعادلة السابقة و بعد الاختصار تصبح كالتالي: $F = k\ m\ R\ n^2$.

حيث :

V- السرعة الخطية للجسم (m/s)؛

m- كتلة الجسم في الدورة (kg)؛

R- شعاع الدائرة في الدورة (m)؛

n- في (دورة في الدقيقة) أي (R.P.M. revolution per minute).

ينجم عن هذه المعادلة أن قوة الطرد المركزي هو تناسب تربيعي لسرعة الدوران (n)، ومن ثم فإن هذه القوة المركزية تعتمد أساسا على شعاع الدائرة (R). لذلك يعتبر كل من (R و n) قاعدتان أساسيتان لعملية الطرد المركزي.

ويضاف إلى المستحلب عادة 5 إلى % 10 من الماء ثم يسخن الخليط إلى درجة حرارة لا تتعدى 80 °C فيخلط الكل ثم يوجه إلى عملية الطرد المركزي للفصل.

وتعد هذه الطريقة من العمليات المحدودة في الاستخدام، والسبب في ذلك يرجع إلى ضعف الجريان في جهاز الطرد المركزي، والتكلفة الباهضة التي يسبب فيها استغلال هذه الطريقة، ومع هذا كله فإن هذه الطريقة تسمح بالوصول إلى نزع الماء والأملاح نزعا كاملا تقريبا حوالي 99.7% .

ج- الترشيح Filtering

تخضع هذه الطريقة لفصل الماء الموجود في الزيت الخام لما يعرف بظاهرة التبليل أو الترطيب الانتقائي، بمعنى آخر، أن النفط عند إمراره على مقاطع من أخشاب غير راتنجية، عادة من الصفصاف، في صهاريج فصل الماء، تلتصق الجسيمات الصغيرة من الماء على الحوافي الماضية لهذه المقاطع، فتتجمع هذه الجسيمات لتكون قطرات كبيرة من الماء لتسقط بعد ذلك بسهولة في قاع الصهريج عن طريق الجاذبية.

لقد أعطت هذه العملية مردودا كبيرا نسبيا، ولازالت مستخدمة لحد الآن، إلا أن العائق الكبير لهذه الطريقة، يوجد في الانسداد السريع للمساحة المرشحة بالشوائب، لذلك تبديل المقاطع داخل الخزان ضروري كلما دعت الحاجة لذلك.

وتستعمل حاليا مواد أخرى كالقطن والنسيج البلاستيكي كمواد معوضة لأخشاب الصفصاف.

2- الطرق الكيميائية

تعتمد هذه الطرق على استخدام مواد كيماوية يطلق عليها كاسرات المستحلب التي تتدخل بين طبقة الماء والزيت لتحطيم الغشاء الرقيق المحيط بالسطح الخارجي لقطرة الماء في المستحلب. وتعتبر هذه الطريقة مماثلة تماما لطريقة تشكيل المستحلب إلا أن تأثيرها يكون على سطح التماس بين السائل والشوائب سواء كان السائل ماءا أو زيتا.

وأثناء العملية يستبدل السطح وتتحرر قطرات الماء لتندمج في بعضها وتكون ما يشبه العناقيد. وتتم هذه العملية عادة باستخدام التسخين لتقليل لزوجة النفط والتعجيل في عملية كسر الاستحلاب فيسهل تحرك القطرات فتقل استقراريتها وثباتها ومن ثم يزداد حجمها فتضغط على السطح الخارجي لقطرة المستحلب فتحطمه، لتتمكن في الأخير الخروج من الغشاء الحاجز الذي يغلف المستحلب.

تدخل مانعات الاستحلاب يمكن أن يكون في مواقع مختلفة:

• في الأنبوب المؤدي إلى الوحدة الخاصة بتحطيم الاستحلاب مثلا في خزان إزالة الأملاح والماء،
• حقنها في خزانات الترويق بعد خروج النفط من البئر،
• أو ضخها مباشرة في آبار البترول.

الغرض من هذه الطريقة الأخيرة هو معالجة المستحلب المتكون جديدا، بحيث لا يسمح له بالعيش مدة زمنية طويلة، وبالتالي منعه من الاستقرار الطويل أثناء التخزين. ويعتمد اختيار المادة المانعة للاستحلاب على طبيعة النفط، كمية وتركيبة الطور المائي، درجة الحرارة وسرعة الترويق.

كاسرات الاستحلاب عبارة عن خليط متكون من مركبات عديدة تسمى بالمواد المنشطة سطحيا Surfactant agents .

ولكل حالة يوجد أكثر من امتزاج لهذه المواد. وقد تكون هذه المواد ذات طبيعة سالب الأيونية أي مواد أنيونية Anionic أو مواد ذات طبيعة موجب الأيونية أي مواد كاتيونية Cationic. وقد تكون ذات طبيعة غير أيونية، لذا من الضروري قبل استعمال هذه المواد، إجراء بعض الفحوصات المخبرية على الخليط المستحلب للتعرف على طبيعته الأيونية.

وتعتبر أفضل مانعات الاستحلاب تلك المواد التي يسهل الحصول عليها وذات فعالية كافية، وبتكاليف قليلة، والتي لا تتسبب في تآكل المعدات والأجهزة، ولا تغير خصائص النفط الخام.

لقد وجدت الطرق الكيميائية رواجا واسعا لكونها تتميز بالبساطة والليونة. عيوب هذه الطريقة يتمثل في استهلاك كبير للمواد الكاسرة للاستحلاب، إتلاف بعض قطفات البنزين الخفيفة، ضرورة استخدام عدد كبير من الخزانات، وأخيرا تلوث المياه الصناعية.

3- الطرق الكهربائية

تعتبر الطرق الكهربائية قديمة في حد ذاتها، إذ يرجع استعمال التيار الكهربائي المتردد إلى بداية القرن العشرين، ويرجع سبب هذا الاستخدام الواسع لهذه الطريقة، لعدم بلوغ النتائج المرجوة من الطرق السابقة الذكر.

فقد يصاحب النفط الخام عند إنتاجه من الآبار أملاح غير التي ذكرت سابقا، وهي أملاح غير عضوية كأملاح البيروم، اليود، النحاس، المنغنيز، الفضة، القصدير، الفناديوم، الحديد، ... إلخ، بحيث لا يمكن فصل هذه المياه والأملاح بالطرق الميكانيكية أو الكيماوية.

وتعتمد هذه الطريقة الشكل 3.11 على استخدام مجال كهربائي متردد ذي جهد عال على قطرات المستحلب المشحون، فيتأثر هذا الأخير وينكسر، فتتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال، وتتجه إلى الالكترودات ويتغير اتجاه حركة القطرات مع تردد المجال بحيث أن القطرات ذات الشحنات الموجبة تتجاذبقرب الإلكترود (القطب) السالب لتنمو، والقطرات ذات الشحنات السالبة تتكدس قرب الإلكترود (القطب) الموجب، الأمر الذي يؤدي إلى تصادم القطرات بعضها ببعض، فتندمج مع بعضها، ومن ثم يزداد حجمها، فيسهل سقوطها، ثم فصلها. أما القطرات غير المشحونة فبدخولها المجال الكهربائي تتحول إلى جزيئات ثنائي القطب، وعندما تكون قوة المجال الكهربائي كافية ينكسر الغشاء الوقائي ليسمح للقطرات بالاندماج والاتحاد ومن ثم سقوطها وفصلها. ولزيادة سرعة الإجراء يضاف للمستحلب قبل إجراء العملية، قليل من المحلول القلوي الكاوي أي هيدروكسيد الصوديوم NaOH لتعادل الأحماض العضوية، أي

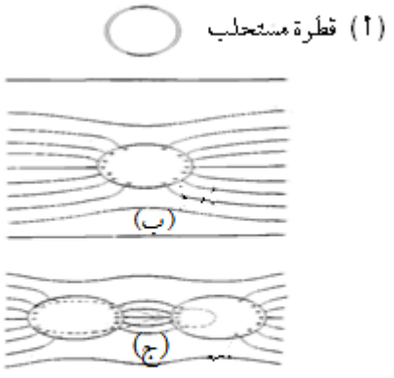
إبطال مفعولها، ورفع الموصلية الكهربائية للماء.

ومع أن هذه الطريقة هامة في حد ذاتها إلا أن لها عيوب أهمها:

1- انخفاض إنتاجيتها وخاصة إذا كان المستحلب يحتوي على كمية كبيرة من الماء؛

2- في حالة تغيير نسبة الماء في المستحلب يتأثر نظام التشغيل ويصعب المحافظة عليه.

عملية إزالة الماء والأملاح عن طريق أوعية أو صهاريج إلكتروستاية يمكن أن تتم على مرحلة واحدة أو أكثر (مرحلتين أو ثلاث) باستخدام أكثر من صهريج إلكتروستاتي واحد يوضعون بالتتابع حسب محتوى الأملاح الموجودة أصلا في الخام و نسبة الأملاح المسموح بوجودها في النفط الخام المعالج.



الشكل 3.11 رسم تخطيطي يبين دور التيار الكهربائي في تجميع قطرات المستحلب.

وفي هذه الحالة فالعملية، بالإضافة إلى ما سبق ذكره تمتاز بفائدتين اثنتين هما:

1- أن هذه الصهاريج أو الأوعية تحتاج إلى وقت مهم للصيانة، نظافة وتنقية دورية نظرا للترسبات التي تنزل إلى قاع الوعاء. لذا فإن العملية تتم على مرحلتين أو أكثر إذ تسمح بالعمل في وعاء أولي بينما يكون الوعاء الثانوي أو الثالث تحت عملية الصيانة.

2- أن كمية الماء المضافة للغسيل، في حالة العملية متعددة المراحل ، يمكن أن تنقص بالنسبة للعملية ذات المرحلة الواحدة.

هذا وقد تكون عملية إزالة الماء والأملاح في وعاء واحد به عدة مستويات.

وكل مستوى يتميز بإلكترودات مسطحة ونفاذية.

2.3.11 عملية إزالة الماء والأملاح بواسطة الطرق الثلاثة مجتمعة

تعتمد هذه العملية على استخدام الطرق الثلاثة المذكورة آنفا مجتمعة في وحدة مركزية، بحيث تطبق حاليا بشكل واسع في الحقول النفطية مثلما في مصافي التكرير لنزع الماء والأملاح من النفط الخام. الشكل 4.11 يشرح بوضوح عملية إزالة الماء والأملاح باستخدام الطرق الثلاثة السالفة الذكر.

يضخ النفط الخام المستحلب المنزوع منه الغاز من فواصل الغاز إلى المبادلات الحرارية، حيث يسخن مسبقا إلى الدرجة الحرارية المطلوبة لتقليل اللزوجة، ليتجه بعدئذ إلى صمام الخلط. تدفع المادة الكاسرة للاستحلاب إلى خط سحب النفط عن طريق مضخة تنسيب (أي مضخة مزج نسبي)، يضاف ماء صافي قبل أو بعد المبادل الحراري، ثم يمرر المزيج المكون من النفط الخام، المستحلب، الماء الصافي، والمادة الكاسرة للاستحلاب خلال صمام الخلط، لتوفير التلامس التام بين البترول المستحلب والمادة الكاسرة للاستحلاب ليدخل بعد ذلك في وعاء نزع الأملاح، حيث يمرر فيه مجال كهربائي ذي جهد عال.

الشكل 5.11 يبين منظر قطاعي لوعاء إزالة الماء والأملاح يوضح بداخله العلاقة بين المستحلب ماء - خام والمجال الكهربائي العام والذي يشتمل على مجالين اثنين وهما:

أ- مجال بفولتية ضعيفة حوالي 200 V/cm يسمى"مجال أولي" يعمل بين السطح البيني الضاغط على النفط الخام وقطرات الماء والإلكترود الأول.

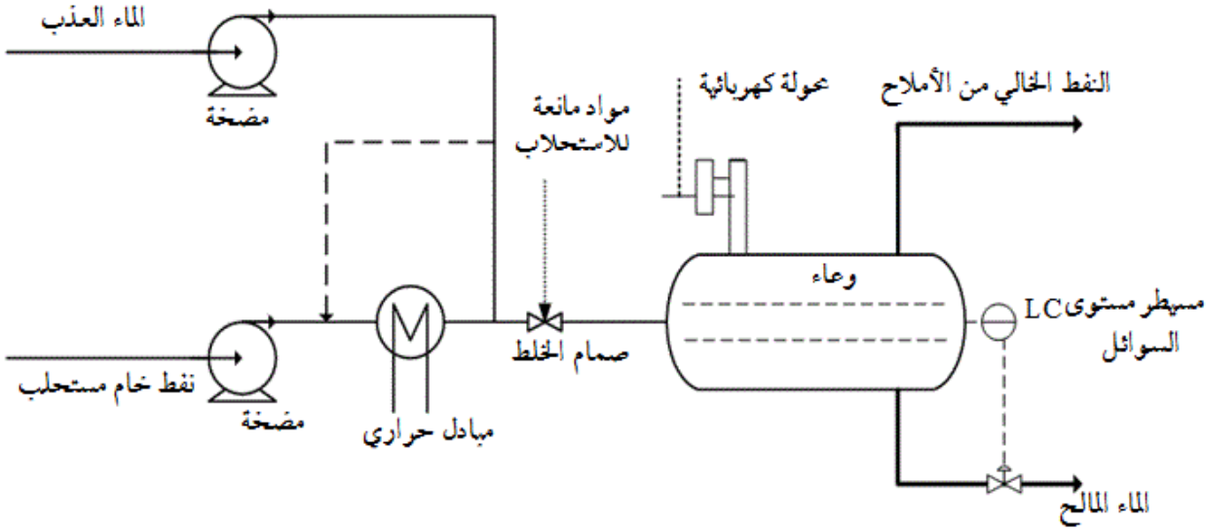
ب- مجال كهربائي أخر حيث شدة تياره عالية جدا تقدر بحوالي 1000 V/cm يدعى "مجال ثانوي" يعمل بين الالكترود الأول و الإلكترود الثاني.

في هذا الوعاء، يمر المزيج عبر قنوات التوزيع ليدخل في فولتية عالية أين يلتقي بالإلكترودات، حيث يتم تحطيم المستحلب. ونتيجة لذلك تتحرك قطرات الماء المشحونة فتتصادم مع بعضها بالإلكترودات، ثم تندمج مع بعضها لتشكل قطرات أكبر حجما مما يسهل ترويقها في أسفل الوعاء. وفي هذا الأخير يتجمع كل من الماء والأملاح المذابة والشوائب المتبقية لتسحب بشكل متواصل و أوتوماتي في خزان خاص. أما النفط الخام النقي الخالي من الماء والأملاح وغيرها فإنه يتدفق عبر أنبوب يقع أعلى الوعاء ليتوجه إلى وحدات التثبيت.

وقد تتم العملية المذكورة أعلاه في مرحلة واحدة أو أكثر (مرحلتين أو ثلاثة) .ويتوقف ذلك على نسبة الأملاح الموجودة أصلا في النفط الخام مما سبق ذكره آنفا.

وبهذه الطريقة، تصل درجة عملية نزع الماء إلى حوالي % 98- 99 ، أما النسبة الخاصة بإزالة الأملاح فقد تصل إلى % 97 .

يعتبر النفط الخام صالحا للاستعمال في وحدات التكرير، إذا كان لا يحتوي على نسبة أكثر من 0.1 - % 0.5 من الماء.



الشكل 4.11 مخطط عملية إزالة الماء والأملاح باستخدام الطرق الثلاثة.

3.3.11 بارامترات ضبط عملية إزالة الماء والأملاح

تخضع عملية إزالة الماء والأملاح إلى ضبط ومراقبة بعض برامترات وعاء المعالجة التي تؤثر بشكل أو بأخر على عمل وكفاءة ونجاعة عملية إزالة الماء والأملاح.

تجدر الإشارة هنا أن ضغط التشغيل المعمول به هو في حدود 10 إلى 12 bar وهو الضغط الضروري للعمل في الطور السائل.

يمكن أن نحصر عدد العوامل التي يتوقف عليها شغل وعاء المعالجة إلى سبعة وهي (79):

1- مستوى السطح البيني Interface level بين الماء والخام؛

2- درجة حرارة التسخين؛

3- معدل ماء الغسيل المضاف؛

4- نقطة أو مكان حقن ماء الغسيل؛

5- طبيعة ماء الغسيل؛

6- فقد الضغط عند صمام الخلط؛

7- طبيعة ومعدل كاسر المستحلب.

1- مستوى السطح البيني بين الماء والخام

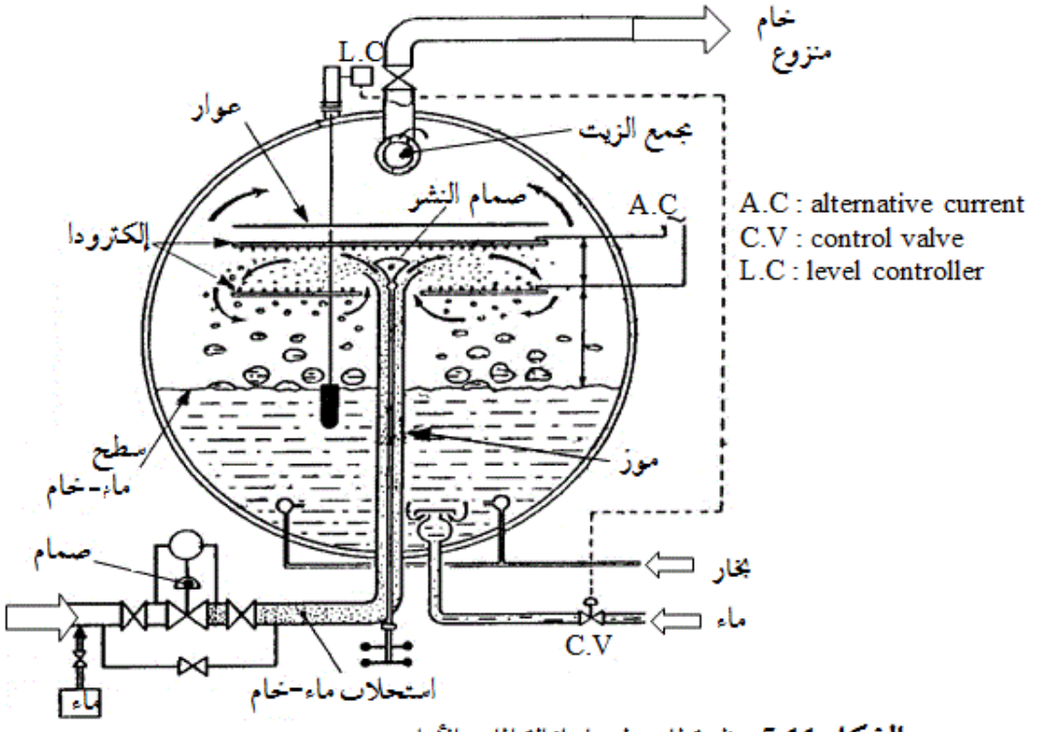
عادة صانعو أجهزة فصل الماء عن الخام يحددون مستوى الماء المروق، الذي يشكل مع الألكترود في المجال الأولي ذي الجهد الكهربائي Potentiel "0". لذا كل تغيير يحدث في هذا المستوى سيؤدي حتما إلى تغيير في المجال الكهربائي الأولي الذي يخضع للقانون التالي:

$$E_1 = \frac{E_0}{h}$$ حيث:

E_1 - المجال الأولي للتوتر الكهربائي؛

E_0 - التوتر بين الألكبرودات؛

h - المسافة بين السطح البيني والألكترود الأقل.



الشكل 5.11 منظر قطاعي لوعاء إزالة الماء والأملاح.

المصدر: ENSPM FI.

فإذا كان مستوى الماء في خزان المعالجة مرتفعا جدا، فإن المجال الكهربائي يكبر، ومن ثم مدة الترويق تنقص وعندئذ يسحب الماء مع النفط الخام المنزوع منه الأملاح والماء وبذلك يحصل اضطراب في عملية الاندماج ومن ثم يصعب الفصل، وهذا يؤثر سلبا على عملية التقطير.

2- درجة حرارة التسخين

تتوقف درجة حرارة التسخين لعملية إزالة الماء على كثافة الخام وعلى لزوجته. وكما قلنا سابقا فإن سرعة الترويق تتناسب عكسيا مع لزوجة النفط الخام وتتبع الصيغة التالية (79):

$$\frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\mu_2}$$

حيث:

ρ_1 – الكثافة الحجمية للماء؛

ρ_2 – الكثافة الحجمية للنفط الخام؛

μ_2 – لزوجة النفط الخام وهي دالة تتبع درجةالحرارة.

لذا فإن درجة حرارة تسخين النفوط الخام وإن اختلفت فهي تمثل نفس القيمة للمعيار المذكور الذي يبقى ثابتا حسب الصيغة المذكورة سابقا.

$$\frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\mu_2} = \text{const}$$

الجدول 1.11 يبين تغيير درجات حرارة عملية إزالة الماء عند الترويق الثابت (79).

الجدول 1.11 العلاقة بين درجة حرارة إزالة الأملاح والكثافة

النفط الخام	أصل الخام	الكثافة (°API)	درجة الحرارة إزالة الأملاح (°C)
حاسي مسعود	الجزائر	45	(50)
قطر	قطر	41.3	70-80
موربان		39.5	70-80
أم شايف		37	100
كركوك	العراق	36	120
بوني	نيجيريا	32	120
إيراني خفيف	إيران	33.7	140-150
الزبير	العراق	34.5	140-150
عربي خفيف	السعودية	34.4	140-150
عمان	عمان	33.5	140-150
فوركادوس		30.8	140-150

المصدر : Procédés de séparation Wauquier, J.P.

يظهر من خلال الجدول أنه بالإمكان نظريا إزالة الأملاح لنفط جزائري عند حدود 50 °C، بينما نفط العربي الخفيف تحتاج إلى درجات حرارة أكثر في حدود 150 °C - 140.

3- معدل ماء الغسيل المضاف

قوى التجاذب أو قوة الاندماج الكهربائي بين القطرات تتأثر مباشرة بكمية الماء المحقون. وهذا يعني أن نسبة الماء المضاف تؤثر على سرعة الاندماج (V_c). وفي الوقت نفسه، سرعة الاندماج تتوقف على درجة الحرارة عن طريق اللزوجة (μ) كما سبق ذكره أنفا. وبعبارة أوضح ومن أجل الحصول على نتائج حسنة فإن نسبة الماء المضاف تتوقف على طبيعة الخام للمعالجة ودرجة الحرارة المستخدمة كما نراه موضحا في الجدول 2.11 (79).

إذن أي نقص في درجة الحرارة يمكن أن يعوض بزيادة في ماء الغسيل وذلك من أجل المحافظة على سرعة الاندماج اللازمة.

غير أن هذه الزيادة إذا كانت أكثر من النسبة المحددة لها فقد تحدث مشاكل في وعاء المعالجة منها علو في مستوى الماء أو سحب الماء مع النفط المعالج أو تشكيل رغوة تضطرب كل العملية.

الجدول 2.11 نسبة ماء الغسيل المضاف وفق درجة حرارة عملية نزع الماء والأملاح

النفط الخام	الكثافة (API°)	المعدل الأدنى لماء الغسيل (% حجما نفط خام)			
		110°C	120°C	140°C	150°C
كركوك	36	3-4	3-4	-	
الزبير	34.5	5-6	4-5	4	
عمان	33.5	6-7	5-6	5	
المرقان	31.8	6-7	6-7	5	
كويت	31.2	7-8	7	6	
فوكادوس	30.8	4-5	4-5	3-4	
صفانية	28.3	10 ≤	10 ≤	8-10	7-8
بوني وسط	24.8	10 <	10 <	8-10	7-8

4 - نقطة أو مكان حقن ماء الغسيل

يتم حقن ماء الغسيل عادة عند طرف التفريغ لمضخة التصريف وقبل المبادلات الحرارية والموضوعة قبل وعاء النزع كما موضح في الشكل 4.11. هذه الطريقة تصبح حتمية إذا كانت عملية النزع تجري عند درجات الحرارة العالية، والماء المستعمل غير عذب، وهذا لمنع حدوث ترسبات هامة في المبادلات الحرارية المستعملة للتسخين الأولي للنفط قبل دخوله إلى وعاء النزع. هذا وقد يتم أحيانا حقن الماء عند جهة سحب النفط من المضخة.

كذلك يمكن حقن جزء من ماء الغسيل عند جهة التفريغ للنفط من المضخة، والجزء الأخر عند صمام الخلط. ويبين الجدول 3.11 باختصار الظروف الاعتيادية لعملية نزع الماء والأملاح حسب كثافة API° للنفط الخام.

الجدول 3.11 الظروف الاعتيادية لعملية نزع الماء والأملاح حسب كثافة API° للنفط الخام

كثافة الخام (API°)	درجة حرارة عملية النزع (°C)	الحد الأدنى للماء (حجما%)
40 <	110	2-4
30-40	110	4-8
30-40	120	4-7
30 <	140	8-10
30 <	130	10 ≥

5- طبيعة ماء الغسيل

يستعمل لإزالة الأملاح مياه التكثيف المستخدمة في التقطير الجوي والفراغي والإجراءات الأخرى كإجراء التكسير بالوسيط. هذه المياه تخضع مبدئيا إلى عملية استئصال عن طريق بخار الماء لنزع NH_3 و H_2S.

كذلك يستخدم لهذا الغرض المياه العذبة كمياه إضافية لتكملة الحقن. غير أن هذه المياه جد مؤكسجة، ولذا من الأفضل استعمالها بعد الخليط مع مياه الإجراءات. وهذا مما يسمح بإزالة الأكسيجن عن التفاعل مع الكبريتات الموجودة في المياه الآتية من الإجراءات.

6- ضغط التشغيل وفقد الضغط عند صمام الخلط

الضغط في الحقيقة ليس له تأثير مباشر على ملوحة النفط الخام غير أنه يؤثر على سير عمل وعاء فصل الماء والأملاح عن الخام. لذا يجب المحافظة على ضغط كاف لمنع حدوث تبخر النفط.

في حالة سقوط الضغط فإن أبخرة الهيدروكربونات تكون مشبعة بالماء وعندئذ تكون موصلة للكهرباء أكثر من الخام. وهذا يسبب استهلاك مفرط للقدرة الكهربائية.

فقد الضغط ΔP على مستوى صمام الخلط هو في الواقع يقيس درجة الخلط بين النفط الخام وماء الغسيل. فهو يسمح للماء بالوصول إلى بلورات الملح لذوبانها مسببا خليط قويا بين الماء والنفط الخام. غير أنه يلاحظ أنه بزيادة الفقد التفاضلي عند قيمة ثابتة فإن الملوحة وهو ما يسبب في تكوين مستحلبات ثابتة يصعب تكسيرها. نظريا غسل النفط الخام يكون جيدا بمقدار ما يكون تشتت الماء دقيقا أكثر، وفي هذه الحالة فقد الضغط على مستوى صمام الخلط يكون عاليا جدا. لذا يجب إيجاد توافق بين كل من فقد الضغط، درجة الحرارة ونسبة الماء الغسيل.

قيمة هذا الفقد تختلف من خام لأخر، وتعتمد على نوعية الخام خفيف أو ثقيل. وهي تحدد بالتجربة لكل نفط وتكون من 1.5 bar للنفوط الخام الخفيف وأقل من 0.5 bar للنفوط الخام الثقيل.

7- طبيعة وكمية كاسر المستحلب

المواد المنشطة سطحيا (Surfactants Agents) هي مركبات كيميائية تضاف إلى عملية نزع الماء والأملاح، جزيئاتها تشتمل على اثنين أو ثلاث مجموعات وهي كوبوليميرات أوكسيد الأيتيلين (ethylene oxide) و أوكسيد البروبيلين (Propylene oxide) أحيانا مكدسة بالرانتيجات فينول – فورمول أو مجموعة ثنائي الحمض العضوية.

النسب المعمول بها قد تصل إلى 3 ppm وأحيانا إلى 10 ppm إلى نسبة إلى البترول الخام. تطبق النسب العالية جدا على النفوط الخام الأكثر لزوجة أو الأكثر أسفتيلية.

تضاف هذه المواد إما قبل ضخ النفط عن طريق مضخة التصريف أو في ماء الغسيل. والأكثر شيوعا هو حقنها مباشرة عند صمام الخلط.

4.3.11 إزالة الماء والأملاح من النفوط الثقيلة

إلى جانب النفوط الخام الخفيفة والمتوسطة يوجد ما يسمى بالنفوط الثقيلة وهي نفوط تتميز بخصائص معينة الجدول

4.11 (79) والتي عند معالجتها أثناء عملية التكرير تثير مشاكل خطيرة. لذا فإن عملية إزالة الماء والأملاح منها تتطلب ظروف تشغيلية خاصة.

• لزوجتها العالية جدا، تجعل استخدام الحرارة متواصلا أثناء كل فترة المعالجة، وهذا ما يزيد في التكلفة.

• محتواها العالي من الأسفلتين يتسبب في إتلاف عملية الإزالة لذا ينصح بأن العملية تتم على مرحلتين أو أكثر ودرجات الحرارة لا تقل عن 130-150 °C.

• كثير من الأحيان وللضرورة يضاف إلى الزيت الثقيل بنزين أو غازأويل بنسب عالية نوعا ما قد تصل في بعض الحالات إلى 30 % لصهرها بالرغم من الاستخدام المتواصل للحرارة.

• تضاف كاسرات المستحلب في الزيت نفسها بجرعات مختلفة قد تصل إلى 100 ppm.

•وأخيرا المدة الزمنية المخصصة لعملية إزالة الماء والأملاح تكون بين ساعة إلى ساعة ونصف.

الجدول 4.11 بعض الخصائص الفيزيائية الكيميائية المتميزة لبعض النفوط الثقيلة في العالم (79)

النفط الخام	الكثافة °API	اللزوجة (mm^2/s)		S %	V ppm	N_i ppm	اسفلتين %	زيت الغاز	*قطارة	متبقي
		50°C	20°C					(%وزنا)		
بوسكان (فنزويلا)	10. 1	5 600	250 000	5.5	1 200	150	15	14	18	68
جوبو (فنزويلا)	9.2	34 000	-	4.1	405	94	-	12	28	60
باتفلور الشمالية (كندا)	10	15 000	-	4.05	151	72	-	14.4	85.6	
لاغونيلاس (فنزويلا)	16.8	200	1 100	2.2	270	35	4-10	22.5	77.5	
قياره (العراق)	16.4	150	500	7.3	115	40	-	15	40	45

*المقصود هنا هو قطفات نقاط غليانها أقل أو تساوي قطفة زيت الغاز.

5.3.11 نسبة أداء عملية إزالة الأملاح والشوائب العالقة

تعتبر نسبة أداء عملية إزالة الأملاح والشوائب العالقة مقبولة في حدود 85 إلى 95 % وذلك عن طريق قياس نسب إزالة الأملاح وهي كالتالي:

• محتوى الماء في الخام المنزوع منه الأملاح عموما أقل من 0.2 % حجما بالنسبة للخام العادي أما بالنسبة للخام الثقيل يمكن أن تصل هذه النسبة إلى 0.4- 0.5 % حجما.

• محتوى المواد الهيدروكربونية في المياه الخارجة من خزان الفصل لا يتعدى عادة 200 ppm.

تجدر الإشارة هنا أنه لمنع حدوث ظاهرة التآكل يحقن عادة في النفط الخام المزيل منه الأملاح عند رأس برج التقطير الصودا (كربونات الصوديوم). هذه الأخيرة تمنع التحلل بالماء (Hydrolyse) أملاح كلوريد الكالسيوم والمغنيزيوم على شكل كلوريد الهيدروجين (HCl) الذي كما هو معروف المركب الشديد التآكل عندما يذوب في الماء المكثف عند رأس البرج. لذا تعمل الصودا على تعديل أي تحويل هذه الأملاح إلى NaCl.

كذلك يجب الإشارة في هذا الصدد أن مراقبة آداء وكفاءة عملية إزالة الأملاح تتم عن طريق خمسة أنواع من القياسات (79) وهي :

- قياس محتوى الأملاح في النفط الخام قبل إزالها وبعد إزالتها؛
- قياس الصوديوم في المتبقي الجوي؛
- قياس الكلوربدات عند رأس برج التقطير الجوي؛
- قياس محتوى الماء في الخام المنزوع منه الأملاح؛
- قياس المواد الهيدروكربونية في المياه الصادرة من مزيل الأملاح.

4.11 عملية تثبيت أو تركيز النفط الخام

كما سبق ذكره سابقا يتم فصل الغاز عن البترول في حقول البترول في أجهزة خاصة تسمى مصائد أو عازلات في محطات تسمى بمحطات عزل الغاز Degassing station. غير أن هذه العملية لا تكفي إذ يبقى بعد الفصل كثير من القطفات الخفيفة والثمينة التي قد تتبخر أثناء التخزين أو عند صب البترول في الصهاريج.

لذلك تتم عملية أخرى لفصل الغاز أعقد من الأولى وفي نفس مناطق إنتاج الزيت الخام تسمى بعملية تثبيت النفط. وتأتي مباشرة بعد عملية إزالة الماء والأملاح وتنقية النفط الخام من الشوائب. وتعتبر المرحلة الأخيرة التي تجرى في مواقع إنتاج النفط حيث يوجه النفط المثبت إما إلى مصانع التكرير أو للتصدير.

وبصفة عامة تتم عملية تثبيت أو تركيز النفط الخام في وحدات التثبيت النفط الخام للأسباب التالية:

أ- فصل القطفات الخفيفة المذابة في النفط التي لم يكمل عزلها في المرحلة الأولى كالميثان والإيثان وجزء من البروبان، لاستعمالها كوقود في الصناعة أو بعثها إلى وحدات معالجة الغاز.

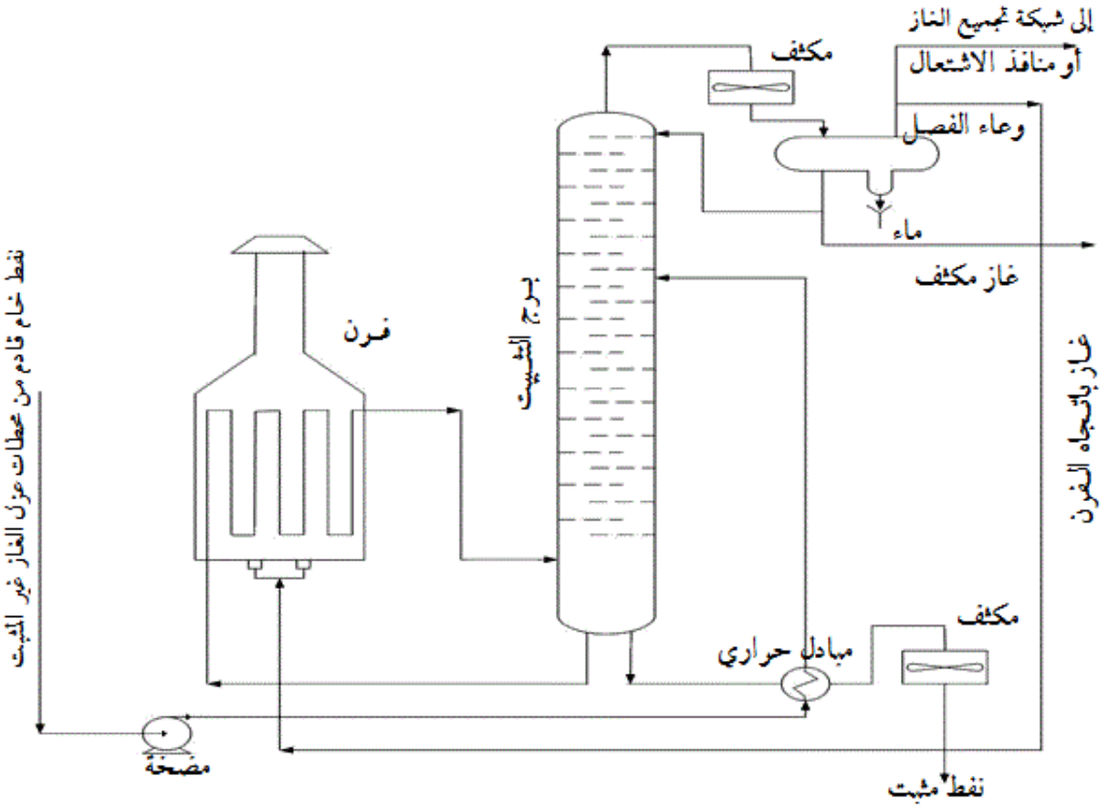
ب- المحافظة على إبقاء أكبر كمية من الهيدروكربونات الخفيفة كالبروبان والبيوتان والبنتان والتي تعتبر من المواد المرغوبة فيها وخاصة بالنسبة لمنتجات البنزين.

ج- الزيادة في رفع الطاقة الحجمية لأنابيب جريان البترول سواء في المبادلات الحرارية أو الأفران بعد التخلص من هذه الغازات الخفيفة.

د- التقليل من الفقد لقطفات خفيفة ذات الدرجات الحرارية المنخفضة عند نقل و تخزين الخام المثبت.

بالإضافة إلى ما ذكر فإن تثبيت النفط الخام يشارك بطريقة غير مباشرة في طرد بعض المواد الأساسية المسببة في تآكل المعدات والأجهزة كغاز الكلوريد الهيدروجين، الأملاح وبعض الشوائب الصلبة الأخرى. وبعد هذه المراحل يعتبر النفط الخام جاهزا للمعالجة، فيضخ إلى خزانات التخزين في انتظار عمليات التكرير أو التصدير.

ويوضح الشكل 6.11 الرسم التخطيطي لوحدة تثبيت النفط الخام وهي بسيطة من حيث الأجهزة والطريقة التي تجري بها العملية.



الشكل 6.11 مخطط وحدة نموذجية لتثبيت النفط الخام.

يضخ النفط الخام القادم من صهاريج التخزين وبعد ترشيحه مرة أخرى في فواصل عزل الماء والأملاح يمر عبر مبادلات حرارية ليسخن بواسطة البترول المثبت الساخن إلى حوالي 120 °C قبل أن يدخل في برج التثبيت حيث يضبط الضغط حسب نسبة القطفات المتطايرة. جزء من النفط الخام يتم تسخينه في أسفل البرج في أفران أنبوبية أفقية (Horizontlal Tube Stills) أو في المسخن البخاري (Reboiler) يعمل على حفظ درجة الحرارة تقارب 180 °C داخل برج التثبيت، وذلك لغرض الحفاظ على نسبة الرجع الكافي والحصول على تجزئة جيدة، من أجل الوصول إلى مواصفات النفط الخام المثبت.

النفط الخام المثبت ينزل إلى أسفل البرج ليدفع إلى مبادلات حرارية حيث يبرد على حساب تسخين النفط الخام غير ومن ثم إلى التخزين.

أما الخليط من بخار وغازات وتحت هذا التسخين والضغط يتصاعد ليخرج من أعلى المثبت ليتكثف جزئيا في أجهزة التبريد حيث يستخدم لهذا الغرض الماء أو الهواء الجوي، ثم يجمع في سعة الفصل.

جزء من الغازات الميتان والإيثان غير المكثفة الخارجة من الفاصل يرسل إلى فرن إعادة الغليان لاستخدامه كوقود لتسخين أسفل عمود التثبيت والجزء الأخر يبعث إما إلى وحدات معالجة الغاز Gas Plant أو إلى مشعلة الغاز للحرق أو أيضا إلى إعادة حقنه في الحقل. أما المكثف فيجمع في سعة حيث يذهب جزء منه إلى وحدة إنتاج البروبان والبيوتان والجزء الآخر يدفع إلى القسم العلوي للمثبت كرجع. السائل من مادة التغذية (النفط الخام) والرجع الداخلي فإنهما يتساقطان من أعلى البرج على الصواني المشكلة لجزء تكرير التقطير ليلتقيا بالأبخرة الساخنة الصاعدة من فرن إعادة الغليان فتحدث عملية نزع الأجزاء الخفيفة من النفط.

وبما أن عملية تثبيت النفط تتم عادة في الحقول وقد تكون في أماكن حارة جدا والماء في هذه الحالة نادرا جدا ففي هذه الحالة يستخدم لتكثيف الغاز الهواء الجوي. وهذا النوع من التبريد يفرض العمل في الوحدة بضغط عال نسبيا.

وبهذه العملية المتكررة باستمرار يتم إزالة الغازات المتبقية في النفط الخام، ويبقى النفط المعالج والخالي من الشوائب والغازات المذابة في جزء مستقل في أسفل البرج ليسحب إلى الخزانات جاهزا للتصدير أو لمعالجته في معامل التكرير.

الفصل الثاني عشر

تقنيات عمليات تكرير النفط

مدخل إلى عمليات التكرير

تعتبر عملية إخضاع النفط الخام إلى عمليات التكرير المعقدة والمختلفة من أجل صناعة تشكيلة واسعة من منتجات نهائية وتزويد السوق بالكميات اللازمة، من المهام الأساسية واليومية لرجل المصفى. وهو مشكل يعتبر في الوقت نفسه تقنيا واقتصاديا في اختيار طرق مناسبة لعمليات التكرير والشروط التشغيلية المثلى لهذه العمليات والمنتجات التي ينبغي صنعها مطابقة للمواصفات العالمية.

وإذا كانت عملية تكرير النفط الخام في الستينات تقتصر على سد حاجيات الزبائن كماً من المنتجات الأساسية على حساب النوع فقد ظهر في السبعينات زيادة في الطلب لهذه المنتجات مع الإصرار على تحسين الجودة كرفع العدد الأوكتاني للبنزين والعدد السيتاني لزيت الغاز وذلك تماشيا مع التطورات التي حصلت وتحصل في صناعة المحركات.

كذلك ومع ظهور مشكلة التلوث وبشكل واسع في الدول الصناعية وإدخال اللوائح المتعددة والخاصة بالمحافظة على المياه والجو من احتمالات إصابتها بالتلوث، بالإضافة إلى التحديد في التركيبة الكيماوية للمنتجات النهائية، فإن مصافي التكرير الحالية وبدءًا من سنة 2000 أصبحت تتميز بوجود عمليات تحويل معقدة وفق المواصفات واللوائح الجديدة للحصول على منتجات ذات جودة مرتفعة.

وبصفة عامة تتشكل تقنيات عمليات تكرير النفط من تشكيلة واسعة من إجراءات وطرائق متعددة يمكن جمعها في أربع مجموعات على الوجه التالي:

- عمليات الفصل الفيزيائي Physical Separation Processes
- عمليات التحويل الكيميائي Chemical Treatment Processes
- عمليات المعالجة النهائية (التكميلية) Finishing Treatment Processes
- عمليات خاصة بحماية البيئة Environment Protection Processes

1.12 عمليات الفصل الفيزيائي Physical Separation Processes

وهي العمليات التي يتم فيها فصل أو تجزئة خليط ما كالنفط الخام مثلا إلى مكونات أو قطفات مختلفة، دون التغيير في التركيبة الجزيئية للهيدروكربونات المكونة لهذا الخليط، بحيث يكون مجموع هذه المكونات أو القطفات يساوي الخليط الأولي وأن الميزان الحجمي للعملية يكون مبررا. وقد تكون الحرارة أو أي عامل أخر كالمذيبات من العوامل المنشطة لهذه العملية.

وبصفة عامة يكون الخليط:

أ- إما متجانس التركيب أي عندما لا يشكل إلا طورا واحدا،

ب- وغير متجانس التركيب عندما يكون متكونا من طورين أو أكثر.

عملية فصل الخليط الغير متجانس تتم عادة في أجهزة الترويق أو الترسيب.

أما عملية فصل الخليط المتجانس التركيب، وهو ما يهمنا هنا، فإنها تحتاج إلى إجراءات وطرائق في بعض الأحيان معقدة من شأنها تسمح بجمع بشكل انتقائي بعض المكونات في قطفة معينة.

يمكن تصنيف هذه العمليات كالتالي:

- التقطير Distillation
- الامتصاص Absorption
- الاستخلاص بالمذيب Solvent extraction
- التبلور Crystallization
- الامتزاز أو الادمصاص Adsorption

1- التقطير Distillation

وهو العملية الأساسية التي يتم فيها فصل أو تجزئة نفط خام أو خليط إلي مكونات وفقا للوزن الجزيئي باستخدام الفروق في درجة حرارة الغليان كأساس لفصل هذا الخام أو هذا الخليط .

بالنسبة للنفط الخام يوجد نوعان من التقطير: التقطير الأولي (تحت الضغط الجوي) أو ما يسمى بالتقطير الجوي و التقطير الثانوي (الفراغي) الشكل رقم 1.14 يبين مخططا للتكرير يشتمل بالأساس على التقطير تحت الضغط الجوي والتقطير الفراغي مع وحدة إزالة الإسفلت. وسنتطرق لموضوع التقطير بالتفصيل لاحقا.

2- الامتصاص Absorption

يقصد به الإجراء الذي يتعلق بمعالجة غازات المصافي بواسطة سائل مذيب، وبشكل خاص إزالة الغازات الحمضية مثل تنقية غازات المصافي من كبريتور الهيدروجين (H_2S) وثاني أوكسيد الكربون (CO_2) بواسطة الأمينات أو إزالة الماء من الغاز الطبيعي بواسطة سائل كالغليكول، حيث يتم الفصل عن طريق التلامس باستخدام السائل المذيب (المادة الممتصة) الذي يتحرك في اتجاه مضاد للتيار الغازي فيقوم بامتصاص أحد مكونات التيار الغازي الذي يراد فصله.

3- الاستخلاص بالمذيب Solvent extraction

وهي العملية التي يتم فيها مسك أو فصل بعض المكونات من خليط سائل عن طريق إذابة هذه المكونات في سائل مذيب يضاف إلى الخليط. وتعتمد هذه العملية على القدرة الكافية على ذوبان المركب أو المركبات المراد فصلها في السائل المذيب وكذلك الانتقائية الجيدة لهذه المركبات دون غيرها. وتستعمل هذه الطريقة عندما لا يمكن استعمال عملية التقطير بسبب تقارب درجات حرارة الغليان لمكونات المزيج. ومن أمثلة استعمالاتها نذكر إزالة الإسفلت بواسطة البروبان، تنقية الزيوت بالمذيبات الانتقائية كالفرفورال أو الفينول وكذلك استخلاص الهيدروكربونات الأروماتية التي قد تستعمل كقواعد للبتروكيماويات (بنـزول، تولوين والزيلينات).

4- التبلور Crystallization

وهي العملية التي يتم فيها فصل مركب أو مركبات من خليط يتم تبريده فتفقد هذه المركبات حركيتها عند درجات الحرارة المنخفضة وذلك باستخدام سائل قابل للذوبان أو بالاعتماد على الفرق في درجة الانصهار.

من بين إجراءات الفصل عن طريق التبلور والتي صارت أكثر رواجا في الوقت الحالي يوجد ما يسمى بالتبلور الاستخلاصي Extraction crystallization. وقد تتم عملية التبلور الاستخلاصي هذه:

•إما بحضور سائل مذيب الذي بمشاركته يقوم في وقت واحد بإذابة وترسيب المركبات غير المرغوب بها مثلا نزع البرافين من زيوت التزييت بواسطة المذيب.

• وإما بوجود مركب أخر يضاف إلى اللقيم حيث يشكل مع المركب أو المركبات المراد فصلها مركب معقد التركيب يدعى مركب متبلور.

• أو باستخدام طريقة تعتمد على الفرق في نقطة الانصهار بين المركبات حيث درجات حرارة غليانها متقاربة جدا ولا يمكن فصلها بطرق أخرى مثال ذلك فصل مجموعة الزيلين Xylenes كما هو مبين في الجدول التالي 1.12.

الجدول 1.12 بعض الخصائص الفيزيائية للزيلينات

المركب	نقطة الانصهار °C	نقطة الغليان °C
أورثو زيلين	- 25.2	144.5
ميتا زيلين	- 47.9	139.2
بارا زيلين	+13.2	138.4

حسب المعطيات المبينة أعلاه فإن أورثو زيلين يمكن الحصول عليه كمتبقي للتقطير حيث درجة غليانه 144.5 °C. أما الخليط المتكون من ميتا زيلين وبارا زيلين فإنه يمكن فصلهما عن بعضهما بطريقة التبلور وفق التباعد الهائل في نقطة الانصهار حيث نقطة الانصهار لكل منهما على التوالي (47.9 °C –) و (13.2 +).

5- الامتزاز أو الادمصاص Adsorption

وهو الإجراء الذي يتم فيه التماس الإنتقائي وتثبيت لمركب أو أكثر من تيار غازي أو سائل على سطح مادة صلبة مسامية (غاز/ صلب، سائل/ صلب). لا يستخدم حاليا الامتزاز صناعيا إلا في مجالات جد محدودة كتجفيف الغاز الطبيعي وإزالة الزئبق منه، تنقية زيوت التزييت من الشوائب ومركبات كبريتية، أكسجينية وآزوتية، معالجة الغازات كإزالة الماء من الغازات. وتكون المادة الصلبة المسامية عادة على شكل حبيبات مختلفة الأحجام توضع داخل أبراج الامتزاز. وأن مساميتها تعطيها مساحة سطحية كبيرة تساعدها على امتزاز أكبر قدر من المواد المراد فصلها.

من بين المواد الصلبة المستعملة في هذا المجال الكربون المنشط Activated Carbon، هلام السليكا Silica Gel، الغرابيل الجزيئية Molecular Sieves والطين المنشطة Activated clay ...إلخ.

2.12 عمليات التحويل الكيميائي Chemical Conversion Processes

وتعتبر من الإجراءات الأكثر استعمالا في عمليات التكرير والبتروكيمياء، الهدف منها تغيير البنية الجزيئية للهيدروكربونات بزيادة أو نقص عدد الجزيئات للقطفات، وفي نفس الوقت تغيير في الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه القطفات، حتى تتطابق والمواصفات الضرورية للمنتج. وقد تتم هذه التحولات على القطفات الآتية من عمليات التقطير لإنتاج منتجات أحسن نوعية وأكثر كمية على حساب بقية المشتقات أو تحويل منتجات فائضة عن الحاجة إلى منتجات الطلب عليها كثير. جميع عمليات التحويل يدخل فيها عدد غير محدد من تفاعلات كيميائية، ومن هذه العمليات:

1.2.12 عمليات تحسين الخصائص Improvement Properties Processes

أ- عملية التهذيب بالوسيط المساعد Catalytic Reforming

المعروف عن قطفات البنزين المتحصل عليها من عمليات التقطير المباشر Straight Run للنفط الخام أكانت الخفيفة أم الثقيلة أنها غير جيدة لاستعمالها كمكونات لوقود البنزين وذلك لضعف عددها الأوكتاني.

لذا عملية التهذيب بالوسيط المساعد للحصول على البنزين المحسن تعتبر من العمليات الجد المهمة والضرورية ضمن مصافي التكرير. وهي موجودة في أي مصفى في العالم على الأقل بوحدة واحدة. الهدف منها هو رفع درجة جودة قطفة البنزين هذه المستحصل عليه من التقطير المباشر للنفط الخام.

مادة التغذية لهذه الإجراء هي، ما يسمى بالنفثا الثقيلة (80 – 180 °C) وهي ضرب من ضروب البنزين الثقيل الآتي من التقطير الأولي الذي لا يصلح لاستخدامه مباشرة كوقود نظرا لعدد أوكتانه الضعيف نسبيا ولا يفي بمتطلبات الاحتراق الداخلي في محركات البنزين.

تجري عملية التهذيب أو الإصلاح للنفثا عن طريق تغيير كيماوي للهيدروكربونات من البرافينات والنفثينات ($C_7 - C_8 - C_9$) التي تحتوي عليها هذه القطارة بنسب عالية، فتتحول هذه البرافينات والنفثينات إلى هيدروكربونات آرومانية ينتج عنه رفع العدد الأوكتاني للقطارة.

الوسيط المساعد الأكثر استعمالا في المصافي قد يكون أحادي الفلز Monometallic مثل البلاتين محمولا على أكسيد الألومنيوم أو ثنائي الفلز Bimetallic أي البلاتين مع الرينيوم (Pt – Re).

بالإضافة إلى البنزين ذي الجودة العالية فإن إجراء التهذيب بالوسيط المساعد يعطي أيضا نتاجا ثانويا مهما للغاية وهو الهيدروجين الذي يستعمل لإجراءات أخرى تسمى إعادة التكرير الهيدروجيني أو المعالجة بالهيدروجين وكذلك كمية لا بأس بها من غاز البترول المسال GPL.

ب- الأزمرة أو التماكب Isomerization

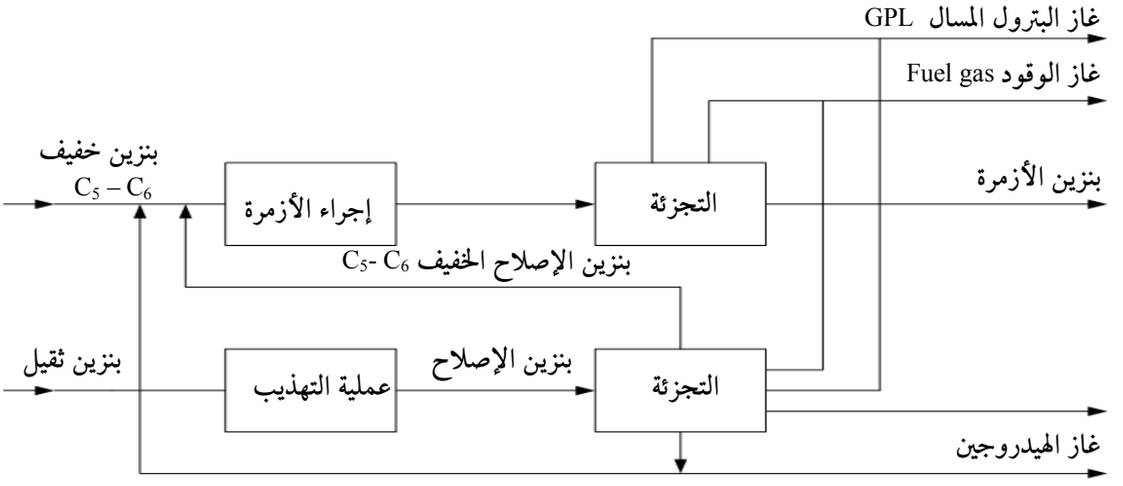
تعتبر عملية الأزمرة أو التماكب كما يسميها البعض إجراء مكمل لعملية الإصلاح الوسيطي. وهو إجراء يسمح بتحويل البرافينات الغازية العادية إلى برافينات متشعبة (البوتان إلى إيزوبوتان، البنتان إلى إيزو بنتان، هكسان إلى إيزوهكسان) بدون تجميع للجزيئات.

لعملية الأزمرة هدفان:

- تحويل البوتان العادي إلى إيزوبوتان ومن ثم توجيهه إلى عملية الألكلة مع البوتين لإنتاج مركب سائل يسمى الإيزوأوكتان الذي يبلغ رقم أوكتانه 100 والذي يعتبر المرجع الرئيسي في قياس العدد الأوكتاني للبنزين.
- تحويل القطفات الخفيفة المستحصل عليها من التقطير المباشر والمتشكلة من بنتان لوحده C_5 أو من بنتان – هكسان

$C_5 - C_6$ إذ تتحول هذه البرافينات المستقيمة إلى نظائرها المتفرعة فتشكل بذلك بنزين ذي رقم أوكتاني عال يدخل ضمن إطار ما يسمى بحوض البنزين Gasoline pool . الشكل 1.12 (15) يبين مواقع لوحدات الإصلاح و الأزمرة فى مخطط للتكرير.

تجري عملية الأزمرة بوجود وسيط مساعد مثل كلوريد الألومينيوم $AlCl_3$ مع HCl، إلا أن البلاتين المحمول على أكسيد الألومينيوم يعتبر وسيطا حافزا أكثر فعالية. تجري عملية الأزمرة بوجود وسيط مساعد مثل كلوريد الألومينيوم $AlCl_3$ مع حامض الكلوريدريك HCl، إلا أن البلاتين المحمول على أكسيد الألومينيوم يعتبر وسيطا حافزا أكثر فعالية.



الشكل 1.12 مواقع إدماج كل من وحدتي الأزمرة والإصلاح في بالوسيط في مخطط المصفى .

ج- الألكلة Alkylation

عملية الألكلة هي إحدى العمليات العالية في صناعة النفط تسمح بالحصول عن طريق اتحاد أوليفينات خفيفة مثل البروبيلين (C_3H_6)، البوتيلين (C_4H_8) والبنتين أو الأميلين (C_5H_{10}) مع الإيزوبوتان (C_4H_{10}) على ما يسمى بألكيلات ذات الجودة الكبيرة التي تمثل إحدى مكونات الوقود ذي العدد الأوكتاني المرتفع.

أغلب الوحدات في المصافي تستخدم أحماض قوية كوسائط حفازة مثل حامص الكبريتيك H_2SO_4 أوحامض الهيدروفلوريك HF. وتجري عملية الألكلة عند درجات حرارة وتحت ضغوط معتدلة. أما الخامات المستعملة في الألكلة فهي منتجات غازية آتية من عمليات التكسير بالوسيط الحفاز وأحيانا من عمليات التكسير البخاري أنظر الشكل 2.12 (15).

منتجات الألكلة أو ما يسمى بالألكيلات عبارة عن قطفة بنزين واسعة، درجة بدء غليانها 40- 45 °C ونهاية غليانها 180 -210 °C مشكلة أساسا من إيزوبرافينات $C_7 - C_8$ وذات عدد أوكتاني عال تضاف أيضا إلى حوض البنزين.

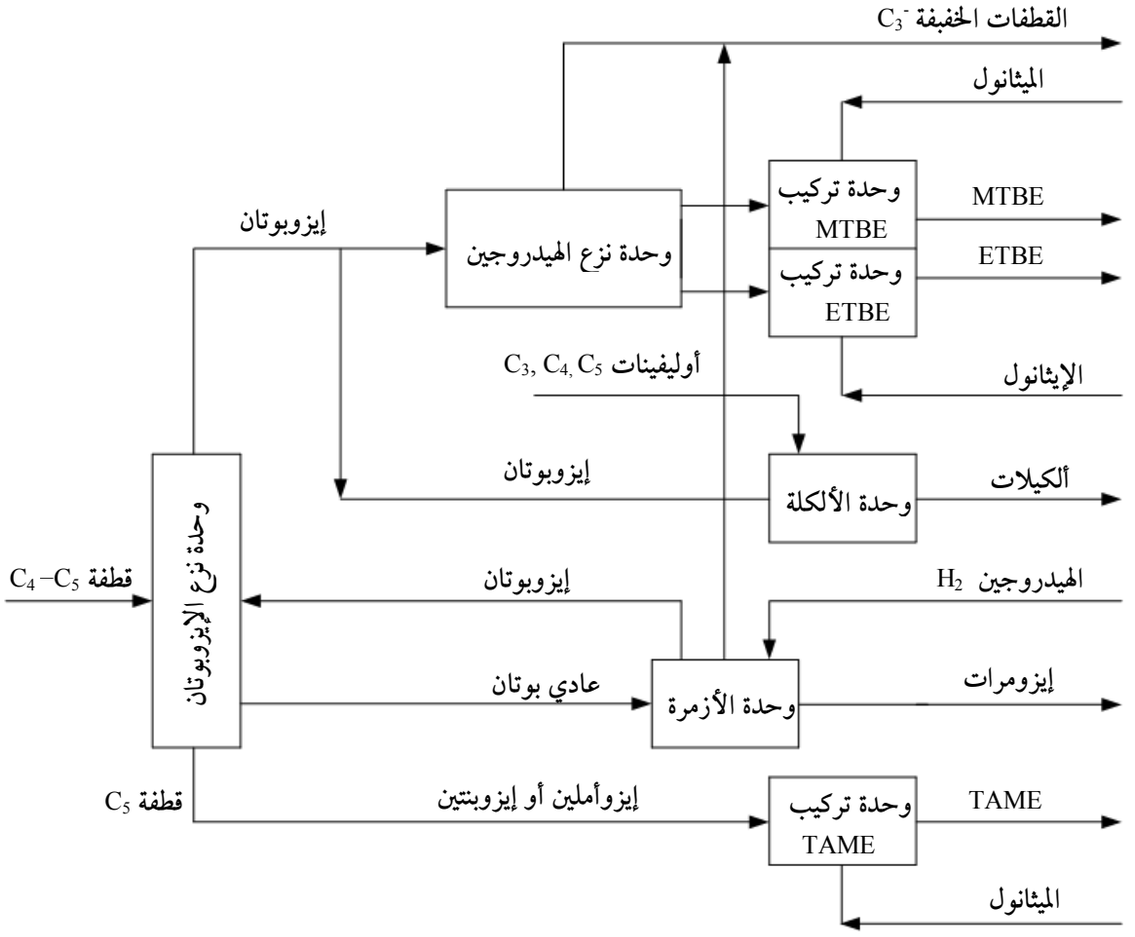
د- الأوليغوميرية أو ثنائي الجزيء الأوليفينات (Dimerisation) or Oligomerisation

عملية الأوليغوميرية أو ثنائي الجزيء هي من العمليات التي تسمح بإنتاج بنزين رفيع الجودة يستخدم فيها كخامات، القطفات الأوليفينية الغازية الخفيفة بروبان-بروبيلين (C_3)، الناتجة من عملية التكسير بالوسيط المساعد وتحتوي بشكل رئيس على كميات كبيرة من البروبيلين أكثر من 75 % ، أو غاز الوقود Fuel gas الحاوي على الاثيلين والبروبيلين.

وقد تستعمل قطفة بوتان-بوتيلين (C_4) الأوليفينية كمادة خام أيضا.

مثلا تتم بلمرة ثنائي البروبين للحصول على إيزوهكسين (isohexene) بمعدل التحويل قد يصل إلى % 95 مع استعمال وسائط معدنية كالنيكل (Ni) في محلول وعند درجة حرارة واطئة حوالي °C 50.

يعتبر نتاج البلمرة إيزوهكسين رافدا من روافد تركيبة وقود البنزين المهمة حيث يصل عدده الأوكتاني RON إلى حوالي 100.



الشكل 2.12 مخطط لتثمين القطفة $C_5 - C_4$ الآتية من وحدات FCC أو Steam cracking.

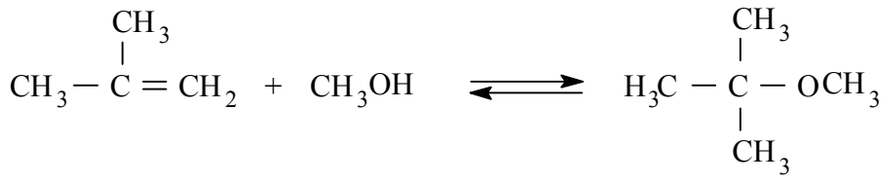
هـ- تحضير الأثيرات Synthesis Ether

الأثيرات هي مجموعة من المركبات الكيميائية من فصيلة الهيدروكربونات الأكسجينية تم اختيارها كبدائل لألكيلات الرصاص تضاف إلى وقود البنزين كإحدى مكوناته، لما تتمتع به من خواص ممتازة كالعدد الأوكتاني مثلا وغيره، ولا تعمل على تلوث الجو ويحصل عليها عن طريق إضافة الكحول الميثانول أو الإيثانول إلى الأوليفينات ذات (04) الأربعة ذرات الكربون (C_4) أي الإيزوبوتين أو ذات الخمسة 5 ذرات الكربون (C_5) أي البنتينات أوالإيزوأميلينات وقد تم التطرق إليها في الباب السابع وهي:

- ميثيل تيريت بوتيل إيثير Methyl Tertio Butyl Ether (MTBE)

- إثيل تيريت بوتيل إثير Ethyl Tertio Butyl Ether (ETBE)
- تيريت أميل ميثيل إيثير Tertio Amyl Methyl Ether (TAME)

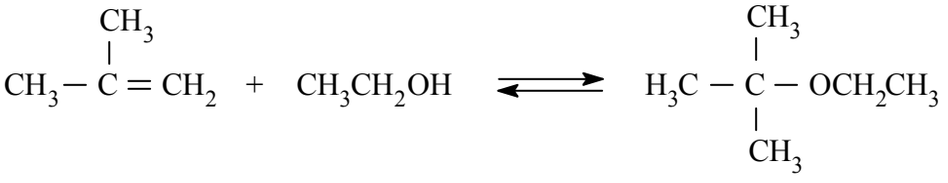
1- ينتج ميثيل تيريت بوثيل إيثير MTBE عن طريق تفاعل الإيزوبوتين الموجود في قطفات البوتان الأوليفينية مع الميثانول حسب المعادلة التالية. ويتم إنتاجه عند درجة حرارة في حدود 50 °C و 80 °C وضغ (15 – 20 bar).



إيزوبوتين ميثانول ميثيل تيريت بوثيل إيثير

مركب MTBE، خواصه العامة قريبة جدا من خواص وقود البنزين، إضافة إلى عدده الأوكتاني العالي مما يجعله يبقى مرشحا قويا ومنافسا عنيدا لبقية الإضافات.

2- مركب إثيل تيريت بوتيل إثير ETBE فإن إنتاجه يبدو صعبا نوعا ما ويتم عن طريق تفاعل الإيثانول مع الإيزوبوتين حسب المعادلة التالية.



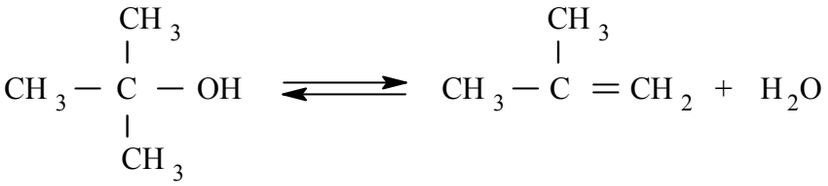
إيزوبوتين إيثانول إثيل تيريت بوتيل إثير

وهو معروف كمركب إضافي لتمتعه بخواص عالية: رقم أوكتاني عالي، ضغط بخاري ضعيف، بحيث يملك كل الصفات الجيدة التي يملكها منافسه MTBE.

أما مصادر الإيزوبوتين فهي متعددة وهي كالتالي:

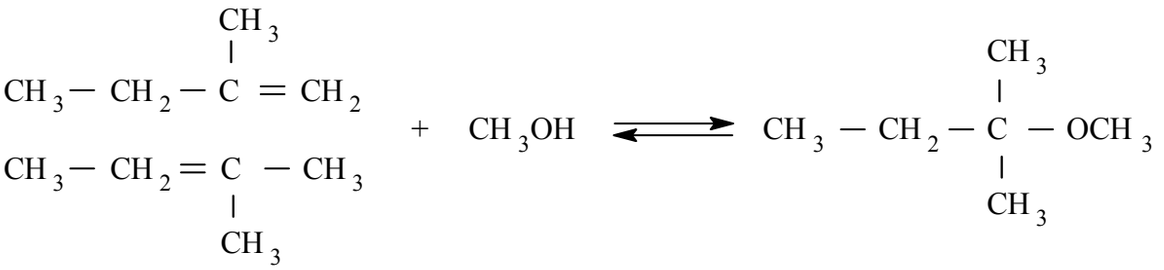
أ- قطفات البوتان C_4 الآتية من وحدات التكسير بالحفز Cracking. Catalytique أو التكسر ببخار الماء Steam Cracking، حيث يحصل الإيزوبوتان من هذه القطفات عن طريق أزمرة البوتان العادي ثم عن طريق نزع الهيدروجين من الإيزوبوتان.

ب- عن طريق إزالة الماء من كحول تيريت بوتيل الذي يعتبر المنتج الثاني عن طريق التركيب الاصطناعي لأكسيد البروبيلين حسب المعادلة التالية.



كحول تيريت بوتيل إيزوبوتين

3- مركب تيريت أميل ميثيل إيثير TAME فإنه يحصل عن طريق تفاعل الميثانول مع أوليفينات ثلاثية ذات خمس 5 ذرات من الكربون وهي الإيزوأميلين الموجود في قطفات البنزين الخفيفة الآتية من التكسير ببخار الماء والتكسير بالوسيط الحفاز حسب المعادلة التالية.



وهو مركب أكسجيني يتمتع بخواص مثل بقية المواد الأكسجينية الأخرى كالعدد الأوكتاني والضغط البخاري عند خلطه، مما يجعله مناسبا لإدماجه في وقود البنزين.

كذلك من فوائد هذا الإجراء أنه يسمح بتثمين القطفة الأوليفينية ذات الخمسة ذرات الكربون C_5 الآتية من الوحدات المذكورة برفع عددها الأوكتاني وخفض نسبة الأوليفينات وفي الوقت نفسه رفع مستوى إنتاج وقود البنزين. الشكل 2.12 يبين مواقع تثمين القطفات $C_5 - C_4$ للحصول على MTBE، ETBE و TAME وبنزين الألكلة.

2.2.12 عمليات التحويل Conversion Processes

تشمل عمليات التحويل كل الإجراءات التي تتم عن طريق تحويل عميق نسبيا لقطفات بترولية ثقيلة، درجات حرارتها تفوق عادة 380 °C ، الغرض منها زيادة نسب الإنتاج من المقطرات الخفيفة والمتوسطة بدءا من الغاز إلى وقود البنزين، الكيروسين والغازأويل وحتى متبقي ثقيل قد يكون أثقل من خام اللقيم الأول.

من عمليات التحويل ذات الاستعمال الواسع: التحويل بواسطة التكسير الحراري أو التكسير بواسطة الوسيط المساعد، أضف إلى هذا، التحويل بوجود الهيدروجين والمسمى بالتكسير الهيدروجيني Hydrocracking، وكل هذه التحويلات تجري عن طريق تفاعلات كيمائية. الشكل 3.12 يبين هذه المصادر القابلة لمعالجتها في وحدات التحويل وهي:

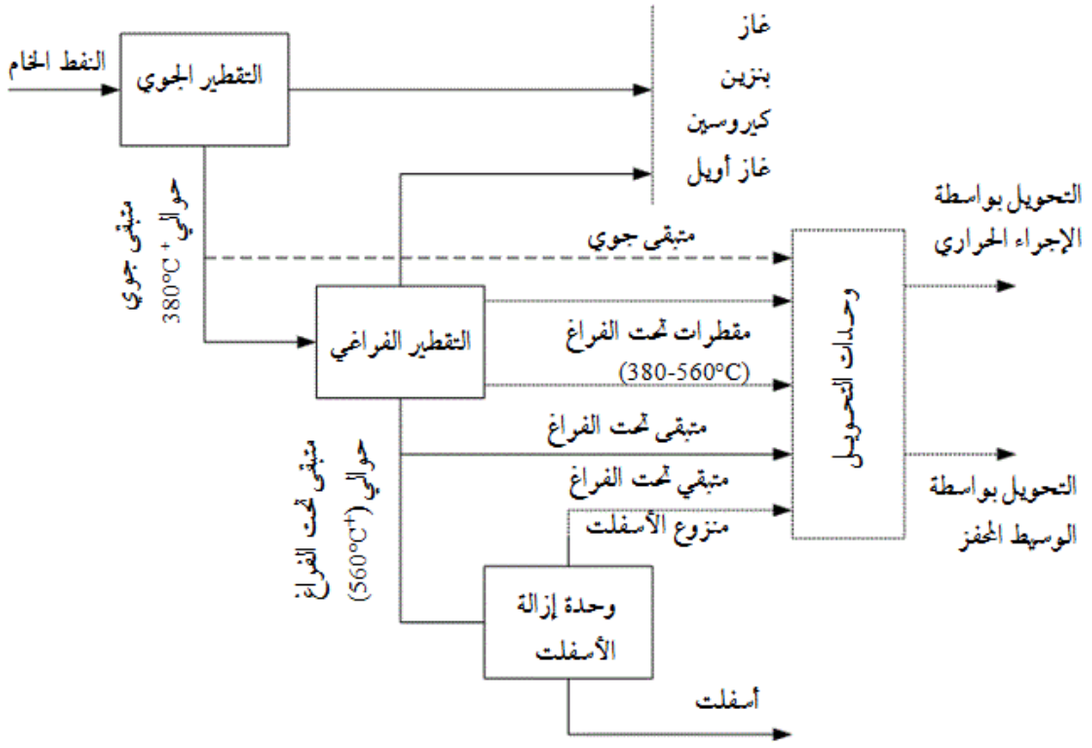
- قطفة المتبقي الفراغي المزيل منه الأسفلت والمعروف باسم "زيت منـزوع الإسفلت" أو DAO (De Asphalted oil).
- القطفات الفراغية والمسماة في الأغلب الأحيان بزيت الغاز الفراغي Vacuum Gas Oil (VGO) التي تتوافق والقطفة المقطرة من المتبقي الجوي بدءا من 380 °C إلى غاية حوالي 560 °C؛
- المتبقي الجوي المتمثل في قطفة 380 °C؛
- قطفة المتبقي الفراغي 560 °C.

1.2.2.12 التحويل بواسطة التكسير الحراري

يطلق على هذه الطريقة بالتكسير الحراري عندما تصل درجة حرارة لقيم بترولي إلى حوالي 400-420 °C حيث تبدأ

عملية تكسير مختلف الهيدروكربونات وهو ما يمثل بداية عملية التكسير لعدد كبير من الهيدروكربونات. برامترات هذا الإجراء تعتمد بالأساس على العامل الحراري ومدة الإقامة في المفاعل.

من عمليات التحويل نذكر: **خفض اللزوجة**، - **التكويك** بنوعيه المؤجل والانسيابي، **التكسير بالبخار**.



الشكل 3.12 مصادر و بعض خصائص الخامات لوحدات التحويل.

أ-خفض اللزوجة Viscosity Breaking or Visbreaking

من الانشغالات التي واجهت عملية إنتاج زيوت الوقود من خامات ثقيلة كبقايا التقطير الجوي والفراغي هو اللجوء إلى استخدام إجراءات حرارية شديدة وعميقة تجري على هذه البقايا. غير أنه وفي أغلب الأحيان نجد أن المنتج النهائي أي زيت

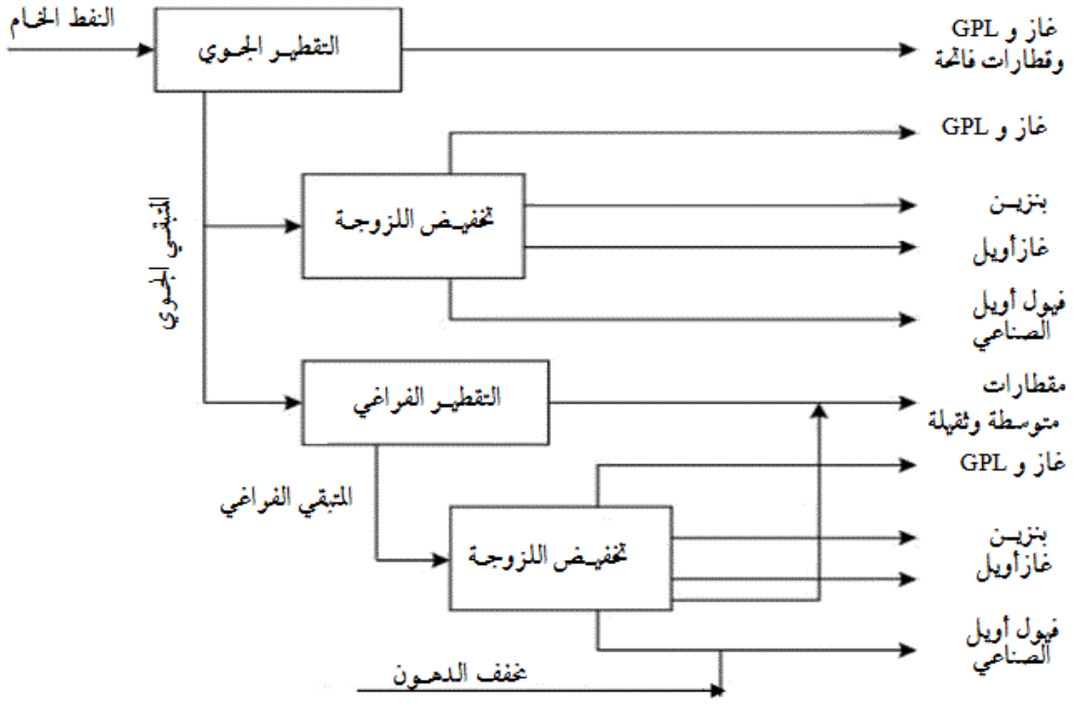
الوقود لا يتوافق والمواصفات المطلوبة. لذلك تم إدخال ضمن عمليات التكسير الحراري عملية خفض اللزوجة على مخلفات التقطير والتي وجدت رواجا واسعا في الصناعة النفطية.

لذا وحسب التعريف فإن إجراء خفض اللزوجة هو عملية تكسير حراري لطيف يسمح بتحويل البقايا المستخرجة من التقطير الجوي أو الفراغي لإنتاج زيت وقود منخفض اللزوجة من جهة، والحصول أيضا على منتجات خفيفة مثل الغاز، البنزين وزيوت الغاز من جهة أخرى.

فإذا كانت مادة الخام بقايا التقطير الجوي، فعملية خفض اللزوجة تهدف إلى إنتاج الحد الأقصى من الغازأويل و بنزين.

وبالطبع زيت الوقود الصناعي كمنتج نهائي مع الحرص على التطابق في المواصفات الخاصة باللزوجة و الثبوتية الحرارية الأمر الذي كان لا يمكن الحصول عليه قبل استعمال إجراء خفض اللزوجة.

أما إذا كانت مادة الخام بقايا التقطير الفراغي فالهدف يكمن في خفض اللزوجة قدر الإمكان في المادة الخام وذلك من أجل إنقاص كمية مخفف الدهان Diluent المطلوب خلطه مع زيت الوقود للحصول على فيول ذات الاستعمال الصناعي. أنظر الشكل 4.12.



الشكل 4.12 مخطط نموذجي لوحدتي تخفيض اللزوجة : 1- مع المتبقي الجوي، 2- مع المتبقي الفراغي.

منتجات عملية خفض اللزوجة منتجات غير مستقرة، أوليفينية كثيرة، تشتمل على كميات هائلة من الكبريت والنيتروجين. لذلك يجب إمرارها على عمليات المعالجة قبل خلطها مع منتجات نهائية الملائمة لها.

يجب الإشارة في هذا الصدد أن عملية خفض اللزوجة أصبحت تستعمل أيضا كتقنية تسمى بـ"Up Grading" أي تحسين النوع أو الدرجة في حقل الإنتاج نفسه على نفط خام ثقيل تجعل هذا الأخير بعد خفض لزوجته سهلا للنقل عبر شبكة الأنابيب.

ب- **التكويك** Coking

تعتبر عملية التكويك من عمليات التكسير الحراري الشديد نسبيا تستخدم على نطاق واسع لتحويل بقايا التقطير الفراغي ذات الجودة العالية (محتوى ضعيف من المعـادن والكبريت) للحصول على كوك يستخدم في صناعة الإلكترودات Coke Electrode أي كوك إلكترود وكوك التعدين أو للحصول على كوك وقود إذا كانت المادة الخام بقايا التقطير الفراغي ذات محتوى عال من الشوائب وحتى النفوط الثقيلة جدا. ومن المنتجات التي يتم الحصول عليها أيضا الغاز والبنزين

الخفيف والثقيل وزيت الغاز (غاز أويل) الخفيف والثقيل الذي يمثل المنتج الرئيسي في عملية التكويك. وقد يستخدم زيت الغاز على حاله كوقود أو كمادة خام في وحدات التكسير الوساطي أنظر الشكل 5.12. تجري عملية التكويك عند درجة حرارة أكثر من 500 °C.

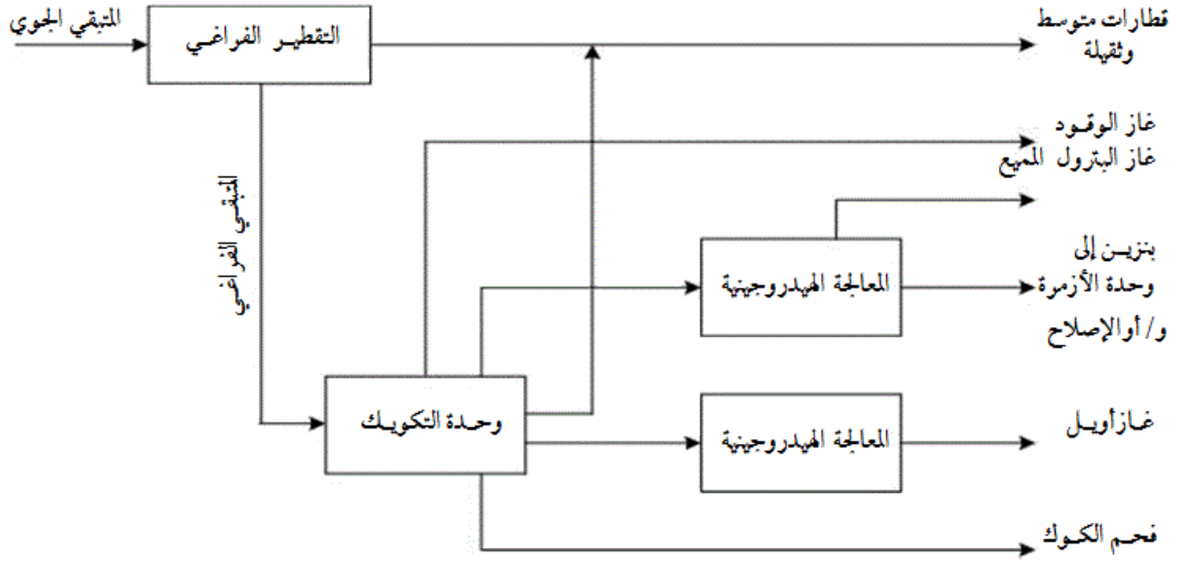
توجد طريقتان رئيسيتان في التكويك هما: التكويك المؤجل Delayed Coking و التكويك الانسيابي Fluid Coking.

- **التكويك المؤجل** Delayed Coking

هو إجراء بطئ أو نصف مستمر يتم في وحدة تتكون من عدة غرف للتكويك (من اثنين إلى ستة) تعمل بالتناوب اثنين باثنين أي حين يكون أحدهما شغالا يكون الأخر في التفريغ. ويستخدم التكويك المؤجل لإنتاج إما الكوك لصناعة الالكترودات أو كوك الوقود.

- **التكويك الانسيابي أو السائلي** Fluid Coking

هو إجراء مستمر يتم في غرفتين إحداهما مفاعل والأخرى حراق أي للاحتراق. تبدأ عملية التكويك في أول الأمر بتكوين حبيبات أو مسحوق الكوك في المفاعل ثم تتحرك هذه الحبيبات بمجرد تكوينها بين المفاعل وغرفة الاحتراق ناقلة الحرارة إلى المفاعل وتحتوي على نسبة عالية من مركبات كبريتية وآزوتية. لذا من الضروري معالجتها قبل أي استعمال.



الشكل 5.12 مخطط لموقع وحدة التكويك في المصفى.

ج- التكسير بالبخار Steam Cracking

يعتبر إجراء التكسير بالبخار من العمليات الأساسية والمستعملة على نطاق واسع في البتروكيمياء وليس في صناعة تكرير النفط غير أنه يستخدم في الصناعة البتروكيمائية للحصول على الهيدروكربونات الغازية غير المشبعة وبشكل أخص مادة الأثيلين وكذلك البروبيلين والبوتاديين ومجموعة الهيدروكربونات الآروماتية المعروفة بـ (BTX) أي (البنـزول، التلوول، ومجموعة الزيلين) الآتية عن طريق تشكيلة واسعة من القطفات الخفيفة للنفط مثل غاز البترول المميع (GPL) والنفتا وكذلك عن طريق قطفات ثقيلة تمت معالجتها هيدروجينيا أم لا كالقطارات الفراغية البرافينية والمخلفات الآتية عن طريق التكسير الهيدروجيني Hydrocracking.

تتم عملية التكسير بالبخار عند درجات حرارة أعلى 750 - 850 °C بحضور بخار الماء ومدة الإقامة جد قليلة أي بعض الأجزاء من الثانية.

أما المنتجات الثانوية لهذا التحويل فهي الهيدروجين، الميتان وزيت الوقود الثقيل الشديد أروماتيا.

2.2.2.12 عمليات التحويل بواسطة الوسيط المساعد

أ- التكسير بالعامل المساعد أو التكسير الو ساطي Catalytic Cracking

يعود تاريخ العمل بالتكسير بالعامل المساعد إلى زمن قديم حيث أُنشأت سنة 1936 أول وحدة صناعية للتكسير بالعامل المساعد ذات السرير الثابت والذي وضع أسسها الأول المهندس الفرنسي أوجين هودري Eugène Houdry في مصفى تابع لشركة سون أويل كمباني Sun Oil Company في مدينة ماركوس بكليفورنيا.

ومنذ ذلك الوقت والتكسير بالعامل المساعد يتقدم ويتطور بشكل سريع بفضل وضع وضبط أنواع جديدة من الوسائط والإجراءات التكنولوجية الجديدة، حتى غدا الإجراء الأهم والأوسع انتشارا في إنتاج البنزين يمتاز بعدد أوكتاني عال وبكميات أكبر مما عليه في التكسير الحراري حيث لا يوجد حاليا مصفى ليس به وحدة أو وحدات للتكسير الوساطي وخاصة في الدول الصناعية.

وإذا كان الإصلاح بالوسيط المساعد يستعمل القطفات الخفيفة من التقطير المباشر لإنتاج بنزين ذي جودة عالية فإن أهمية التكسير بالوسيط المساعد تتجلى في كون المادة الخام هي من النوع الواسع إلى حد كبير، أي من القطفات الثقيلة الآتية من التقطير الأولي بدءا من الكيروسين والغازأويل إلى بقايا التقطير الجوي والفراغي إلى قطارات عمليتي خفض اللزوجة والتكويك، لذا يعتبر كل من التكسير بالوسيط المساعد والإصلاح بالوسيط المساعد مع الألكلة من العناصر الرئيسية في عملية التكرير في إنتاج البنزين حيث صاروا من الإجراءات الضرورية التي لا يمكن لأي مصفى التخلي عنها وخاصة في الدول المصنعة حيث أسواق وقود البنزين منتشرة جدا ومتطورة كما سبق ذكره.

يعمل الوسيط المساعد على خفض درجة حرارة التكسير وزيادة في تنشيط سرعة التفاعلات الكيماوية دون أن يتغير هو نفسه مع قدرته الانتقائية على إنتاج بنزين يحتوي على نسبة عالية من الهيدروكربونات البرافينية المتشعبة يكون درجة أوكتانه 80 - 84 وبالتالي فهو يصلح لأن يكون رافدا جيدا في تحضير البنزين الممتاز.

يستخدم حاليا للتكسير الوساطى وسطاء تسمى زيوليت (Zeolite) وهي من نوع سيليكات الألمنيوم (4 $SiO_2.Al_2O_3.H_2O$) الطبيعية والاصطناعية المخلوطة مع الصوديوم أو الكالسيوم على هيئة أقراص أي على شكل أسطوانات غير منتظمة أو كروية الشكل تنشطها حموض لا عضوية.

وتجري عملية التكسير بالعامل المساعد في الوحدات الحديثة في حدود 450 – 500 °C وتحت ضغط 0.5 –1.5 atm.

لإجراء عملية التكسير بالوسيط المساعد طورت ثلاث طرق رئيسية وهي:

- **التكسير بطريقة السرير الثابت** Fixed Bed Cracking أو طريقة هودري Houdry

وفيه يستعمل الوسيط المساعد على هيئة طبقة ثابتة داخل مفاعل التكسير. ويكون التنشيط بين فترة وأخرى داخل المفاعل.

طريقة هودري Houdry يستعمل فيها (3) ثلاث مفاعل تعمل بالتتابع في التفاعل ثم الاسترجاع مع تطهير وسطي لكل دورة. إلا أن عملية التناوب السريعة للدورات جعلت هذا الإجراء معقدا ومكلفا مما اضطر المختصون يبحثون عن بديل أو

بالأحرى بدائل له.

- التكسير بطريقة السرير المتحرك Moving Bed Cracking

أو ما يسمى بتكسير ترموفور وساطي Thermofor Catalytic Cracking (TCC).

في هذه الطريقة يستخدم الوسيط المساعد على هيئة طبقة متحركة. وتقوم مصاعد ميكانيكية لنقل الوسيط إلى ارتفاع كاف حيث يسمح له بالهبوط بواسطة وزنه داخل المفاعـل Reactor أو المسترجع Regenerator إلا أن هذه الوسيلة للنقل حلت محلها أنظمة رفع هوائية بسبب محدودية عمل المصاعد الميكانيكية.

- التكسير بطريقة السرير الانسيابي أو السائلي Fluid Catalytic Cracking (FCC)

في هذا التكسير يستخدم الوسيط على هيئة مسحوق ناعم يتم نقله بواسطة أبخرة الهيدروكربونات المتفاعلة وكذلك بواسطة الهواء وغازات الاسترجاع.

وتجدر الملاحظة هنا أن تقنية التكسير بطريقة السرير الانسيابي (FCC) أخذت في الانتشار في العالم خلال السنوات القليلة الماضية نتيجة التعامل المرن معها حيث من جهة، أن كلا من عمليتي التفاعل والاسترجاع تجري في سعتين منفصلتين عن بعضهما البعض وهما المفاعل والمسترجع مما أعطي للإجراء صفة الاستمرارية، ومن جهة أخرى تقنية الدقائق الناعمة للوسيط تسمح بحركية هذا الأخير باستخدام أقل طاقة ودون اللجوء إلى عملية ميكانيكية.

التكسير بطريقة السرير الانسيابي (FCC) الحالي يعمل في حالة الطور الغازي مع ضغط ضعيف (2-3 bar) و درجة حرارة التفاعل بين 540- 500 °C وزمن خضوع اللقيم لعملية التكسير قليل جدا حوالي ثانية واجدة.

أما المنتجات التي يتم الحصول عليها تتغير حسب نوع المادة الخام المستعملة وتعتمد على ظروف تشغيل الإجراء والوسيط المستعمل. فهي أوليفينية بشكل واسع للقطفات الخفيفة وذات طابع أروماتي بالنسبة للقطفات الثقيلة الشكل 6.12.

وعلى سبيل المثال نسرد بعض المنتجات الرئيسية المستحصل عليها عن طريق التكسير بطريقة السرير الانسيابي Fluid Catalytic Cracking وهي كالتالي.

- قطفات الغازات المسالة وهي بروبان - بروبيلين، بوتان- بوتيلين التي يمكن أن تكون مواد خام لتغذية وحدات إنتاج MTBE ETBE، وحدات الألكلة و البلمرة بعد معالجتها بالهدرجة أو بالتحلية.
- القطفة الخفيفة C_5 أوليفينية بكثرة يمكن أن تحول إلى أثير للحصول على مادة TAME.
- القطفة (75-125 °C) الأقل جودة ترسل مباشرة إلى الإصلاح الوسيطي.
- القطفة (125-210 °C) وهي البنـزين المستحصل من هذا التكسـير يمـتاز بعدد أوكتاني عال نسـبيا (NOR 91-93) NOM 79-81) الأمر الذي يسمح له بعد التحلية إدخاله في حوض البنزين.

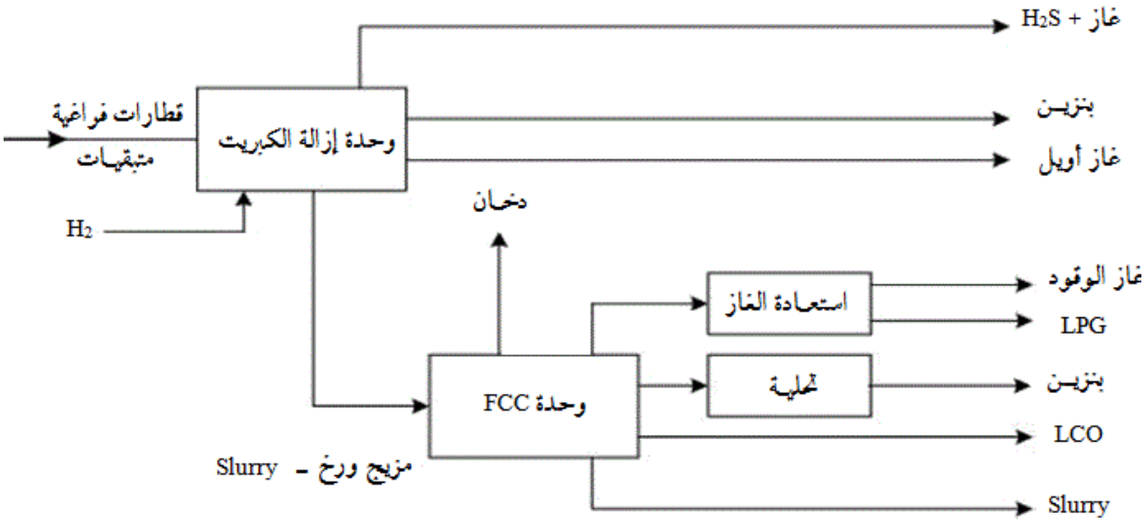
أما المنتجات الثانوية لوحدة التكسير السائلي هي كالتالي:

- القطارة الخفيفة التي تلي قطفة البنزين هي قريبا من نوع زيت الغاز لذا يطلق عليها الزيت الخفيف المعاد تكريره بالعامل

المساعد أو Light Cycle Oil (LCO) إلا أنها أروماتية بكثرة ولها عدد السيتان ضعيف من 18 إلى 23، وعليه لا يمكن إدماجها في حوض وقود الديزل.

• المتبقي و يسمى بالزيت المصفى أو المروق Clarified Oil (CLO) ويسمى أيضا بـ Slurry أي زيت رخو به عوالق صلبة ويعتبر من المنتجات الثانوية وهو زيت ثقيل كثافته = 1.000 يستحصل من الجزء الأسفل لبرج التجزئة للتكسير بطريقة السرير الانسيابي Fluid Catalytic Cracking يستعمل كوقود للمصافي أو كمادة أساس لصناعة أسود الكربون.

أما فحم الكوك الموضوع على الوسيط يحرق في المسترجع Regenerator ثم يبعث الوسيط المنقى إلى المفاعل لاستخدامه من جديد.



الشكل 6.12 مخطط لموقع وحدة التكسير بالعامل المساعد مسبوقة بوحدة إزالة الكبريت في المصفى.

ب- التهذيب البخاري بالوسيط المساعد Steam Reforming

وجود غاز الهيدروجين في المصافي الحديثة أصبح ضرورة أساسية وأهميته تزداد أكثر فأكثر نتيجة الطلب عليه بكثرة لاستخدامه في الإجراءات المحفزة الخاصة بتنقية المنتجات النفطية كالتكرير بالهيدروجين أو تحويل القطفات البترولية الثقيلة كالتكسير الهيدروجيني لرفع جودتها واستعمالها.

لذلك يعتبر **التهذيب البخاري بالوسيط المساعد** أحد المصادر الرئيسية والمكملة مع التهذيب بالوسيط المساعد لإنتاج الهيدروجين.

تستعمل كمادة أولية لهذا الإجراء الغاز الطبيعي، غاز المصافي (غازالوقود Fuel gas)، الغاز المميع السائل،وقطفة النفتا التي لها نقطة نهاية التقطير 200 - 220 °C.

تتلخص عملية **التهذيب البخاري بالوسيط المساعد** في تحويل الهيدروكربونات الخفيفة السالفة الذكر إلى غاز اصطناعي Gaz de synthèse (خليط من H_2 ، CO) عن طريق التفاعل في فرن عند درجات الحرارة المرتفعة حوالي 800°C وضغط حوالي 20 bar، بحضور وسيط مساعد نوعي (النيكل Ni) وبخار الماء.

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

تفاعل التهذيب البخاري بالوسيط المساعد

وبالموازاة مع تفاعل التهذيب بالبخار يتدخل تفاعل تحويل أحادي أوكسيد الكربون (CO) الذي يطلق عليه بتفاعل شيفت Shift والذي عن طريقه نحصل على الهيدروجين وهو المنتج الرئيس في هذا الإجراء كما هومبين في المعادلة التالية:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO_2 + 3H_2 + \text{حرارة}$$

تفاعل عملية تحويل CO

عملية التفاعل الأخيرة تتحقق بشكل جزئي في فرن وعند درجة عالية مع وسيط نوعي (النيكل Ni) وهو تفاعل طارد للحرارة أى (Exothermic reaction).

وبعد هاتين العمليتين يتم معالجة هذا الخليط الغازي عن طريق الامتزاز بالغرابيل الجزيئية (Molecular sieves) حيث تجري عمليتي الإمتزاز والإسترجاع في أجهزة امتزاز واسترجاع تعملان دوريا بالتناوب لمسك كل من CO_2 و CH_4 ويحصل على غاز الهيدروجين نقيا صافيا.

عملية الإمتزاز والإسترجاع تجري تحت ضغوط مختلفة وتعرف باسم امتزاز تحت ضغط متأرجح Pressure Swing Adsorption (P.S.A.).

درجة نقاوة غاز الهيدروجين المستحصل عليه تكون بين 97 و 99.9 % حجما.

ج- التكسير الهيدروجيني Hydrocracking

عند دراستنا للتحويل الكيماوي بواسطة التكسير الحراري أو بواسطة العامل المساعد تم دراسة تحويل الهيدروكربونات الثقيلة ذات قيمة محدودة إلى منتجات خفيفة قد تكون أكثر فائدة وصالحة للاستعمال إذا كانت متطابقة للمواصفات.

التكسير بوجود الهيدروجين يدخل ضمن هذه الأهداف. غير أن له خصائص أخرى ينفرد بها مما جعله يحتل مكانا هاما في المصافي العالمية وينتشر على نطاق واسع.

التكسير الهيدروجيني إجراء يجمع بين تفاعلات التكسير والتنقية الهيدروجينية، يعمل على إزالة جميع الشوائب كالكبريت والنيتروجين وكذلك على إشباع الجزيئات المكسرة بواسطة الهيدروجين لينتج في الأخير هيدروكربونات مشبعة برافينية ونافثينية تدخل ضمن المنتجات ذات القيمة التجارية الشكل 7.12.

وجود الهيدروجين بكثرة يزيد من فعالية نشاط العامل المساعد ويجنب تكوين منتجات مكثفة أثناء التكسير أو عل الأقل الإقلال منها وبالتالي يحد من ترسبات الكوك.

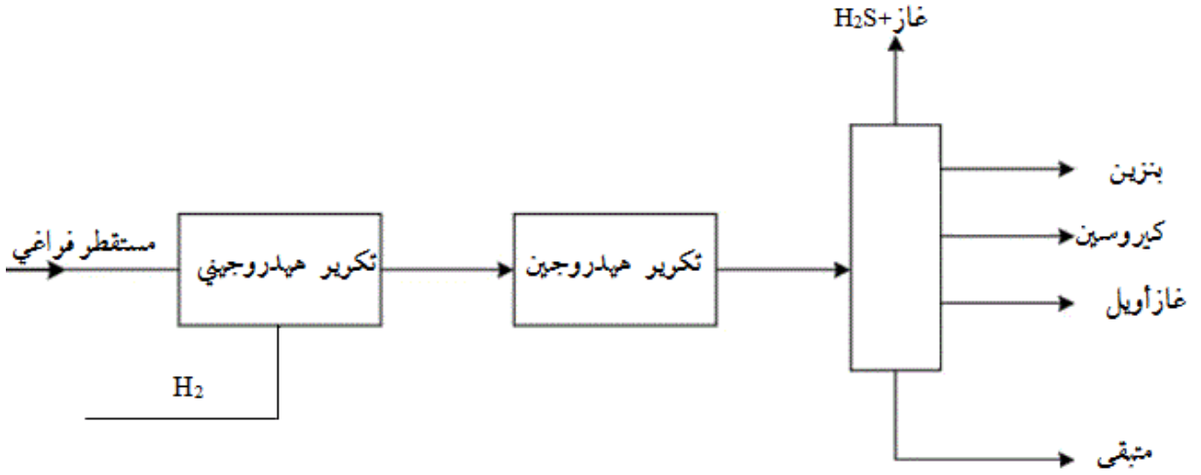
على عكس التكسير بالعامل المساعد يعتبر التكسير الهيدروجيني من الإجراءات المرنة في الحصول على منتجات مختلفة وذات جودة عالية كالكيروسين والغاز أويل والبنزين بشكل أقل وهذا حسب احتياجات السوق بحيث يحمل معه حركية مما يعطي للسوق ارتياحا ورضا.

أما مواد التغذية فهي مستقطرات خفيفة آتية من التقطير الفراغي للنفط الخام أو من إجراءات التحويل التي سبق ذكرها كالتكسير بواسطة العامل المساعد، خفض اللزوجة، التكويك، التحويل أو التكرير الهيدروجيني لمخلفات جوية و فراغية. وقد تخضع هذه المستقطرات مسبقا إلى معالجة قوية قبل أن تمر على التكسير. حيث أن هذه المواد قد تكون تحمل في طياتها بعض

العناصر الضارة في شكل مركبات كمركبات الكبريت والأزوت وهذه الأخيرة كما هو معروف قابلة لتسمم الوسيط المساعد.

يتم إجراء عملية التكسير الهيدروجيني عند درجات الحرارة المنخفضة بحدود 350 إلى 450 °C وذلك لمنع تكويك العامل المساعد وتحت ضغط هيدروجيني قوي بين 150 و 200 bar. للإشارة هنا تستعمل تقنية السرير الثابت حيث لا ينتج الكوك في هذا الإجراء وإذا كان فهو قليل لذا فإن الوسيط المساعد لا يحتاج إلى عملية استرجاع مستمرة.

للإشارة كل إجراءات التكسير الهيدروجيني متقاربة نسبيا. وقد تعمل على مرحلة أو على مرحلتين حسب طبيعة المادة المغذية للعملية وطبيعة المنتجات المراد حصولها.



الشكل7.12 مخطط لموقع وحدة التكسير الهيدروجيني في المصفى.

3.12 عمليات المعالجة النهائية (التكميلية) Finishing Treatment Processes

وتعني العمليات الخاصة بتنقية (Epuration) المنتجات البترولية من الشوائب التي تؤثر بشكل أو بآخر على خصائصها وبالتالي على الجودة التشغيلية لهذه المنتجات. وتتم هذه العمليات:

- عن طريق المعالجة بالهدرجة Hydrotreating

- وعن طريق ما يسمى بعمليات التحلية Sweetening أي التنقية بطرق كيميائية Chemical methods المنتجات النفطية الفاتحة، كغاز البترول المسال، البنزينات المختلفة الآتية من الإجراءات المتعددة كالتكسير بالعامل المساعد، خفض اللزوجة وغيرها، كذلك التفثا كمادة لتغذية الإصلاح الوساطي، المستقطرات المتوسطة كالكيروسين زيت الغاز (الغاز أويل) والمستقطرات الثقيلة زيت الوقود (فيول أويل) وأخيرا وليس آخرا زيوت التزييت في أغلب الحالات تحتوي على شوائب ومركبات غير مرغوب فيها تؤثر على خصائص هذه المنتجات وبالتالي على استخدامها كوقود أوفي مجالات أخرى. ومن هذه الشوائب الحموض النافتينية، الحموض الدسمة، مركبات الكبريت (S) مثل كبريت الهيدروجين والمركبتانات و مركبات تحتوي على عناصر الأزوت (N) والأكسيجين (O) إلى جانب أوليفينات ثنائية Diolefines أو متعددة Polyolefines. لذلك تهدف هذه العمليات إلى تنقية هذه المنتجات من هذه العناصر الضارة قبل تسويقها وذلك لجعلها متطابقة مع المواصفات التسويقية من حيث الرائحة واللون والاستقرار الخ... .

بعض هذه المركبات يمكن التخلص منها بسهولة مثل الحموض العضوية وغير العضوية وكبريت الهيدروجين. أما المركبتانات فإن التخلص منها صعب، لذلك يلجأ رجال المصافي إلى استخدام طرق خاصة. وبصفة عامة تتم المعالجة النهائية باستعمال عدة إجراءات يعتمد في اختيارها على نوعية المنتج الخاضع للتنقية والغرض من إنتاجه والمواصفات المطلوبة فيه.

وقد تكون المعالجة على نوعين:

- المعالجة بالهدرجة الوساطية Hydrotreating
- **المعالجة بوسائل كيميائية** Chemical treating والتي تشمل ما يسمى بعمليات التنقية (Epuration) وعمليات التحلية (Sweetening).

ويجدر التذكير في هذا الصدد أن بعض الإجراءات الخاصة بعمليات التنقية والتحلية القديمة قد بدء في التخلي عنها تماما لما لها من سلبيات. أما المعالجة بالهدرجة فقد تم تطويرها.

1.3.12 المعالجة بالهدرجة الوساطية

لقد سبق أن قلنا أن المركبات الكبريتية والأكسجينية والأزوتية وكذلك الشوائب المعدنية الموجودة أصلا في النفط الخام أو المتشكلة أثناء عملية التكرير والمختلفة من حيث الكمية هي مركبات تضر بجودة المنتجات البترولية من حيث الرائحة والاستقرار أثناء التخزين وبالتالي فهي مصادر للتآكل في الأجهزة والمعدات وتسمم الوسائط المختلفة وتؤثر تأثيرا مباشرا في تلوث البيئة. وقد تزداد نسبتها تبعا لأصل النفط. لذلك نلاحظ في السنوات الأخيرة ازدياد الطلب في السوق على منتجات ذات نوعية جيدة خالية من هذه المركبات وخاصة المركبات الكبريتية.

ومن الإجراءات التي اتجه الاهتمام إليها بكثرة هي عملية انتزاع هذه المركبات بطريقة الهدرجة بحضور الوسيط المساعد حيث يتم تفاعل هذه المركبات مع الهيدروجين بكسر الرابطة C-S، C-O و C-N لتتشكل هيدروكربونات نقية وإزالة في آن واحد الكبريت (S)، الأكسيجين (O) و الأزوت (N) على شكل كبريتيد الهيدروجين H_2S، الماء H_2O و الأمونيا NH_3 على التوالي.

كذلك المعالجة بالهدرجة تتضمن أيضا عمليات تحويل الهيدروكربونات التي تصلح لتحسين بعض الخصائص مثلا تحويل الهيدروكربونات الأروماتية إلى نافثينية لدى الكيروسين لتحسين نقطة التدخين، أيضا عند زيت الغاز أي الغاز أويل فنقص في الكبريت وانخفاض في الهيدروكربونات الأروماتية عن طريق تحويلها إلى نافثينات ينتج عنه رفع العدد السيتاني وتحسين اللون والاستقرار الحراري.

يجدر القول في هذا الإطار أن أغلبية وحدات المعالجة بالهيدروجين المشغلة حاليا موصولة بوحدات التهذيب الإصلاحي إذ أن هذه الأخيرة تمون وحدات الهدرجة بغاز الهيدروجين مباشرة.

أما الوسائط المساعدة لعملية الهدرجة فهي متعددة وتستعمل وفق العنصر الذي يجري عليه العملية وهي تتكون من أكاسد معدنية مثل الكوبلت (Co) والموليبدان (Mo) موضوعة على الألومين ذي مسام. وفي السنوات الأخيرة أصبح يستخدم الحديد كعامل مساعد لتنقية زيوت التزييت.

1.1.3.12 تفاعلات عملية الهدرجة الوساطية

تتضمن تفاعلات عملية الهدرجة الرئيسية من جهة، على كسر الروابط بين ذرات الكربون وذرات كل من الكبريت والأوكسجين والأزوت و من جهة أخرى، هدرجة كيميائية (Chemical Hydrogenation) يتم خلالها تحويل الهيدروكربونات الأروماتية إلى نافثينات. ويمكن تمثيل تفاعلات عملية الهدرجة الوسيطية كالتالي:

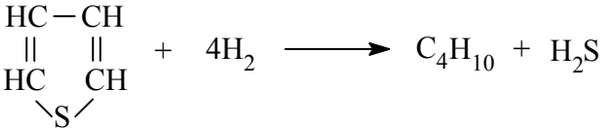
• **نزع الكبريت بالهيدروجين**: Hydrodesulfuration (HDS)

المركبتان وهي كحول كبريتية: $R\text{-}SH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$

الكبريتيد: $R'\text{-}S\text{-}R'' + 2H_2 \longrightarrow R'H + R''H + H_2S$

ثاني الكبريتيد: $R'S\text{-}SR'' + 3H_2 \longrightarrow R'H + R''H + 2H_2S$

التيوفين:



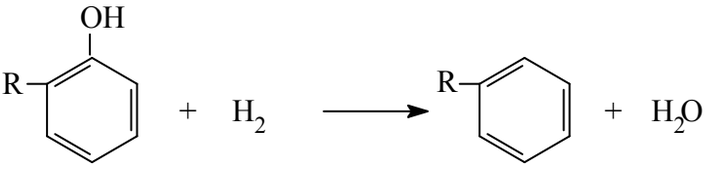
• نزع الأزوت (النيتروجين) بالهيدروجين: Hydrodenitrification (HDN)

الأمينات $R\text{-}NH_2 + H_2 \longrightarrow RH + NH_3$

• نزع الأكسجين بالهيدروجين: Hydrodeoxygenation (HDO)

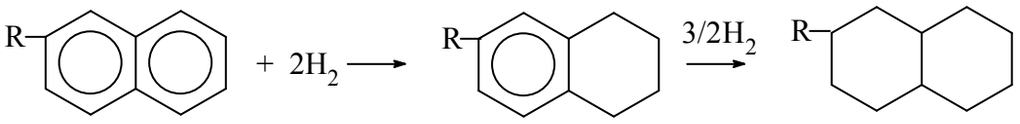
الكحول $R\text{-}OH + H_2 \longrightarrow RH + H_2O$

الفينولات



الأثيرات $R'\text{-}O\text{-}R'' + 2H_2 \longrightarrow R'H + R''H + H_2O$

• هدرجة الهيدروكربونات الأروماتية Hydrogenation of Aromatics



• **نزع المعادن بالهيدروجين**: Hydrodemetallization (HDM)

معادن + هيدروكربونات + H_2 ⟶ مركبات عضوية معدنية

كل التفاعلات هي من نوع طاردي الحرارة حيث تجري في درجات حرارة بين 320 و 400 °C وتحت ضغط يتغير بين

20 و 150 bar. استهلاك مادة الهيدروجين تكثر وفق درجة التنقية وخصائص مادة التغذية.

أما الوسطاء أي العوامل المحفزة فتختلف حسب نوع الهدرجة:
لنزع الكبريت يستعمل الوسيط الزوجي كوبلت – مولبدان Co - Mo.
لنزع الأزوت يستعمل الوسيط الزوجي النيكل- مولبدان Ni – Co.
لنزع الكبريت وهدرجة الهيدروكربونات الأروماتية يستعمل الوسيط الزوجي النيكل – التنجستانNi – W.

2.3.12 المعالجة بوسائل كيميائية

وتشمل عمليات التنقية و عمليات التحلية

1.2.3.12 عمليات التنقية

يدخل ضمن عمليات التنقية عدة إجراءات منها ما أهملت لسبب أو آخر كتكلفتها العالية أو تكوين منتجات طفيلية ثانوية نذكر من الأهم من هذه الإجراءات:

- التقنية بحمض الكبريت المركز،
- المعالجة بمحلول قلوي لتنقية المنتجات النفطية من المواد الحمضية الدسمة،
- التنقية بطريقة سوليتزر " Solutizer ".

2.2.3.12 عمليات التحلية

أما عمليات التحلية فيقصد بها إزالة أو تحويل المركبات الضارة وذات روائح كريهة السابقة الذكر وهي المركبتانات الموجودة أصلا في النفوط الخام أو الناتجة عن تفكيك مركبات كبريتية أخرى أثناء عمليات التكسير الحراري أو الوساطي.

القطفات التي تمسها هذه الإجراءت هي المنتجات الخفيفة الناتجة عن التقطير الأولي، وهي الغازات النفطية المسالة GPL، الكيروسين، بعض المنتجات الخفيفة تم إنتاجها عن طريق عمليات التكسير الحراري والوساطي مثل خفض اللزوجة، التكويك و التكسير الوساطي FCC.

أما طرق التحلية فهي متعددة وقد تم التخلي عن البعض منها نظرا لكلفتها العالية كالتحلية بطريقة الدكتور، التحلية بطريقة هيبوكلوريت الصوديوم، التحلية بواسطة كلوريد النحاس ومع ذلك نشرح دورها باختصار نظرا لما قامت به سابقا.

تشمل عمليات التحلية

- التحلية بطريقة الدكتور
- التحلية بطريقة هيبوكلوريت الصوديوم
- التحلية بواسطة كلوريد النحاس
- التحلية بواسطة العامل المساعد
- نقص في محتوى الكبريت للقطفات الخفيفة عن طريق التحلية أولا ثم استئصال المنتجات الكبريتية المحصل عليها أثناء التحلية.

1- التحلية بطريقة الدكتور

يستخدم في هذه الطريقة أول أوكسيد الرصاص PbO في محلول الصودا الكاوية NaOH وذلك لتحويل المركبتانات والكبريت الحر إذا وجد إلى كبريتيدات ثنائية. وقد تم التخلي عنها نظرا لكلفتها العالية من جهة و العمل على خفض كفاءة مادة رابع أثيلات الرصاص المستعملة لرفع العدد الأوكتاني لوجود بقية المركبات الكبريتية التي لم يتم إزالتها أو تحويلها من جهة أخرى. وتشمل الطريقة على ثلاث مراحل:

أ- الحصول على محلول رصاصيت الصوديوم القلوي بإضافة أول أوكسيد الرصاص PbO إلى محلول الصودا الكاوية.

$$PbO + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2PbO2 + H_2O$$

ب- المعالجة بمحلول رصاصيت الصوديوم القلوي Na_2PbO_2 حيث تتفاعل المركبتانات مع هذا المحلول لتعطي كبريتيد الرصاص $Pb(RS)_2$.

$$2RSH + Na_2PbO_2 \longrightarrow Pb(RS)_2 + 2NaOH$$

ج- تفاعل كبريتيد الرصاص المنحلة في المنتج مع الكبريت الحر لتعطي ثاني كبريتيد وكبريت الرصاص

$$Pb(RS)_2 + S \longrightarrow RSSR + PbS$$

د- استرجاع رصاصيت الصوديوم ليستعمل من جديد في التحلية عن طريق أكسدة كبريت الرصاص PbS إلى كبريتات الرصاص $PbSO_4$ التي تعالج بالصودا الكاوية لتعطي من جديد رصاصيت الصوديوم

$$PbS + 2O_2 \longrightarrow PbSO_4$$

$$PbSO_4 + 4NaOH \longrightarrow Na_2PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$PbS + 2O_2 + 4NaOH \longrightarrow Na_2PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

للتذكير اختبار الطبيب Doctor test هو اختبار لمعرفة مقدار الكبريت (المركبتانات) الموجود في النفط أو المنتجات النفطية عن طريق ما يسمى محلول الطبيب بلومبيت الصودا $Na_2Pb(OH)_4$ Plombite de Sodium

2-التحلية بطريقة هيبوكلوريت الصوديوم

يستخدم الهيبوكلوريت Hypochlorite of sodium كعامل الأكسدة في كثير من المنتجات البترولية للتقليص من روائح المركبتانات ويتدخل في أغلب الأحيان كمكمل لعملية الصودا الكاوية حسب التفاعل التالي.

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

على الرغم من أن هذه الطريقة سهلة في الاستعمال إلا أن كلفتها عالية نظرا للاستخدام المفرط لمادة الهيبوكلوريت. ومن ناحية أخرى فإن بعض البنزينات يمكن أن تكون سببا في تكوين مواد مكلورة التي تعتبر من مسببات التآكل وغير ثابتة وخاصة إذا كانت هذه البنزينات تحتوي على مركبات غير مشبعة كبنزين الإصلاح بالعامل الوسيط أو بنزين التكسير بالعامل الوسيط. لذلك أصبحت هذه الطريقة لا يحبذ استخدامها.

3- التحلية بواسطة كلوريد النحاس

تتم عملية التحلية بواسطة كلوريد النحاس على مرحلتين:

1- مرحلة تحلية المنتج النفطي حيث يجري تحويل المركبتانات إلى مركبات ثنائية الكبريت عن طريق تعاملها وتفاعلها مع كلوريد النحاس Cupric Chloride ($CuCl_2$) لتعطي كبريتيدات ثنائية أي ثاني كبريتيد، ونتيجة لذلك يتحول كلوريد النحاس إلى كلوريد النحاسي Coppery Chloride (CuCl) حسب المعادلة التالية:

$$4RSH + 4CuCl_2 \longrightarrow 2RSSR + 4CuCl + 4HCl$$

2- مرحلة التنشيط (أي الأكسدة) وهي تحويل كلوريد النحاسي Coppery Chloride (CuCl) إلى كلوريد النحاس ($CuCl_2$) بوجود الأكسيجين وحامض الكلورهيدريك حسب المعادلة التالية.

$$4RSH + 4CuCl_2 \longrightarrow 2RSSR + 4CuCl + 4HCl$$
$$4CuCl + 4HCl + O_2 \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$$
$$4RSH + O_2 \longrightarrow 2RSSR + 2H_2O$$

$CuCl_2$: Cupric Chloride، Chlorure Cuivrique، كلوريد النحاس (نحاس ثنائي التكافؤ) CuCl : Coppery Chloride، Chlorure Cuivreux، كلوريد النحاسي (نحاس أحادي التكافؤ).

4- التحلية بواسطة العامل المساعد

من بين الطرق المستعملة حاليا وواسعة الانتشار في هذا المجال وتعتبر البديل الأفضل للوحدات الكيميائية التي سبق شرحها هي تقنية **التحلية بواسطة العامل المساعد** لهذه التحلية طريقتان وهما:

1- **طريقة ميروكس** Merox Method وقد أخذ الاسم من العبارة Mercaptan Oxidation وهو إجراء طورته شركة يونيفرسال أويل برواكتس UOP حيث يتم أكسدة المركبتانات في محلول الصودا الكاوية بوجود وسيط.

لهذه الطريقة نوعان:

• **النوع الأول**: ذات المرحلة الواحدة حيث ينفخ في المزيج هيدروكربونات محلول الصودا الكاوية بحضور العامل المساعد في جو الأكسجين لتتحول المركبتانات ذات الرائحة الكريهة والتآكل في المنتج النفطي إلى ثاني كبريتيد وهي مركبات مستقرة ومتعادلة أي Neutral وفق المعادلة التالية:

$$2RSH + 1/2O_2 \xrightarrow[NaOH]{} RSSR + H_2O$$

وقد يكون الوسيط منحلا في الصودا الكاوية أو محمولا على سرير.

• **النوع الثاني**: ذات المرحلتين

أ- المرحلة الأولى ويعبر عنها بالاستخلاص Extraction حيث تستخلص المركبتانات بمحلول مائي للصودا الكاوية حسب المعادلة:

$$RSH + NaOH \rightleftharpoons NaSR + H_2O$$

وبما أن التفاعل في هذه المرحلة عكوسا فإنه من الصعب نزع المركبتانات نزعا كاملا بالاستخلاص فقط. ولجعله يسير باتجاه واحد نحو اليمين يتطلب الشروط التالية:

- درجة حرارة منخفضة،
- وزن جزيئي منخفض للمركبتانات،
- تركيز عالي لمحلول الصودا الكاوية.

ب- المرحلة الثانية ويعبر عنها بمرحلة التحلية وفيها يتم التخلص من بقايا المركبات المركبتانية الموجودة في المنتج المستخلص وذلك عن طريق مزج هذا الأخير بمحلول الصودا الكاوية ثم ينفخ فيه الهواء بحضور وسيط في درجة حرارة عادية، حيث يتم التفاعل كالآتي:

$$NaSR + 1/2O_2 + H_2O \rightleftharpoons RSSR + 2NaOH$$

في هذه العملية يتم تقليل محتوى الكبريت في المنتج النفطي المعالج ولكن بالمقابل تجعل هذا الأخير مطابقا لمعايير الجودة والمواصفات وخاصة فيما يخص المركبتانات التي تم تحويلها بشكل كامل. وهذا ينطبق على غاز البترول المميع ووقود النفاثات.

المفاعل الأساسي في هذه العملية هو أكسجين الهواء. التفاعل يجري تقريبا عند 50 °C وتحت ضغط 5-6 bar، بوجود الصودا والوسيط أساسه الكوبلت Co.

يتميز إجراء ميروكس بمرونته إذ يمكن أن يعالج تقريبا كل المنتجات النفطية الخفيفة والمتوسطة بين غاز البترول السائل إلى الغازأويل. أما المنتجات عالية درجة الغليان فلا يمكن معالجتها إلا بالوسطاء الثابتة.

كذلك من أهم مزايا هذا الإجراء هو الكلفة التي ليست عالية بالنسبة لوحداته ولا تلوث في البيئة بالإضافة إلى الظروف التشغيلية العادية كما سبق ذكرها.

2- **طريقة بندر** Bender Method لشركة سنكلار ريفيننغ كومباني Sinclair Refining وهو إجراء مشابه لطريقة الدكتور ويعتمد على استخدام أكسيد الرصاص محمولا على أجسام ثابتة.

4.12 العمليات الخاصة بحماية البيئة

وهي العمليات التي من خلالها يسعى رجال المصافي إلى العمل على تخفيض تلوث الجو والماء وذلك عن طريق تنقية الغازات الحامضية الملوثة للجو المكونة أساسا من غاز كبريتور الهيدروجين الآتي في أغلب الأحيان عند تطهير وحدات التكسير الحراري والتكسير بالوسيط المساعد. وتشمل أيضا العمليات الخاصة بمعالجة المياه الملوثة الصادرة من وحدات إزالة الأملاح والمياه، ووحدات المعالجة بالهيدروجين ... الخ، بالإضافة إلى معالجة الأدخنة المتطايرة.

أ- معالجة الغازات الحامضية

تحتوي معظم غازات المصافي عادة علاوة على الهيدروكربونات الغازية قطفات C_1 - C_2 و GPL على ما يسمى بالغازات الحامضية والمشكلة أساسا من غازي كبريتيد الهيدروجين H_2S و/أو ثاني أوكسيد الكربون CO_2. وجود هذه

المواد في غازات المصافي عند استعمالها كوقود في المصافي أو لاستعمالات أخرى تسبب مساوئ ومشاكل كالتلوث والتآكل أو احتمال انسداد المجاري خاصة عند انجماد CO_2 عند درجات الحرارة المنخفضة. لذلك من الضروري تنقية وتطهير غازات المصافي من هذه الغازات الحامضية المضرة.

يتم إزالة الغازات الحامضية بغسل غازات المصافي عن طريق الامتصاص باستعمال محاليل مسترجعة.

ومن المحاليل المستخدمة بكثرة مجموعة المحاليل الأمينية وهي:

أمين أحادي الإيثانول	$(CH_2CH_2OH)\,NH_2$	Monoethanolamine (M.E.A.)
أمين ثنائي الإيثانول	$(CH_2CH_2OH)_2\,NH$	Diethanolamine (D.E.A.)
أمين ثالثي الإيتانول	$(CH_2CH_2OH)_3$	Triethanolamine (TEA)

التفاعل يعطي خليط سائل حسب إحدى المعادلات التالية:

$$(CH_2CH_2OH)NH_2 + H_2S \rightleftharpoons (CH_2CH_2OH)\,NH_4S$$

$$(CH_2CH_2OH)_2NH + H_2S \rightleftharpoons (CH_2CH_2OH)_2\,NH_2HS$$

$$R_2NH + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons R_2NH_2HCO_3$$

وقدتم اختيار محلول (D.E.A.) للاعتبارات التالية وهي:

أن قابلية الذوبان لغازي H_2S و CO_2 في محلول أمين أحادي الإيثانول M.E.A. كثيرة مقارنة بمحلول أمين ثنائي الإيثانول D.E.A. وهذا معناه أن كمية المحلول M.E.A. لعملية الغسل تكون قليلة.

غير أنه تبين أن محاليل M.E.A. ينشأ مع بعض الشوائب مثل COS بعض المركبات غير قابلة للاسترجاع مسببة في ذلك استهلاك كبير في المحلول ذاته، لذلك ينصح عند غسل غازات المصافي استخدام أمين ثنائي الإيثانول $(CH_2CH_2OH)_2\,NH$.

أما محلول M.E.A. فإنه يمكن استعماله لمعالجة الغاز الطبيعي الذي يعتبر بالأساس نظيفا.

بعد عملية الغسل يتم تجديد الأمين الغني بغاز H_2S ثم استرجاعه إلى أبراج الامتصاص. أما غاز H_2S فإنه يبعث إلى وحدة إنتاج الكبريت الحر عن طريق تفاعل كلوس (إجراء كلوس Claus Process).

ب- معالجة مياه الصرف

تعتبر مياه الصرف الآتية من الوحدات المختلفة العاملة في المصافي كوحدة إزالة الماء والأملاح، وحدات التقطير الجوي والفراغي، المعالجة بالهيدروجين،وحدات التكسير بالعامل المساعد،وحدات التكويك وخفض اللزوجة وغيرها، مياه ملوثة.

وقد تحتوي هذه المياه على مواد سامة كآثار السيانير علاوة على مختلف الأملاح مثل كلوريد الصوديوم، كلوريد و كبريتيد الأمونيوم وغيرها.

لذلك من الضروري جمعها في مكان خاص لتصفيقها أولا من بعض الشوائب ثم بعثها إلى أبراج التعرية الخاصة بمياه الصرف.

الفصل الثالث عشر

التـقطـير

لقد سبق أن تم التطرق إلى مختلف الطرائق والتقنيات المستعملة في عمليات التكرير وفي المجالات الخاصة بشكل مختصـر في الباب الثاني عشر. غير أن عمليات التقطير أو الفصل تبقى التقنية الأساسية والأولى في الاستخدام والمطبقة على كل النفـوط في كل مصافي التكرير في العالم والتي بدونها لا يمكن مواصلة أي إجراء من الإجراءات الـتي سـبق ذكرهـا. لـذا أول معالجـة يخضع لها البترول في المصافي بعد استخراجه من البئر وبعد تنظيفه وتنقيته من الشوائب والماء والأملاح هي عملية التقطير.

كذلك تستعمل عملية التقطير تقريبا على جميع المنتجات الآتية من عمليات التحويل بهدف الحصول على منتجـات ذات المجال التطاير الدقيق. وفي بعض الحالات فإنه يمكن عن طريق عملية التقطير التجزيئي والتي سنتكلم عنها بالتفصيل لاحقا، تحويل القطفات المحصل عليها من التقطير المباشر إلى هيدروكاربونات فردية بحتة مثل العناصر الأوليـة للمجموعـة البرافينيـة كالإيتان، البروبان و البوتان أو الأوليفينية كالأثيلين والبروبيلين... الخ للاستخدامات في عمليات البتروكيمياء.

إذن عملية التقطير هذه، هي من العمليات التي تسمح بفصل أو تجزئة نفط خام أو خليط متعدد العناصـر إلى مركبـات أو قطفات تتمتع بخصائص نوعية حسب الاستعمال أو إعادة تقطير مادة لعزلهـا أو لمعالجتهـا حيـث العامـل الأساسـي لعمليـة التقطير هو الحرارة بحيث تفصل المركبات أو المنتجات النفطية حسب درجـات غليانهـا أي الاخـتلاف في التطـاير أو التبخـر لهذه العناصر. ويتوقف هذا التطاير على الحجم الجزيئي للمركبات بحيث يكبر التطاير عندما ينخفض الحجـم الجزيئـي لهـذه العناصر وينخفض بقدر ما يكبر الحجم الجزيئي لها. وبذلك تتم عملية الفصل وفقا للحجم الجزيئـي، فمـثلا البنـزين سـائل أخف من الكيروسين فهو يتبخر بسهولة بينما الكيروسين والغاز أويل وما فوق فيلزم لتبخيرها درجات حرارة أعلى.

وعند تقطير نفط خام أو مزيج متكون من عدة عناصر غازية وسـائلة تختلـف في درجـات غليانهـا فـإن المقطـر يكـون في بادئ الأمر الأكثر إغناءا بالعناصر الأولى (الخفيفة) التي استطاعت أن تفلت عند درجات الحـرارة القليلـة الارتفـاع بينمـا في القطفات الأخيرة المتبقية يزداد تركيز العناصر الثقيلة. ومع استمرار عملية الـتقطير يـزداد تركيـز كـل مـن المـواد المقطـرة في القطفات المقطرة وتكثر المواد المتخلفة في البقايا بصورة تدريجية إلى أن يتبخر السائل بكامله.

هذه التغيرات في التراكيز، تعزيز المواد المتطايرة في القطفات وزيادة المواد الثقيلة في المتبقات جاءت نتيجة قـوانين فيزيائيـة بسيطة يتحكم فيها مايسمى « بالإتزان سائل- بخار». لذا فإنه عندما نسخن سائل في سعة مغلقـة فـإن هـذا السـائل يتبخـر ويتحول إلى طور سائل وطور بخاري عند درجة الحرارة والضغط السائدين في السعة وبذلك تتكـون حالـة الاتـزان بحيـث لا يتغير هذا الأخير إلا عندما تتغير درجة الحرارة والضغط في السعة.

غير أن هذا السائل المتكون في أكثر الأحوال من عناصر مذابة لا يمكن بالتقطير العادي فصل العناصر الأكثر تطايرا فصلا دقيقـا بل ويحبسها ذائبة في السائل المتبقي. لذلك وحتى يكون الفصل كاملا ودقيقا وبالتالي الحصول على قطارات ومتبقيات نقيـة، يعـاد تقطير هذا المخلوط عدة مرات أو ما يسمى بعملية تكرير التقطير (Rectification) وسنتطرق لهذا الموضوع لاحقا.

وبما أن عمليات التقطير ذات طبيعة فيزيائية تخضع لقوانين فيزيائية بسيطة كما سبق ذكرها، ومن أجل فهم هذه العمليات وآلياتها فهما جيدا يجدر بنا التطرق إلى بعض المفاهيم والمبادئ الأساسية والعوامل التي على أساسها تتم عمليات التقطير.

1.13 المفاهيم الأساسية لعمليات التقطير، التبخر، الغليان، التقطير

أ- التبخر أو التبخير Vaporization

بشكل عام يقصد بعملية التبخر الانتقال من حالة سائل إلى حالة بخار. غير أن لعملية التبخر مفهومان وذلك وفق الطريقة التي بتم فيها التبخر. فإذا كان التبخر يجري في اتجاه واحد أي لا عكوس على كل سطح السائل وعند أي درجة حرارة وبدون غليان للسائل يطلق عليه باللغة الأجنبية Evaporation . فهو تبخر بطئ ولا يخضع لأي مصدر حراري ويقع على التماس بين السائل والهواء. وإذا كان السائل غير متحرك فإن التبخر يصبح سكونيا (إستاتيا) Static Evaporation.

تلاحظ هذه الظاهرة في صهاريج التخزين للنفط والمنتجات النفطية، وتسمى بتنفس الصهاريج وهي نتيجة طبيعية لتمدد الحجم الغازي الذي يعلو سطح السائل بتأثير حرارة الجو المحيطة بالصهاريج. ويزداد التبخر نشاطا عندما تزداد درجة حرارة الجو، وبعبارة أخرى عندما تصبح الظروف المحيطة ظروفا ديناميكية (أي حراكية) أي عندما يكون الهواء أو الغاز الموجود على سطح السائل متحركا.

أما إذا كان هذا التبخر يجري بشكل عكوس على كل كتلة السائل ويخضع لمصدر حراري فيحول السائل إلى غاز عن طريق الغليان فإنه يطلق عليه باللغة الأجنبية Vaporization.

ب- الغليان Ebullition

يفهم من الغليان الانتقال بالسائل إلى حالة بخار بواسطة حرارة، عندئذ يكون كل من الطورين السائل والبخار في حالة اتزان. وسنحاول تطبيق هذه المفاهيم على الأجسام النقية ثم على المركبات المعقدة.

ج- التقطير

لقد تشكلت لدينا أثناء عملية الغليان أبخرة، فإذا سحبت هذه الأبخرة، وتم تبريدها ثم تكثيفها لتصبح حالة سائلة، يسمى هذا الإجراء بعملية التقطير. إذن فعملية التقطير عبارة عن عملية مكملة تتلخص في غليان وتبخر جسم ما أو قطفة ما في جهاز تقطير (أنبيق)، يتبعها تبريد الأبخرة المشكلة لتكثيفها وتحويلها إلى طور سائل.

أ- حالة الأجسام النقية (80)

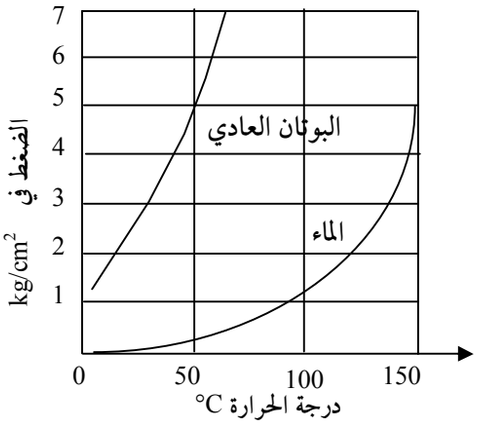
1- الغليان لجسم نقي

كما سبق ذكره أنفا أنه في حالة التبخر الإستاتي، فإن الضغط البخاري يكون أدنى من الضغط السائد بالوسط الجوي. وعند تسخين سائل نقي ما في دورق للتقطير في المختبر، وليكن هذا السائل النقي ماءا مثلا، فإن هذا الأخير يمتص كمية من لحرارة (الحرارة المحسوسة[1])، وكلما ارتفعت درجة الحرارة، يصبح بمقدور عدد كبير من جزيئات السائل بفضل الطاقة التي اكتسبتها من الحرارة أن تتخطى سطح السائل، لتتحول إلى الطور البخاري. ويعمل عادة الضغط الجوي الموجود فوق سطح السائل على الحد من تشكيل الأبخرة. إلا أن حرارة السائل تزيد من عدد الجزيئات التي تخرج من سطح السائل، وبالتالي يزداد بدوره الضغط البخاري للسائل.

[1] الحرارة المحسوسة: الحرارة التي ترفع حرارة الجسم أو تتخفضها.

وعند درجة حرارة معينة و الضغط يكون مساويا لـ 760 mm Hg أو $1.0336\ kg/m^2$ حيث يصبح الضغط البخاري للسائل النقي مساويا أو معادلا للضغط الذي يتحمله هذا السائل، عندئذ يضطرب سطح السائل وتتكون الأبخرة بسرعة في جميع أنحاء السائل، وتتشكل فقاقيع البخار، عندئذ يقال أن السائل يغلي، وتسمى درجة الحرارة التي يغلي عندها السائل النقي بـ"درجة حرارة غليانه". وتبقى هذه الدرجة الحرارية ثابتة إلى أن يتبخر السائل كليا. هذا ويتميز كل سائل نقي بدرجة حرارة غليانه.

من خلال ما تقدم يمكن رسم منحنى تغيير درجة حرارة الغليان وفق الضغط المعمول به ويسمى هذا المنحنى بمنحنى ضغط البخار المشبع أو ضغط البخار. الشكل 1.13 يمثل هذا المنحنى لكل من الماء والبوتان العادي. ومثل ما قيل في الماء والبوتان العادي يقال لأي هيدروكربون نقي.



الشكل 1.13 الضغط البخاري لكل من الماء والبوتان العادي.

كذلك تتأثر درجة غليان السائل بتغير الضغط الموجود في الإناء.

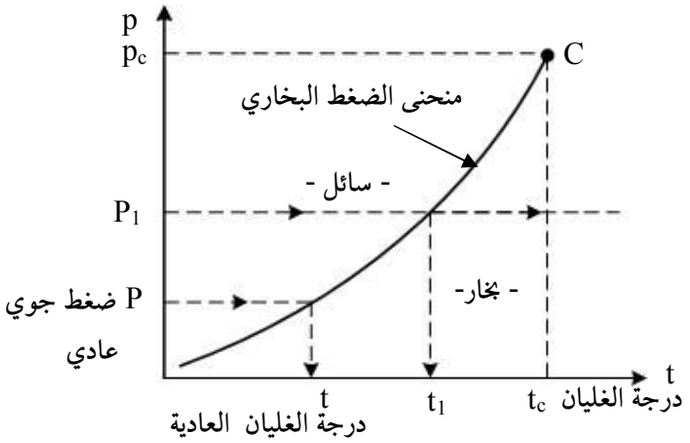
فمثلا، الكل يعرف أن الماء النقي يغلى في درجة 100 °C وضغط جوي 760 mm Hg، فإذا غيرنا الضغط في الإناء الذي يحوي الماء كالقدر المضغوط المستعمل للطبخ في البيوت مثلا، فإن درجة الغليان تتغير باتجاه تغيير الضغط أي ترتفع برفع الضغط فوق السائل وتنخفض بخفضه.

إذن الضغط البخاري عند درجة معينة يمثل اتجاه الجزئيات التي تنفلت من الطور السائل.

2- التبخير لجسم نقي

نحن نعرف الآن أن أي جسم نقي يغلي عندما يكون ضغطه البخاري يساوي الضغط الذي يتحمله.

وكما سبق ذكره فإن درجة غليان السائل النقي تتأثر بتغير الضغط الموجود في الإناء. فإذا قمنا بتسخين نفس الجسم النقي مع ضغوط جديدة فإن لكل ضغط جديد p_1 يتناسب ودرجة حرارة غليان t_1 الجسم. ونتيجة لذلك يمكن رسم منحنى الضغط البخاري للجسم النقي الذي يعطي العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة. هذا المنحنى هو الذي يحدد مجال كل من السائل والبخار كما هو موضح في الشكل رقم 2.13. إلا أن منحنى ضغط البخار محدد في منطقة الضغوط العالية تسمى بالنقطة الحرجة C حيث يلتقي فيها كل من الضغط الحرج p_c ودرجة الحرارة الحرجة t_c. للتذكير، عند هذه



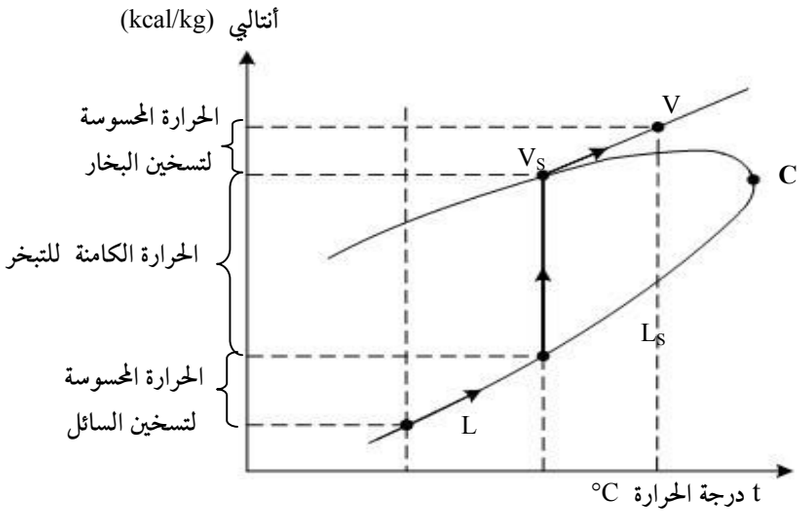
الشكل 2.13 منحنى الضغط البخاري لجسم نقي.

النقطة لا يمكن تحويل الطور السائل إلى الطور البخاري أوالعكس أو التمييز بينهما وبالتالي لا يوجد فرق في الخصائص الفيزيائية لكل من السائل والبخار كالكثافة، معامل الانكسار، الخ .

ومن جهة أخرى وانطلاقا من حالته السائلة للجسم النقي، فإذا استمر تسخين هذا الأخير وتم تزويده بالكالوريات عند ضغط ثابت فإن كمية الحرارة الممتصة لعملية التسخين وفق درجات الحرارة تقيس ما يسمى بتغير المحتوى الحراري أو الأنتالبي. هذه الأخيرة تمثل مجموع الكميات الحرارية المحسوسة اللازمة التي بواسطتها تم تحويل الجسم من السائل إلى بخار.

الشكل 3.13 تبدأ المرحلة الأولى بالتسخين التدريجي للسائل الأصلي (L) حيث يزود هذا الأخير بما يسمى الحرارة المحسوسة إلى غاية درجة حرارة غليان الجسم أي عند نقطة (L_S)، أين يصبح الجسم سائلا مشبعا. ثم تأتي عملية تبخر السائل المشبع بدءا من درجة حرارة غليان الجسم ويستمر هذا التبخر بدرجة حرارة ثابتة، إذ نحصل في الأخير على بخار يطلق عليه البخار المشبع ممثلا في نقطة (V_S). في هذه الحالة كمية الحرارة اللازمة لتحويل السائل النقي من حالتها لسائلة إلى حالة بخار عند درجة حرارة

غليانه تسمى أنتالبي التبخر أو الحرارة الكامنة للتبخر (Λ). وبين (L_S) و (V_S) أثناء عملية التبخر يكون كل من الطورين السائل والبخار في حالة اتزان سائل- بخار وهما مشبعان.



الشكل 3.13 مخطط يبين الألنتابي لجسم نقي.

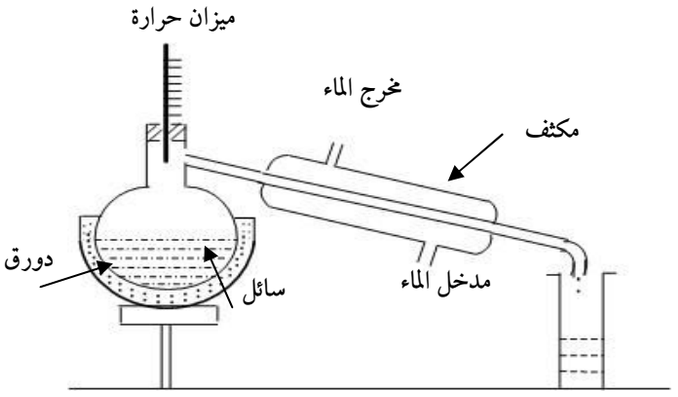
أخيرا تزويد البخار أيضا بالحرارة المحسوسة يسمح بتوسيع من جديد درجة الحرارة والابتعاد عن ظروف التشبع حيث نحصل على ما يسمى بخار جاف أو بخار مفرط الإحماء (V).

انطلاقا مما سبق فإن تطور كمية الحرارة المزودة على طول خط الحرارة تسمى بالمحتوى الحراري أو الأنتالبي. إذن فإن الحرارة الكامنة للتبخر مرتبطة بدرجة الحرارة وكذلك بالضغط أو بالأحرى بالضغط البخاري عند درجة الحرارة المعينة. كذلك إذا عكسنا العملية وانطلاقا من بخار جاف حيث تبدأ العملية على التوالي بخفض درجات الحرارة أي بتلطيف البخار أولا إلى التشبع ثم إلى التكثيف مع إعادة الحرارة الكامنة، في هذه الحالة تسمى هذه الحرارة حرارة التكثيف وأخيرا نصل إلى حالة ما يسمى بالتبريد الدوني أي مادون درجة التكاثف.

3- التقطير لجسم نقي

بالنسبة لجسم نقي، فإن عملية التقطير تتم في درجة حرارة ثابتة تعادل درجة حرارة غليان هذا الجسم عند الضغط المعمول به. وتستعمل هذه العملية عادة لسائل للتخلص من مواد ذائبة كتقطير الماء مثلا. هذه العملية يمكن أن تجري في

جهاز مخبري بسيط كما هو مبين في الشكل 4.13. معرفة عملية التقطير ومستوى إنجازها تتـم في كل الأحوال عن طريق ما يسمى منحنى التقطير، الذي يبـين العلاقة بين درجـة حرارة غليان الجسم والنسبة المئوية للمقطر.

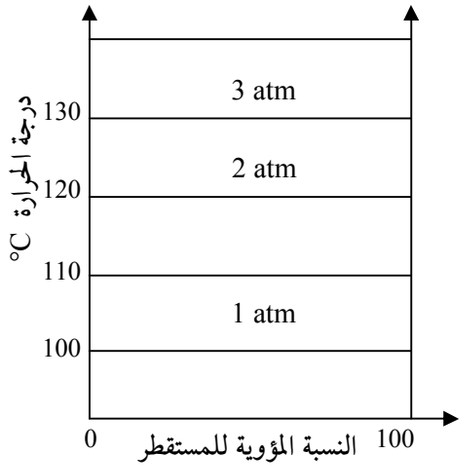


الشكل 4.13 جهاز تقطير بسيط في مختبر.

منحنيـات التقطير بالنسبة للأجسام النقية تكـون عـادة خطوطا أفقية الاتجاه، كما هــو موضـح في الشكــل 5.13 بالنسبة للمـاء والذي يبين منحنيات تقطـير المـاء لضغــوط مختلفة.

ب- حالة المخلوط ثنائي التركيب

سنحاول تطبيق المفاهيم السالفة الذكر عـلى منتجات ثنائية التركيب والموجـودة بكثـرة في المصافي كخليط البروبان والبوتان. هذه المخالط تتبع تقريبا قوانين الغازات المثـالية. ولكنـنا في صناعة البترول كثيرا ما نلتقي بالغازات الحقيقية والتي تختلف ظروف سلوكـها بشدة عن تلـك الغازات المثالية. وقد سبق أن تكلمنا عن هـذه الحالات.



الشكل 5.13 تقطير الماء عند ضغوط مختلفة

1- الغليان لمخلوط ثنائي التركيب

لقد قلنا أن أي جسم نقي يغلي عنـدما يكون ضغطه البخاري يساوي الضغط الخارجي الذي يتحمله. وأن الضغط البخاري يرتفع كلمـا ارتفعت درجـة حرارة الجسـم. وهو يقيس اتجـاه انفـلات الجزيئات من الطور السائل. ولكن ما المقصود بالضغط البخـاري ومـا دوره في عمليات التقطير.

من الأمور الأساسيـة عنـد دراسة مبادئ التقطير معرفة توزيع المادة بين طوري البخاري والسائل. ولتفسير هذه المفاهيم وأخرى يستخدم لهذا الغرض قوانين بسيطة تقوم علي أساسها كل عمليات التقطير وتكرير التقطير. ونبدأ في هذا المجال

بقانون راؤولت Raoult low.

1.1- قانون راؤولت Raoult Low

نشير في البداية أن قانون راؤولت يدرس حالة الأبخرة الموجودة في حالة اتزان مع الطور السائل ويأخذ في الاعتبار تأثير ضغط كل مركب وتركيزه على الضغط الكلي للمخلوط، لذلك ينص القانون كالتالي:

الضغط البخاري الكلي π للمخلوط في الطور السائل يساوي مجموع الضغوط الجزئية لمكوناته.

$$\pi = \sum P_i \qquad [1.13]$$

حيث:

P_i – ضغط جزئي للمركب (i)

أما **الضغط البخاري الجزئي** P_i **للمركب** (i) يعين كحاصل ضرب ضغط بخاره الحقيقي π_i (كما لو كان وحده عند نفس درجة الحرارة المخلوط) في كسره الجزيئي (Mole fraction (x_i) في المخلوط، أي:

$$P_i = \pi_i x_i \qquad [2.13]$$

حيث: π_i – الضغط البخاري الحقيقي للمادة (i) عند نفس درجة حرارة المخلوط.

x_i – التركيز الجزيئي للمادة (i).

لنأخذ الآن مخلوطا ثنائي التركيب A و B، وطبقا لقانون راؤول نحصل على المعادلة التالية:

$$\pi = P_A + P_B \qquad [3.13]$$

حيث

$$P_A = \pi_A x_A \qquad [4.13]$$

$$P_B = \pi_B x_B \qquad [5.13]$$

π_A – الضغط البخاري للجسم A كما لو كان وحده عند درجة حرارة الخليط

x_A – التركيز الجزيئي للجسم A ويساوي

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad [6.13]$$

π_B – الضغط البخاري للجسم B كما لو كان وحده عند درجة حرارة الخليط

x_B – التركيز الجزيئي للجسم B ويساوي

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \qquad [7.13]$$

n_A – عدد المولات للمركب A

n_B – عدد المولات للمركب B

بالنسبة للمخلوط ثنائي التركيب A و B، فإن الطور السائل يتبع المعادلة التالية

$$\pi = \pi_A x_A + \pi_B x_B \qquad [8.13]$$

ومن جهة أخرى وبالنسبة للمخلوط ثنائي التركيب A و B، يمكن أن نكتب التالي:

$$x_A + x_b = 1 \qquad [9.13]$$

أي

$$x_B = 1 - x_A$$

وفي هذه الحالة ودائما وبالنسبة للمخلوط ثنائي التركيب A و B، نقول أن:

x – يمثل القطفة المولية للمركب الخفيف كثيرا في الطور السائل، أما المركب الثقيل فإنه يصبح (1 – x).

y – يمثل القطفة المولية للمركب الخفيف كثيرا في الطور البخاري، أما المركب الثقيل فإنه يصبح (1 – y).

وفي هذه الحالة يكتب قانون راؤول كالتالي:

$$\pi = \pi_A x_A + \pi_B (1 - x) \qquad [10.13]$$

2.1- نقطة التـفقع Bubble point

إذن وانطلاقا من هذا وكما سبق ذكره فإن السائل يبدأ يغلي عندما يكون ضغطه البخـاري π يسـاوي الضـغط الخـارجي الذي يتحمله. لذا فإن درجة الحرارة التي يبدأ الخليط عندها يتبخر أي عندما تظهـر فيـه أول فقاعـة تسـمى **بدرجـة حـرارة التفقع أو نقطة التفقع** t_B وهي الدرجة الحرارة التي يبدأ عندها الغليان. وهي توافق نقطة الإتزان: % 0 تبخـر و % 100 تكاثف وإذا كانت درجة الغليان لجسم نقي تعتمد فقط على الضغط فإن نقطـة التفقـع t_B لمخلـوط تعتمـد في الوقـت نفسـه على الضغط وعلى مكونات هذا المخلوط مثلا إذا كان هذا الأخير ثنائي التركيب وهذا ما يتوافق وقانون راؤولت.

$$\pi = \pi_A x_A + \pi_B x_B \qquad [11.13]$$

2- التبخر لمخلوط ثنائي التركيب

وإذا استمرينا في عملية تسخين المخلوط بعد بدء الغليان، تبدأ عملية التبخر مصحوبة مع امتصاص الحرارة الكامنة، غـير أن هذا التبخر لا يتم عند درجة حرارة ثابتة كما هو الحال بالنسبة للأجسام النقية.

وكما قلنا سابقا فإن الضغط البخاري للجزئيات هو انفلات هذه الأخيرة من الطور السائل. وبالتالي فإن أحـد مكونـات المخلوط يتبخر بسرعة أكثر من الأخر وعندئذ يتغير الطور السائل. ونحن نعرف أن نقطة التفقع تعتمد على مكونـات الطـور السائل. إذن نقطة التفقع هذه تزداد بشكل طبيعي أثناء عملية التبخر، والسائل يصبح غنيا بالمركب الأكثر ثقلا أي (الذي لـه الضغط البخاري الأكثر انخفاضا).

هذه الحرارة الماصة أثناء التبخر تساوي متوسط مجموع حرارات مركبي المخلـوط الـذي انتقـل إلى حالـة الطـور البخـاري وتسمى المحتوى الحراري أو الأنتالبي.

ومن ناحية أخرى إذا كان الطور السائل يتبع قانون راؤول كما أشرنا إلى ذلك سابقا فإن الطـور البخـاري ينظمـه قـانون دالتون Dalton.

1.2- قانون دالتون Dalton Law

لنفرض أنه يوجد مركب على شاكلة غاز أو بخار يملأ حجما V وتحت ضغط p_1. فإذا أدخل في هـذا الحجـم أي غـاز أو بخار أخر فإن هذا الأخير ينتشر في كل الإناء كما لو كان فارغا لا يحتوي علـى المركـب الأول. فـإذا رمزنـا إلى ضـغط الغـاز الثاني الذي أدخل في الإناء بالرمز p_2 فإن الضغط الكلي للمنظومة المكونة من مركبين يعبر عنه بالمعادلة التالية أي:

$$P = p_1 + p_2 \qquad [12.13]$$

وإذا كان المخلوط مكونا من عدة مركبات فإن المعادلة تتخذ الصيغة التالية:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i \qquad [13.13]$$

أو $$P = \sum_{1}^{i} p_i \qquad [14.13]$$

وينص قانون دالتون على أن الضغط الكلي لمخلوط الأبخرة التي لا تتفاعل مع بعضها كيميائيا يساوي مجموع الضغوط الجزئية للأبخرة المكونة للمخلوط.

الضغط الجزئي لأي من الأبخرة أو الغازات الموجودة في المخلوط البخاري يساوي حاصل ضرب الضغط الكلي في المنظومة في الكسر الجزيئي للمركب الموجود في الطور البخاري.

$$p_i = Py \qquad [15.13]$$

نأخذ الآن مخلوطا ثنائي التركيب A و B، وطبقا لقانون دالتون نحصل على المعادلة التالية بالنسبة للمركب A.

إذن $$p_A = Py_A \qquad [16.13]$$

للتذكير وحسب قانون راؤولت السالف الذكر بالنسبة للطور السائل فإن:

$$p_A = \pi_A x_A \qquad [17.13]$$

وعن طريق المعادلتين [16.13] و [17.13] يتضح لنا أن طوري السائل والبخاري يشكلان حالة اتزان عندما يكون الضغط الجزئي لكل مركب في الطور السائل مساويا للضغط الجزئي لنفس المركبات في الطور البخاري حسب العلاقة التالية:

$$P\,y_A = \pi_A\,x_A \qquad [18.13]$$

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{\pi_A}{P} = K \qquad [19.13]$$

أي $$y_A = \frac{\pi_A}{P}\,x_A \qquad [20.13]$$

حيث : K – يمثل ثابت الاتزان Equilibrium constant بين طوري السائل والبخار.

وهذا يعني أنه عند حالة الاتزان تكون نسبة تركيز المركب بين طوري السائل والبخار ثابتة عند درجة حرارة وضغط معينين.

وحسب المعادلة [10.13] نكتب

$$\pi = \pi_A\,x_A + \pi_B\,(1 - x_A) \qquad [21.13]$$

يمكن تعيين تركيز المركب في الطور السائل

$$x_A = \frac{\pi - \pi_B}{\pi_A - \pi_B} \qquad [22.13]$$

ويعين تركيز المركب في الطور البخاري من المعادلة [20.13]

$$y_A = \frac{\pi_A}{P}\,\frac{\pi - \pi_B}{\pi_A - \pi_B} \qquad [23.13]$$

2 – نقطة الندى أو نقطة التكاثف Dew point

الكلام عن التبخر يسوقنا بالضرورة إلى الحديث عن نقطة الندى.

إذن مع استمرار عملية التسخين فإن قطفات البخار تكبر وتكبر إلى غاية درجة حرارة تختفي عندها آخر قطرة من السائل تليها عملية التكثيف مباشرة بواسطة جهاز للتبريد (مكثف)، عندئذ تظهر أول قطرة من السائل عند درجة حرارة يرمز لها بـT. هذه درجة الحرارة يطلق عليها نقطة الندى Dew point.

في حالة الأجسام النقية درجة حرارة الندى تساوي درجة حرارة الغليان؛ أما بالنسبة للمخلوط فهي أعلى من نقطة التفقع، وهي تساوي درجة الحرارة التي عندما تتحول آخر قطرة من المخلوط السائل إلى بخار.

إذن درجة حرارة الندى، مثل درجة حرارة التفقع، تتعلق بالتركيز والضغط.

وفي هذا الصدد يجب القول أن قانون دالتون الذي ذكر آنفا ينطبق فقط على حالات الغازات المثالية.

ويبقى استعماله صالحا أيضا لمخلوط الأبخرة عند الضغوط الضعيفة.

أما عند الضغوط العالية يمكن استعمال العلاقة السابقة:

$$\frac{y}{x} = K \qquad [24.13]$$

حيث K ثابت الاتزان يأخذ في الحسبان انحراف قانون دالتون. لذلك هناك في المراجع مخططات قيم K لمركبات عديدة وفق درجة الحرارة والضغط. وقد حددت هذه القيم إما عن طريق التجربة أو حسابيا بطرق ثرموديناميكية أو عن طريق مخطط Scheibel & Jenny .

أنظر الشكل 11.3 الذي يوضح كيفية إيجاد قيم K.

3- التقطير لمخلوط ثنائي التركيب

لعملية التقطير ثلاثة أنواع:

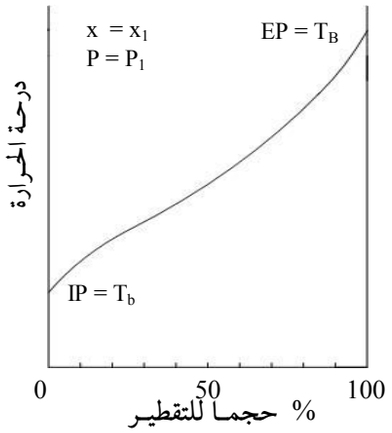
أ- التقطير بواسطة التبخر التدريجي؛

ب- التقطير بواسطة التبخر الفجائي؛

ج- التقطير بواسطة التبخر المتكرر.

1.3- التقطير بالتبخير التدريجي

في هذا التقطير يتم التسخين تدريجيا في جهاز كما هو مبين في الشكل 4.13 وتفصل الأبخرة المتكونة لحظة تشكلها. يلاحظ أن درجة الحرارة ترتفع كلما استمرت العملية. و في كل لحظة هناك اتزان بين السائل الذي يغلي في الدورق والبخار المنطلق.



الشكل 6.13 منحنى التبخر التدريجي لخليط ثنائي التركيب.

تسجل درجة حرارة السائل t_l أو درجة حرارة البخار t_V ويرسم منحنى التبخير التدريجي وفق النسبة المؤوية المتبخرة، كما هو مبين في الشكل 6.13. الضغط في هذه الحالة ثابت.

نقطة بدء الغليان Initial Boiling Point (IBP) عند النسبة المؤوية % 0 المتبخر تمثل درجة حرارة التفقع للخليط المعين IP = T_b ؛ أما نقطة انتهاء الغليان End Boiling Point (EBP) وهي نقطة النسبة المؤوية عند % 100 تمثل درجة حرارة غليان الجسم الأقل تطايرا $EP = T_B$.

لذا فان منحنى التقطير المحصل عليه يقع بين درجة حرارة التفقع للمخلوط ودرجة حرارة الغليان للمركب أقل تطايرا.

غير أن هذه الطريقة لا تسمح بتجزئة مخلوط ثنائي التركيب إلى جسمين نقيين تماما. لذلك ولهذا الغرض يستعمل ما يسمى بالتجزئة. وهي تقنية تسمح بتجزئة المخلوط الثنائي بشكل جيد.

وهذا يعني أن هناك نوعا من الانتقائية في التجزئة. لذا في تقنيات التقطير يعبر عن هذا النوع من التجزئة بالتقطير **الإنتقائي** أو التقطير **التجزيئي أو التفاصلي**.

هناك نوعان من التقطير التجزيئي: التقطير **الفجائي** أي التقطير على دفعات متقطعة، والتقطير **التعاقبي** أو التقطير **المتكرر**.

2.3- التقطير الفجائي أو التقطير على دفعات

لنفرض أن عملية التقطير لمخلوط ثنائي ذي تركيب أولي z تجري في جهاز كما هو مبين في الشكل رقم 7.13 فإذا سخنا المخلوط إلى درجة غليان t_1 بحيث يتبخر منه % 50 من حجمه ممثلا في نقطة b، فإننا نستطيع برسم خط أفقي مستقيم نحصل على منظومة تتكون من مستقطر في الطور البخاري ممثلا في نقطة v_1 ذي تركيب y_1 ومتبقي في الطور السائل ممثلا في نقطة l_1 ذي تركيب x_1 بحيث $y_1 > z$ و $x_1 < z$.

وإذا اعتبرنا كلا من الطور البخاري v_1 و الطور السائل l_1 خامات للتقطير المعاد فنقوم بعملية تقطير أخرى عند درجة t_2 للمستقطر v_1 ونفس الشيء بالنسبة للمتبقىl_1 ، نحصل على مستقطر أخر يكون تركيب الطور البخاري y_2 وتركيب الجزء المتبقي من السائل المتبخر x_2 .وتتكرر العملية بالنسبة لدرجة الحرارة t_3.

ويتضح من المنحنى أنه في حالة التبخر الفجائي تكون درجة بداية غليان المخلوط t_2 أعلى من درجة غليان المركب المتطاير t_A ودرجة نهاية الغليان t_3 أقل مندرجة غليان المركب العالي الغليان t_B.

بعد عمليات التقطير الثلاثة نحصل على مستقطر y_2 فيه نسبة كبيرة من المركب A ومتبقى x_3 فيه نسبةكبيرة من المركب B، وكذلك على مستقطر y_3 ومتبقى x_2 ذات التركيب القريب من المخلوط الأولي z.

ويمكن القيام بهذه العملية عدة مرات أي (التبخر المتكرر)، وفي النهاية نحصل على منتج ذي التركيب القريب من y_2 وآخر قريب من x_3 . هذه الطريقة بحالتها الراهنة لم تجد انتشارا واسعا ولا تستخدم تقريبا حاليا.

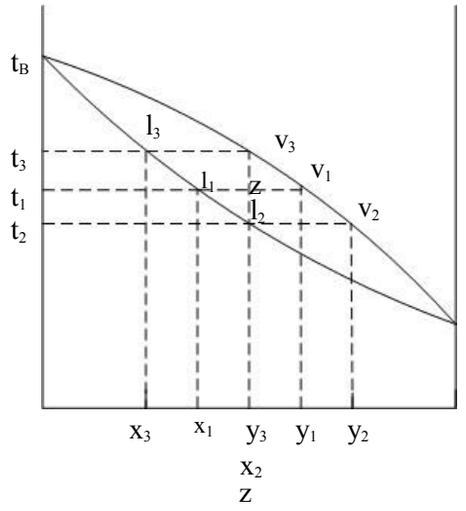
3.3- التقطير التعاقبي أو المتكرر (Cascade distillation)

هذا النوع من التقطير التجزيئي يجري على مراحل كثيرة قد تكون ثلاثة أوأكثر للوصول إلى تجزئة كاملة ويتطلب استخدام أجهزة مختلفة ومتعددة وبالتالي تكون تكلفته غالية. وقد استخدم هذا النوع من التقطير التجزيئي في بداية الصناعة النفطية في مراجل مجهزة على شكل تعاقبي النمط. في الوقت الراهن تتم عملية التجزئة في أبراج مخصصة لهذا الغرض بداخلها صواني

ومبدأ تشغيلها مماثل تماما مثلما هو مطبق في المراجل التعاقبية. وسنتطرق لعملية التجزئة هذه بالتفصيل لاحقا.

للإشارة فإن التغذية في هذه العملية تجري بشكل مستمر وبانتظام.

لذا يطلق عليها بالتقطير المستمر.



الشكل 7.13 مخطط بياني للتبخير الفجائي لمخلوط ثنائي التركيب.

ج- حالة المخلوط معقد التركيب

من المعروف الآن أن البترول والمنتجات البترولية هي مخلوطات معقدة تحتوي على عدد كبير من المركبات الهيدروكربونية المختلفة. لنحاول تطبيق المفاهيم السابقة الذكر عليها.

1- الغليان لمخلوط معقد التركيب

لنعتبر سائلا مخلوطا مكونا من عدة مركبات وليكن نفطا خاما أو منتجات نفطية مثلا بنزينا يتكون من عدة أجسام تختلف في درجات غليانها، وبالتالي فإن كل جسم يتميز بضغطه البخاري.

وكما قلنا سابقا، السائل أو المخلوط المتعدد العناصر يبدأ بالغليان عندما يكون ضغطه البخاري الكلي للمخلوط π يساوي أو يعادل الضغط الخارجي P الموجود فوق السائل، أو كما يقال الذي يتحمله.

كذلك تسمى أيضا درجة الحرارة التي يغلي عندها هذا السائل المخلوط درجة حرارة التفقع أو نقطة التفقع.

وإذا كان المخلوط مكونا من أجسام قابلة للامتزاج، كالمنتجات البترولية، فإنه يمكن تطبيق قانون راوولت Raoult مباشرة الذي يحدد صيغة الضغط البخاري الكلي في الطور السائل كالتالي:

الضغط البخاري الكلي π يساوي مجموع الضغوط الجزئية.

$$\pi = \sum P_i \qquad [25.13]$$

حيث: P_i – ضغط جزئي للمركب (i)

وللتذكير الضغط الجزئي P_i للمركب (i) يعين كحاصل ضرب ضغط بخاره الحقيقي π (كما لو كان وحده عند نفس درجة حرارة المخلوط) في تركيزه الجزيئي في المخلوط x_i، أي:

$$P_i = \pi_i x_i \qquad [26.13]$$

حيث: π_i – الضغط البخاري الحقيقي للمادة (i) عند نفس درجة حرارة المخلوط.

x_i – التركيز الجزيئي للمادة (i) .

وبذلك يكون الضغط البخاري الكلي π كالتالي:

$$\pi = P_1 + P_2 + \cdots + P_n = \sum P_i \qquad [27.13]$$

حيث: P_1 ، P_2 ··· P_n ضغط جزئي للمركبات 1، 2 ...n.

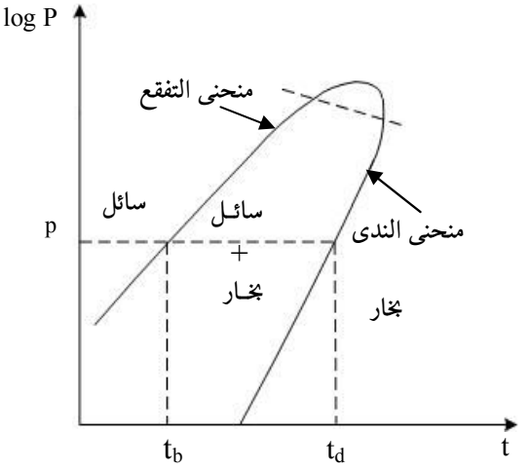
وتجدر الإشارة هنا أنه إذا كانت نقطة الغليان لجسم نقي تعتمد فقط على الضغط، فإن نقطة التفقع لمزيج، بالإضافة إلى الضغط، تعتمد أيضا على تركيبة هذا المزيج، وهذا ما ينجم عنه مباشرة قانون راوولت.

2- التبخر لمخلوط معقد التركيب

وما قلناه سابقا في المخلوط ثنائي التركيب ينطبق على المخلوط متعددي التركيب، غير أنه في هذه المرة نستعمل منتجا نفطيا وليكن بنزينا مثلا. نقوم بتسخين الخليط عند ضغط ثابت، عند درجة حرارة ما يبدأ البنزين في الغليان. عندئذ تخرج من وسط السائل أول فقاعة بخار وبهذا نكون قد تحصلنا على درجة حرارة التفقع t_b (Bubble point) وإذا استمرينا في تسخين السائل، التبخر يستمر ودرجة الحرارة تستمر أيضا في الصعود مع بقائها متمثلة في الطورين، وأخيرا عندما تختفي آخر قطرة من السائل تصل درجة الحرارة إلى ما يسمى بدرجة الندى t_d (Dew point) .

وبين هاتين الدرجتين يتعايش كل من الطور السائل والطور البخاري في الاتزان وهذا يعني أن كلا من الطورين يتمتعان بنفس درجة الحرارة والضغط وأن الاتزان في التركيب نظريا قد تحقق.

وإذا قمنا بنفس التجربة مع تغيير في الضغط ولكل ضغط يتوافق معه أيضا درجة حرارة التفقع ودرجة حرارة الندى ثم نرسم نتائج التسخين على مخطط ضغط – درجة الحرارة نحصل على منحنيين: منحنى التفقع ومنحنى الندى اللذين يحددان وجود الطورين كما هو مبين في الشكل 8.13.



الشكل 8.13 منحنى التفقع ومنحنى الندى لخليط معقد التركيب.

وكما يظهر في الشكل فإن نقطة الندى تكون أعلى من نقطة التفقع.

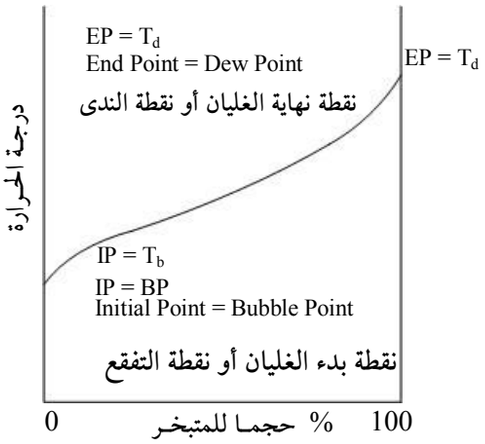
وهي توافق درجة الحرارة التي عندها تتحول آخر قطرة من السائل إلى بخار.

كذلك ومن خلال الشكل نرى أن المنحنيين يلتقيان في مجال حرج وانطلاقا من هذا الأخير تتواجد الاستمرارية بين هذين الطورين. غير أن هذا الاتزان لا يمكن تحقيقه على منحنيات التفقع والندى كما هو الحال بالنسبة لمخلوط ثنائي التركيب. وبالتالي فإن تركيب المخلوط المعقد لا يمكن تعيينه أو تحديده عن طريق تركيز كل مركب على حدة كما سبق بالنسبة لمخلوط ثنائي التركيب.

لذا في هذه الحالات وللحصول على اتزان بين الطورين سائل– بخار، يستخدم ما يسمى بمنحنى التقطير الفجائي أو الومضي Flash Curve أي الاتزان الذي يشير أنه عند ضغط ثابت $P = P_1$، درجة الحرارة تكون متوافقة مع النسبة المؤوية المتبخرة حجما، الشكل 9.13. هذا المنحنى لا يعطي أية إشارة حول تركيبة الطورين في الاتزان ولكن يشير إلى حجم المنتج المتبخر عند درجة حرارة معينة.

ويبين الشكل 9.13 المنحنى الومضي (الإتزاني) لمخلوط معقد والذي يطلق على درجة بداية الغليان للمنحنى إسم نقطة التفقع ودرجة نهاية الغليان اسم نقطة التكاثف أو نقطة الندى. وفي هذه الحالة يمكن اعتبار المنحنى الومضي معادلا لمنحنى الت قطير.

2.13 التجزئة أوالتقطيرالتجزيئي



الشكل 9.13 منحنى التبخير الفجائي لمخلوط معقد .

ذكرنا سابقا أن النفط الخام أو المنتجات النفطية عبارة عن مخالط معقدة تحتوي على عدد كبير من مركبات هيدروكربونة ذات التركيب الكيماوي المختلف ودرجات الغليان المختلفة.

ولكل هيدروكربون درجة غليانه الخاصة بحيث ترتفع درجة الغليان كلما زاد عدد ذرات الكربون في المركب. لذا عند عملية تقطير مخلوط ما فإذا تم سحب الأبخرة المشكلة أثناء الغليان وتم تبريدها وتكثيفها بالتتابع مع ارتفاع درجة الحرارة، فإننا نحصل على ما يسمى بقطفات أو مقطرات أو تتميز باختلاف نطاق غليانها بحيث كل قطفة محددة بنقطة بدء الغليان ونقطة نهاية الغليان.

1.2.13 التقطير التجزيئي (التفاصلي) Fractionnal distillation

تهدف عملية التقطير التجزيئي بشكل عام إلى فصل خليط معقد يحتوي على عدة مركبات متنوعة، نفط خام مثلا، إلى قطفات بدءا بالسريعة التطاير فالمتوسطة ثم الثقيلة أو ما يسمى بالمنتجات المقطرة تقطيرا أوليا "Straight -run" وتتميز بمنحنيات مختلفة. يطلق أيضا على هذا التقطير بالتقطير التقاطفي. كذلك وفي حالات أخرى تسمح عملية التقطير التفاصلي إلى سحب الكل أو بعض أجزاء المركبات الخفيفة من خليط كعملية فصل الغازات المذابة عن طريق تثبيت الغازولين.

يمكن تصنيف عمليات التقطير التفاصلي إلى قسمين كبيرين.

1.1.2.13 التقطير المستمر

وهي الطريقة المستعملة أساسا في عملية تكرير النفط وفي الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية، بحيث تجرى عملية التقطير هذه في أبراج تتغذى بشكل دائم بلقيم بحيث يكون كل من التركيب والتدفق ودرجة الحرارة ثابت، وذلك للحصول في أعلى البرج على مستقطر وفي أسفله متبقي، بحيث يبقى كل من التركيب والتدفق ودرجة الحرارة أيضا ثابتة وفي كل مكان من الجهاز.وقد يتغير الضغط فقط في هذه الحالة بشكل طفيف، نتيجة فقد الضغط عند الصواني. وسنتكلم عن هذا النوع من التقطير لاحقا عندما ندرس التقطير النجزيئي الصناعي في المصافي.

2.1.2.13 التقطير القطاعي أو غير المستمر Batch Distillation

أي التقطير على دفعات متقطعة. وفي هذا المجال يتم غليان السائل في دورق للتقطير يوضع فوقه عمود أو برج للتجزئة يشتغل برجع محدد حيث تمر عبر هذا البرج الأبخرة الصاعدة ثم تسحب بعد التكثيف في الجزء العلوي حسب مجال غليان معين لكل قطفة. وقد أصبحت هذه الطريقة لا تستخدم في الصناعة التكريرية لعدم الحصول على انتقائية جيدة للمركبات أولا ثم التغيير المستمر للبرامترات كالتركيز، درجة الحرارة وأحيانا تدفق اللقيم أثناء التشغيل بشكل متقطع ثانيا. إلا أنها

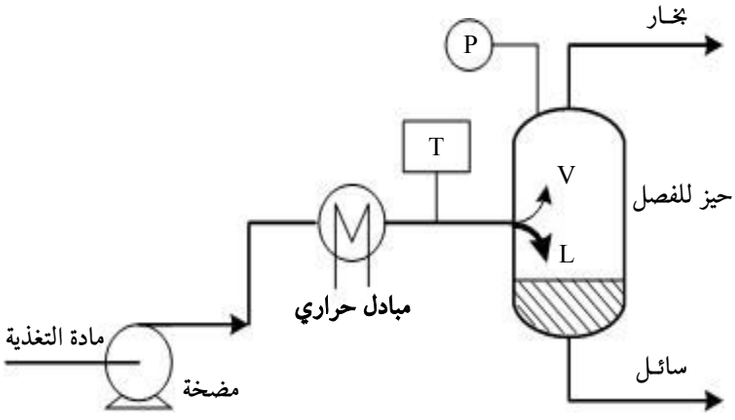
تستعمل بشكل واسع في المختبر لكونها تسمح بالقيام بالتحاليل الضرورية للمستقطرات أو القطفات المحصل عليها أثناء عملية التقطير ومن خلال هذه التحاليل معرفة جودة هذه القطفات ونوعيتها.

وسنحاول أن ندرس مختلف أنواع التقطير غير المستمر المستعمل في المختبر عن طريق منحنياتها والأجهزة المستعملة لكل نوع والتي تتحقق في ظروف مخبرية وقد تجري في أجهزة خاصة وبسيطة والتي من خلالها يمكن تحديد الفروق الناتجة عن هذا التقطير.

2.2.13 الرسومات البيانية لمنحنيات عمليات التقطير المختلفة

1.2.2.13 منحنى التبخير الفجائي أو الومضي Flash curve

عملية تسخين مخلوط في ظروف معينة لإنشاء الطور الغازي والطور السائل عند الاتزان، وفصل هذين الطورين عن بعضهما البعض دفعة واحدة يعرف بعملية التبخير الفجائي أو الومضي Flash vaporization، ويمكن إجراء هذه العملية في جهاز موضح تخطيطيا على الشكل 10.13.



الشكل 10.13 عملية فصل البخار عن السائل بطريقة التبخير الفجائي.

يتم تسخين المنتج تحت ضغط P ليتمدد بعد ذلك في الحيز الموضح في الشكل 10.13 ، ثم تفصل بعد ذلك الأبخرة (V) عن السائل (L) عند ضغط P_1 ودرجة حرارة T_1. فنحصل على النسبة المئوية للطور الغازي عند درجة حرارة معينة T_1.

تتكرر العملية عدة مرات عند درجات حرارة مختلفة ولكن بنفس الضغط P_1 لنحصل بعد ذلك على مجموعة من النقاط اللازمة (مجموعة من النسب المئوية المتبخرة وفق درجة الحرارة) لرسم منحنى التبخر الفجائي شبيه بالشكل رقم 9.13.

ويعتبر منحنى التبخير الفجائي من المنحنيات الضرورية لزيت خام عند ضغوط مختلفة لمتابعة عملية تبخر خام في أنابيب الفرن.

منحنى التبخير الفجائي من المنحنيات الصعبة الحصول عليها فهو يتطلب وقتا كبيرا لإجراء عمليات التبخير الفجائي وأجهزة خاصة ناهيك عن الكميات الهامة للمواد لإجراء هذه العمليات. وقد تبين أن النتائج المحصل عليها من خلال مختلف الأجهزة المستعملة لهذا الغرض متباعدة جدا في أغلب الأحيان. لذلك تم وضع طرق تخطيطية تحليلية لإيجاد علاقات

متبادلة بين المنحنيات الموجودة في عمليات التقطير والتي سنتطرق لها لاحقا ونعني منحنى التقطير القياسي أو ما يسمى بمنحنى ASTM، ومنحنى درجات الغليان الحقيقية TBP بحيث يمكن تعيين أي منحنى عن طريق منحنى آخر وبشكل خاص تحديد منحنى التبخير الفجائي FC إما عن طريق منحنى ASTM أو منحنى TBP.

في الصناعة النفطية يتحقق التبخير الفجائي أو الومضي عند إدخال الخام المسخن إلى درجة الحرارة الضرورية في منطقة من برج تكرير التقطير يطلق عليها منطقة الوميض على صورة خليط من الأبخرة والسائل ليتم بعد ذلك فصل الأبخرة عن السائل دفعة واحدة وليس تدريجيا.

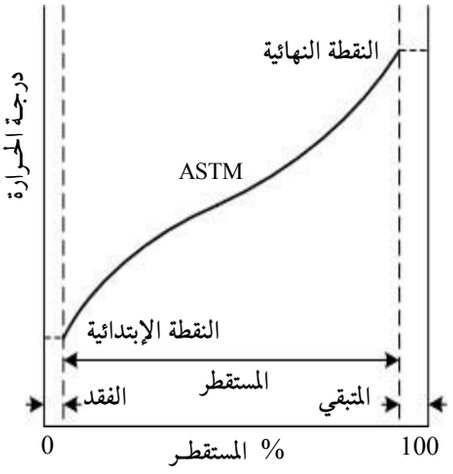
2.2.2.13 منحنى التبخر التدريجي

تجري عملية التبخر التدريجي في دورق بدون عمود التقطير حيث يبدأ غليان المزيج عند درجة حرارة غليان العناصر المكونة للمزيج أي عند نقطة التفقع للمخلوط. تسجل بانتظام درجات حرارة الندى لهذه الأبخرة وفق حجم القطفات المتقطرة المجمعة. وفي هذه الحالة تحدد نقطة بداية الغليان t_b في منحنى التبخر التدريجي بدرجة حرارة التفقع. وتزداد الحرارة تدريجيا للتبخر التام فتتقطر المركبات التي يرتفع فيها التطاير إلى أن يتبخر السائل بكامله. وتصبح نقطة نهاية الغليان للخليط مساوية تقريبا لدرجة غليان t_n المركب n الأقل تطايرا كما هو موضح في الشكل 6.13.

ويجدر الذكر هنا أنه في حالة التبخر التدريجي لمزيج معقد التركيب فإن درجة نهاية الغليان تكون أقل من درجة حرارة غليان العنصر الأكثر ثقلا، بينما في حالة المزيج ثنائي التركيب تعتبر آخر نقطة من السائل عند أعلى درجة للحرارة هي درجة نهاية الغليان. للملاحظة فإن طريقة التبخر التدريجي لا تستخدم تقريبا في الصناعة النفطية.

3.2.2.13 منحنى التقطير القياسي ASTM Curve

ويعتبر من المنحنيات المستعملة كثيرا في الصناعة النفطية ويجرى تقطير المنتج النفطي في جهاز بسيط وفي ظروف قياسية محددة كسرعة التسخين وسرعة التبخر ... إلخ.



الشكل 11.13 منحنى التقطير القياسي ASTM.

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن كلا من التقطير التدريجي البسيط و التقطير الخاص بتحديد نقاط الغليان الحقيقية يمثلان حالتي نهائي الحد الأقصى فإن التقطير القياسي يعتبر الوسط بين التقطير التدريجي البسيط و التقطير الخاص بتحديد نقاط الغليان الحقيقية. ولذا فإن التقطير القياسي ASTM يعطي منحنا حيث نقطة بداية غليانه تقع دائما بين نقطتي بدء الغليان للتقطير الومضي FC و التقطير لتحديد درجات الغليان الحقيقية TBP ونقطة نهاية الغليان أقل من نقطة انتهاء الغليانالتقطير عن طريق TBP.

ومن ناحية أخرى وحتى يكون لهذا الرسم مغزى يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار النسبة المؤوية لكل من الفقد والمتبقي كما هو مبين في الشكل 11.13.

يستخدم هذا النوع من التقطير في المختبر لتحديد مدى مطابقة لوائح المواصفات على التوزيع المنتظم لقطفات البنزين و الكيروسين و زيت الغاز، وبالتالي مدى تأثير خصائص تطاير هذه المنتجات على أداء المحرك، وهذا لا يمكن معرفته إلا من خلال رسم منحنى التقطير القياسي.

ومن مميزات هذا التقطير هو سرعة الإجراء بحيث مدة الإنجاز قد تكون أقل من ساعة بينما مدة التقطير لتحديد نقاط الغليان الحقيقية قد تمدد لأكثر من 24 ساعة.

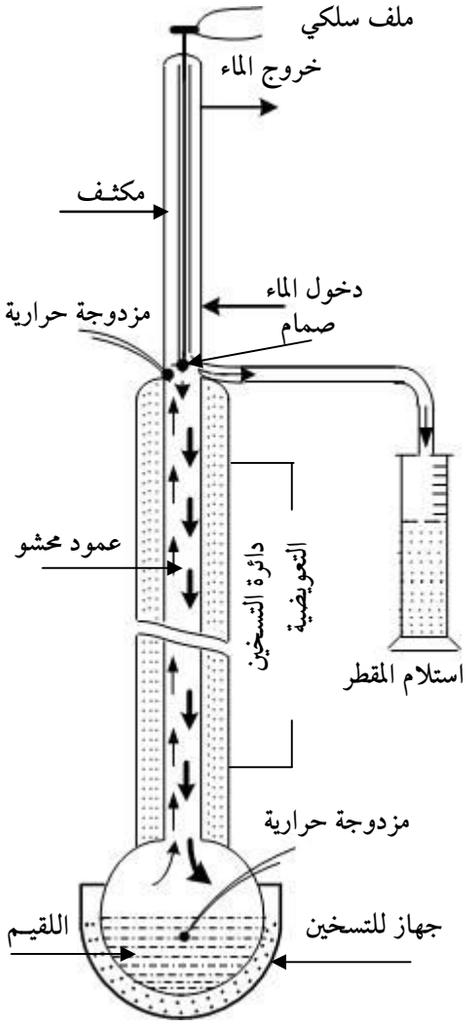
4.2.2.13 منحنى نقاط الغليان الحقيقية أو (منحنى التقطير المثالي) True Boiling Point Curve (TBPC)

لقد سبق أن تطرقنا في الباب 10 أنظر الشكل 2.10 إلى عملية التقطير بطريقة نقاط الغليان الحقيقية TBP وقلنا أنها

القاعدة الرئيسية التي تبنى عليها عملية التكرير الابتدائي لأي زيت خام، التي من خلالها يمكن معرفة مرادبد القطفات المسماة بالقطفات الواسعة والتي تنتجها المصافي في أغلب الأحيان.

غير أنه لا يمكن، باستخدام جهاز بسيط كالذي سبق ذكره، فصل العناصر المكونة للبترول الخام أو لمزيج ما بصورة أدق في عملية تقطير تجزئيه. وهذا يعني أنه كلما أعيد تقطير المقطر الأول نحصل على مقطر جديد أغنى بالعناصر ذات التطاير المرتفع.

ولذا ولكي نتمكن من فصل المركبات فصلا جيدا عند تقطير البترول الخام أو خليط ما، في الظروف المخبرية، يستخدم لهذا الغرض جهاز خاص يعمل بصفة غير مستمرة له القدرة العالية للفصل (أي جهاز له انتقائية جيدة) ممثلا في قنينة لتسخين الخام يعلوها عمود مملوء *بالحشو Packing، كما هو موضح في الشكل 12.13 حيث يعادل هذا الحشو عددا هاما من الصواني النظرية حوالي عشرة (19) والتي بدورها تعادل سلسلة متعاقبة لعدد كبير من عمليات التقطير البسيطة ويعمل بمعدل الرجع حوالي 5. في هذا الجهاز ترتفع الأبخرة المتصاعدة من الخليط إلى العمود المحشو، فتقابل أثناء مرورها بهذا الأخير جزءا من العناصر السائلة التي تم تكثيفها في أعلى البرج والمسماة بالرجع.



الشكل 12.13 رسم لجهاز التقطير نوع TBP.

وفي هذه الظروف تتكاثف قطفات الأبخرة الثقيلة الصاعدة جزئيا عند ملامستها للرجع فتتركز القطفات الثقيلة في الرجع فيصبح السائل المنحدر أكثر ثقلا ويزداد احتواء الأبخرة على العناصر الأكثر تطايرا.

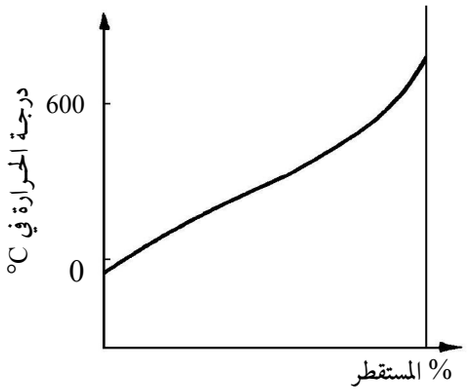
* عمود محشو أي بداخله حلقات خزفية أو فولاذية لزيادة فعالية التقطير أو الامتصاص وهذا يعني أن الأجسام النقية تتحول على التوالي إلى حالة البخار عند رأس العمود عند درجة حرارتها وحسب تشغيل الضغط الموجود في البرج.

وتستمر عملية التقطير مع رفع درجة حرارة تسخين الهيدروكربونات ذات درجات الغليان الأعلى.

كل العناصر المكونة للمزيج في حالتها النقية تسحب من أعلى العمود بالتتابع تبعا لنطاق تطايرها والتي تترجم بدرجات غليانها العادية أو بعدد ذرات الكربون للهيدروكابونات التي تحتوي عليها هذه القطفة أوتلك.

وبذلك نحصل على تقطير يوفر لنا تجزئة أكثر دقة حيث يمكن فصل القطفات المرغوب إنتاجها المكونة للنفط الجاري تقطيره أكثر دقة مع تحديد درجتي الغليان الحدودية أي t_1 و t_2. تسجل درجة حرارة البخار وفق النسبة المؤوية المقطرة حيث نتائج هذا التقطير تترجم بمنحنى يسمى منحنى درجة الغليان الحقيقية TBP « True Boiling Point» الذي يبين

العلاقة بين النسبة المؤوية للمستقطر ودرجة حرارة غليانه التي تسجل على رأس العمودكما هو مبين في الشكل رقم 13.13.

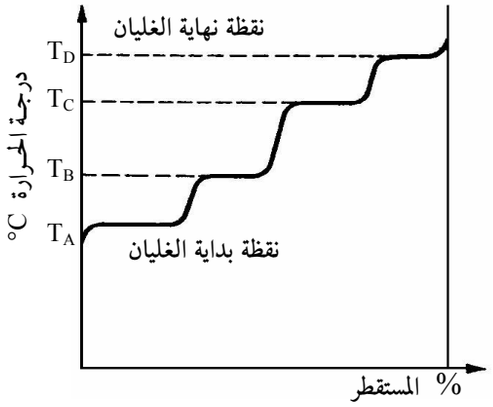


الشكل 13.13 منحنى TBP لنفط خام.

غير أنه يجب الإشارة أنه في بداية المنحنى هناك بعض المستويات المتميزة تمثل بعض الهيدروكربونيات الخفيفة البروبان والبوتان. وتمثل نقطة بداية الغليان في المنحنى درجة غليان المركب الأكثر تطايرا، ونقطة نهاية الغليان درجة غليان المركب الأقل تطايرا.

ويبين هذا المنحنى 13.13 بوضوح العلاقة بين درجات الحرارة والنسب المئوية للقطفات المختلفة وكذلك يعطى وصفا دقيقا وكافيا للتركيب التفاصلي للنفط الخام.

ومن جهة أخرى إذا كان الخليط مكونا من عدد محدود من المركبات مثلا 04 أو 05، فإن المنحنى يتشكل من سلسلة متعاقبة من مستويات أفقية، طول كل مستوى يتناسب وحجم الجسم النقي الذي يغلي عند درجة الغليان في الخليط أنظر الشكل 14.13 (80).



الشكل **14.13** منحنى TBP لخليط مكون من 4 مركبات.

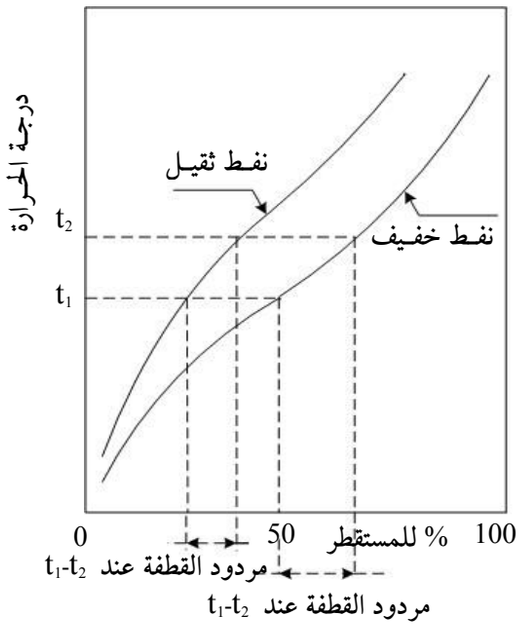
أما إذا كان الخليط جد معقدا كالنفط مثلا فإننا نلاحظ أن تعاقب المستويات غير مرئي وذلك لسبب بسيط وهو وجود المركبات بكثرة ونقاط غليانها متقاربة جدا، ولذا فإن المنحنى هو في الواقع منحنى الغازات غير المكثفة متواصل ومنتظم كما هو موضح في الشكل 13.13.

ونتيجة لعملية التقطير TBP نحصل في بداية الأمر على الغازات غير المكثفة حيث يتم جمعها لإجراء عملية التحليل عليها إما عن طريق جهاز الكروماتوفيا الغازية أو عن طريق ما يسمى بمقياس الطيف أو جهاز سبكترومتر Spectrometer.

من ناحية أخرى وبما أنه لا يمكن تجاوز درجة حرارة القنينة الموجودة في أسفل العمود حدود 400 °C وبضغط جوي عادي لتفادي تكسير المتبقي في القنينة فإنه من الضروري اللجوء إلى عملية ما يسمى بالتقطير تحت الفراغ حيث يتم إجراء عملية التقطير من جديد على المتبقي الجوي وبضغط فراغي حوالي 50 إلى 100 mm Hg إلى أن تصل درجة الحرارة 350 إلى 400 °C.

الشكل 15.13 يبين مخططا لمنحنين TBP لنفطين مختلفين"خفيف" و"ثقيل" حيث بتعيين درجتي الغليان الحدودية الإبتدائية t_1 و النهائية t_2، تحدد القطفة البترولية ويتم تعيين المراديد لتقطير هدين الخامين المختلفين وتظهر الفوارق في الكميات المستقطرة بين نفط "خفيف" ونفط "ثقيل". ويجدر بالذكر هنا أنه على غرار منحنى درجة الغليان الحقيقية ترسم منحنيات أخرى تعكس خواص أساسية للقطفات مثل الكثافة والوزن الجزيئي واللزوجة ودرجة التجمد ودرجة الوميض ومحتوى الكبريت.

يعتبر منحنى نقـاط الغليـان الحقيقية«True Boiling Point» من المنحنيات الأساسية والضرورية عند دراسة التركيـب التفاصلي للبترول الخام وذلك لتقييـمه وكذلـك المنتجات البترولية. ويستخدم بصورة أساسية عند دراسة خـام جـديد بغرض إيضاح إمكانية وجود المنتجات الفاتحة والثقيلة فيه كالزيوت وغيرها. ويعتبر المنحنى الوحيد الذي يعطي الصورة الكاملة والدقيقة ما أمكن عن طبيعة وتركيب النفط الخام عن طريق درجة الغليان الحقيقة للمركبات التي تشكله حيث جاء الاسم.



الشكل 15.13 منحنيات التقطير TBP لخامين مختلفين خفيف وثقيل.

5.2.2.13 المقارنة بين مختلف المنحنيات

ويتضح من خلال الرسم التخطيطي الشكل 16.13 المبين عليه المنحنيات المختلفة السابقة الذكر أن:

• منحنى التقطير التـدريجي يمثـل الـتقطير الأكثــر رداءة (أي الأقل انتقاء).

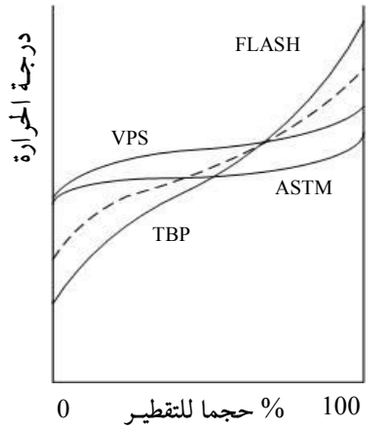
• منحنى نقاط الغليان الحقيقيـة ويعـبر عـن أحسـن وأجـود تقطير ممكن تحقيقه (أي الأكثر انتقاء).

• منحنى التقطير القيـاسي و يوجـد بين المنحنيين المـذكورين سالفا.

• أما منحنى التبخير الفجائي الذي لا يمثـل نتيجة تقطير فهو يعبر عن انتقاء ضعيف.

6.2.2.13 الطرق التقريبية لتعيين منحنى التبخير الفجائي أو الومضي FC Flash curve (81)

مع أن منحنى التبخير الفجائي ليس بمنحنى التقطيركما سبق ذكره غير أنه يمثل أهمية بالغة عند التعامل مع الطرائق ذات التبخر المستمر، لذلك يجب تعيينه. وقد يكون التعيين عن طريق التجربة وهو صعـب المنال لأنه يتطلب وقتا كبيرا لأداء التجربة وكميات معتبرة من المنتجات. ثم لوحظ أن نتائج التجـارب المحصل عليها تتم في أجهزة مختلفة. ومهما يكـن من أمر فإن منحنى التبخير الفجائي مفيـد جدا لمعرفـة النسبة المؤوية للقطفة المتبخرة وفق درجة الحرارة.



الشكل **16.13** المقارنة بين المنحنيات.

والحقيقة أن المنحنيات الثلاثة ASTM و TBP و FC ليست مستقلة بعضـها عـن بعض. وكل خلل يصيب منحى من هذه المنحنيات يتـأثر المنحنيـان الأخريـان. لـذا على ضوء مـا تقـدم، واعتمــادا علـى هـذه الملاحظـات السـابقة، تم تطـوير طـرق تخطيطية تحليلية متعددة ومن خلالها وضعت علاقات متبادلة تسـمح بإيجـاد منحنـى

عن طريق منحنى أخر. ولو أن هذه العلاقات الترابطية غير دقيقة في بعض الأحيان، لكنها في الواقع تزودنا بنتائج مرضية ومقبولة للنفط الخام ومنتجاته.

هذه العلاقات المتبادلة مبنية على العلاقة المنشأة عن طريق معطيات تجريبية بين زوايا الميل لمنحنى نقاط الغليان الحقيقية TBP و التقطير القياسي ASTM من جهة ومنحنى التبخير الفجائي FC من جهة أخرى وعلى اعتبار أن هذا الأخير خط مستقيم.

وبما أن منحنى كل من TBP **أو** ASTM للبترول الخام **أو** القطفات البترولية يعتبر بشكل تقريبي خط مستقيم في المقطع الواقع بين نقطتي % 10 و % 70 للقطفة، فإن زاوية الميل Slop S لهذا المقطع هي عبارة عن مماس أو ما يسمى بظل الزاوية للمنحنى TBP **أو** ASTM ويحسب كالتالي:

$$\text{Slop S} = tg_{\alpha} = \frac{t_{70} - t_{10}}{70 - 10} \quad °C / \% \qquad [28.13]$$

حيث: tg_{α} – ظل زاوية الميل للمنحنى TBP **أو** ASTM؛

t_{70} – درجة حرارة تقطير% 70 من القطفة وفق TBP **أو** ASTM؛

t_{10} – درجة حرارة تقطير % 10 من القطفة وفق TBP **أو** ASTM.

إذن كل منحنى له زاوية الميل محددة تناسب زاوية الميل لمنحنى التبخير الفجائي. وانطلاقا من هذا فإن جميع منحنيات TBP **أو** ASTM **و** منحنيات FC تتقاطع عندما توضع بعضها على بعض. وبالتالي فإن نقاط بدء وانتهاء الغليان لمنحنيات FC تكون متباعدة بحيث تكون نقطة بدء الغليان فوق ونقطة انتهاء الغليان تحت نقاط بدء وانتهاء الغليان لمنحنيات TBP **أو** ASTM .

إذن كل هذه العلاقات الترابطية المختلفة الهدف منها هو تحديد منحنى التبخير الفجائي عن طريق، إما منحنى ASTM أو منحنى TBP.

من بين هذه الطرق المستعملة عادة نذكر:

أ- طريقة أوبرياتشكوف – سميدوفيتش S.N.Obryadtchikov, E.V. Smidovicht

ووفق ما سبق ذكره قدم أوبرياتشكوف – سميدوفيتش طريقة سهلة وبسيطة للحصول على منحنى التبخير الفجائي FC واقترحا مخططا بيانيا الشكل 17.13 وأوصيا بالعمل (23) (82) (83) التالي:

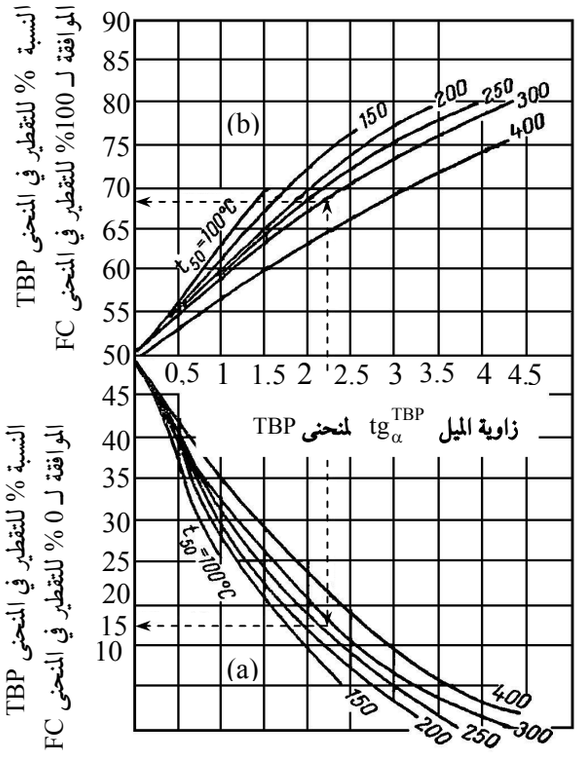
1- تعيين زاوية الميل $\left(tg_{\alpha}^{TBP}\right)$ لمنحنى نقاط الغليان الحقيقية TBP؛

2- تعيين نقطة % 50 من المقطر ($t_{50\%}$) حسب منحنى TBP.

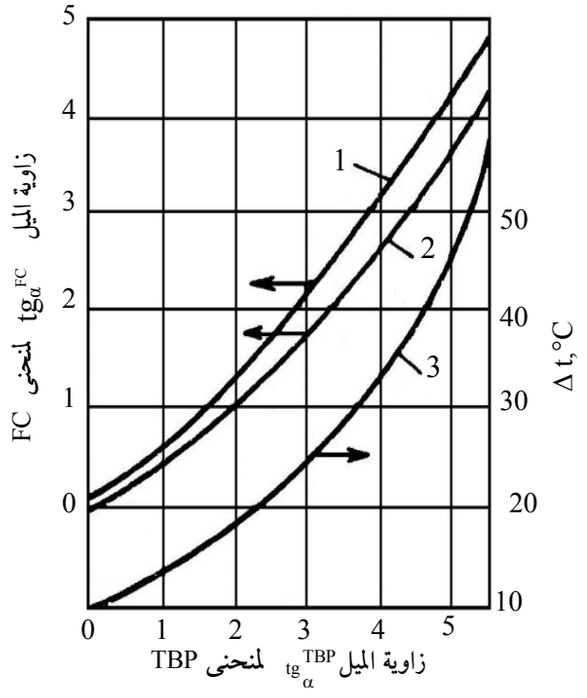
عن طريق هذه المعطيات وباستخدام الشكل 17.13 نجد زاوية الميل $\left(tg_{\alpha}^{TBP}\right)$ لمنحنى TBP ودرجة حرارة ($t_{50\%}$) من المنتج المقطر. ومن محور السينيات وعبر قيمة زاوية الميل نرسم خطا عموديا حتى التقاطع مع المنحنيات الموجودة في الجهة السفلي و الجهة العليا للشكل والموافقة لدرجة حرارة ($t_{50\%}$) من المنتج المقطر (a,b).

ب- طريقة نلسون وهارفي W.L. Nelson, R.J. Harvey

تستخدم هذه الطريقة تقريبا نفس الفكرة المطبقة عند أوبرياتشكوف – سميدوفيتش ولا تختلف إلا في استخدام الرسم البياني لنلسون وهارفي المبين في الشكل 18.13 .



الشكل 17.13 المخطط البياني لرسم منحنى FC
حسب Smidovicht وObryadtchikov (28)



الشكل 18.13المخطط البياني لرسم منحنى FC
حسب Nelson و Harvey (28).

Δt, °C– الفرق بين نقطتي 50% من المقطر ($t_{50\%}$) TBP و FC
1 – منحنى لتعيين زاوية الميل tg_α^{FC} ؛
2– منحنى لتعيين زاوية الميل tg_α^{TBP} ؛
3– منحنى الفرق بين نقطتي ($t_{50\%}$) من المقطر TBP و FC

ويمكن تلخيص هذه الطريقة كالأتي:

1– تعيين زاوية الميل $\left(tg_\alpha^{TBP}\right)$ للمنحنى نقاط الغليان الحقيقية TBP؛

2– تعيين نقطة % 50 من المقطر أي ($t_{50\%}$) حسب منحنى TBP.

ثم باستخدام مخطط نلسون وهارفي يتم:

تعيين زاوية الميل لمنحنى التبخير الفجائي $\left(t_\alpha^{CF}\right)$ بدءا من زاوية الميل $\left(tg_\alpha^{TBP}\right)$ عن طريق المنحنى 1؛

2 – تعيين Δt الفرق بين نقطتي % 50 من المقطر ($t_{50\%}$) TBP و FC عن طريق المنحنى 3، أي

$$\Delta t = t_{50}^{TBP} - t_{50}^{FC} \qquad [29.13]$$

3–ثم عن طريق هذه المعادلة وبمعرفة درجة الحرارة % 50 من المقطر TBP أي t_{50}^{TBP} نحدد درجة الحرارة % 50 من المقطر FC أي t_{50}^{FC} .

$$t_{50}^{FC} = \Delta t - t_{50}^{TBP} \qquad [30.13]$$

4– وأخيرا يتم تعيين نقطة بدء الغليان (IP) أي t_0^{FC} ونقطة انتهاء الغليان (EP) t_{100}^{FC} حسب الصيغ التالية:

$$t_0^{FC} = t_{50}^{FC} - 50tg_\alpha^{TBP} \quad [31.13]$$

$$t_{100}^{FC} = t_{50}^{FC} + 50tg_\alpha^{TBP} \quad [32.13]$$

وعن طريق هاتين النقطتين (IP_{CF}) و (EP_{CF}) نرسم منحنى التبخير الفجائي FC.

تجدر الملاحظة هنا أن النتائج المحصل عليها من خلال هاتين الطريقتين كثيرا ما تكون متباعدة ولا تمدنا بالمعلومات المرجوة. غير أنه يفضل استخدام طريقة أوبرياتشكوف – سميدوفيتش للنفوط الخام الخفيفة والقطفات النفطية، و طريقة نلسون وهارفي للنفوط الخام الثقيلة والمتبقات.

ج- رسم منحنى التبخير الفجائي للمتبقى

لرسم منحنى التبخير الفجائي FC للمتبقى نتبع الخطوات التالية:

• تعيين زاوية الميل S لمنحنى نقاط الغليان الحقيقية TBP للمتبقى. هذه الزاوية تحسب كحاصل ضرب لضل زاوية المنحنى TBP للنفط الخام في قطفة المتبقى.

$$tg_{residue}^{TBP} = tg_{crude\ oil}^{TBP}\ (1 - e) \quad [33.13]$$

حيث: e – معدل التبخر الوزني للمنتجات البيضاء الموجودة في النفط.

• تعيين درجة حرارة % 50 المتبخر للمتبقى $(t_{50\%\ residue})$

$$t_{50\%}^{TBP} = t_e + 50\ tg_{residue}^{TBP} \quad [34.13]$$

حيث: t_e- درجة الحرارة المطابقة لمعدل التبخر الوزني للمنتجات البيضاء. وهي في الواقع نقطة بدء الغليان IP للنفط الخام.

ثم لرسم المنحنى الفجائي FC للمتبقي تستخدم إحدى الطرق المشروحة سابقا إما طريقة أوبرياتشكوف – سميدوفيتش أو طريقة نلسون و هارفي.

د- رسم منحنى التبخير الفجائي عند ضغوط مختلفة

منحنيات TBP و ASTM التي أجريت عليها علاقات تبادلية السابقة للوصول إلى رسم المنحنى الفجائي FC تم الحصول عليهم عند ضغط جوي. غير أنه في أغلب الأحيان من الضروري معرفة هذا المنحني FC عند ضغوط أخرى. أكثر من مؤلف اقترح علاقات متبادلة للسماح بتحديد منحنى FC عند ضغط غير الضغط الجوي.

هـ- طريقة بيروموف و بيسونغر Piroomov & Beiswenger method

تعتمد طريقة بيروموف و بيسونغر على الملاحظات التالية:

1- أن نقطة التقاطع للأفقي سواء كانت بين منحنى التبخير الفجائي FC و منحنى TBP أو بين FC و منحنى ASTM تبقى بشكل محسوس هي نفسها مهما كان الضغط، ومن هنا فان زاوية الميل تبقى شبه ثابتة.

2- إذا ما تم التعامل بعيدا عن النقطة الحرجة، فإن جميع منحنيات التبخير الفجائي FC عند ضغوط مختلفة هي خطوط تقريبا متوازية للمنحنى FC عند الضغط الجوي.

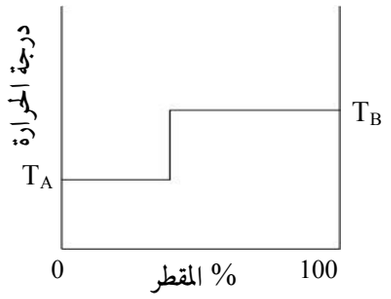
وفي الواقع، عندما يرتفع الضغط، زاوية الميل للمنحنى FC تنخفض وتزداد هذه الأخيرة عندما ينخفض الضغط، ولكن عند نقطة حرجة ما زاوية الميل للمنحنى FC تكون مساوية للصفر والمنحنى FC يكون موازيا للمحور الأفقي.

2- بعض المؤلفين اقترحوا تحويل نقطة % 50 للمنحنى FC نحو نقطة التقاطع الواقعة بين منحنى TBP و منحنى FC على أساس أن هذه الأخيرة قريبة من نقطة % 50 .

منحنى FC المحصل عليه قد يكون قريبا من الصحة كلما كان الضغط بعيدا عن الضغط الحرج وأن تكون طبيعة القطفة برافينية. عمليا تطبق هذه الطرق على الضغوط التي لا تتعدى 3 atm.

إذن لحساب المنحنى FC من ضغط إلى أخر يستخدم مخطط كوكس Cox chart و المنحنى FC عند الضغط الجوي، ويكون حسب النمط التالي.

يرسم خطا عموديا عبر نقطة التقاطع الواقعة بين منحنى التبخير الفجائي FC و منحنى TBP. تحدد درجة الحرارة المطبقة لهذه النقطة. ثم عن طريق مخطط كوكس (3.3) Cox chart، تعين هذه الدرجة من الضغط الجوي إلى الضغط المعين. درجة الحرارة الموجودة تنقل إلى الخط العمودي السابق ومن هنا يرسم خطا موازيا للمنحنى FC المرسوم عند 1 atm. وهكذا نحصل على المنحنى FC عند الضغط المعين.



الشكل 19.13 منحنى TBP لخليط

3.2.13 الجودة ونوعية التجزئة

مفهوم التجزئة والانتقائية

أ- التجزئة

التجزئة بالمفهوم العام عبارة عن تقسيم شيء كلي إلى عدة أجزاء أو قطع أو قطفات ثم عزل هذه القطع أو هذه القطفات عن بعضها البعض. مثلا كسر الخشب، قطع القماش، تفريغ سائل من إناء وتوزيعه إلى عدة أوان وتقطير خام، هذه كلها عبارة عن مجموعة عمليات تجزئة. غير أن هذه الأجزاء أو القطفات لا يوجد ما يميز بعضها عن بعض من حيث الجودة والنوعية.

ب- الانتقائية

يعبر عنها في التقطير التجزيئي بدرجة الفصل أو التجزئة الذي يجرى أثناء عملية التقطير. أي أن كل قطفة من القطفات المحصل عليها تتميز عن الأخريات وعن المادة الخام التي جرى عليها التقطير على الأقل بخاصية واحدة. وهي مرتبطة مباشرة بعدد الصواني الموجودة في جهاز التقطير. ويعتبر منحنى التقطير لتحديد نقاط الغليان الحقيقية الطريقة المثلى لمعرفة درجة التقطير.

لنأخذ مثلا مزيجا ثنائي التركيب ونجري عليه عملية التقطير التجزيئي ثم نرسم له منحنى نقاط الغليان الحقيقية. فإننا نلاحظ أن مستويا التقطير للمركبين قد انفصلا بخط عمودي الشكل 19.13.

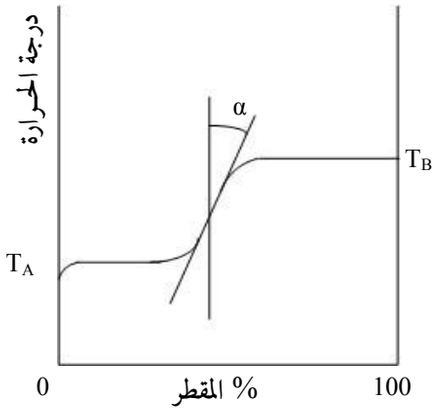
أما إذا كانت عملية التقطير في جهاز له عدد قليل من الصواني، فإن المنحني ينحرف وزاوية المماس عند نقطة الانعطاف مع الخط العمودي تمثل مقياس الانتقائية مثلا منحنى التقطير ASTM لمزيج ثنائي التركيب الشكل 20.13.

ج-جودة التجزئة

لمعرفة نوعية وجودة التجزئة يستعمل عادة عبارتي **الفجوة التقطيرية** Gap **والتداخل التقطيري** Overlap .

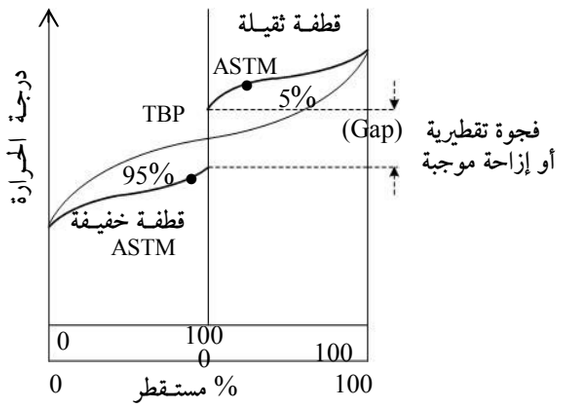
لنفرض الآن أننا قمنا بعملية الفصل لمزيج مكون من عدة عناصر فنحصل على قطارتين، خفيفة وثقيلة ممثلتين في منحنى نقاط الغليان الحقيقية TBP (79).

ثم رسمنا لهاتين القطارتين كلا على حده منحني التقطير القياسي أي ASTM. ووضعنا هذين المنحنين على منحنى نقاط الغليان الحقيقية TBPالسالف الذكر، فماذا يكون حال التجزئة.



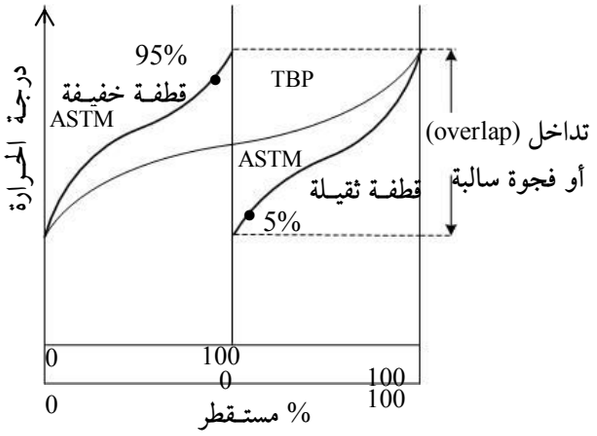
الشكل 20.13 منحنى ASTM لخليط ثنائي التركيب.

إذا كانت نقطة نهاية درجة الغليان (EP) لمنحنى القطارة الخفيفة أقل من نقطة بداية درجة الغليان (IP) للقطارة الثقيلة، الشكل رقم 21.13، ترتيب منحنيي التقطير ASTM لهذين القطفتين يعتبر تفاوتا إيجابيا ويسمى بالفجوة التقطيرية (Gap) ويعبرعن النوعية الجيدة لعملية التقطير.



الشكل 21.13 فجوة تقطيرية Gap على ASTM أو تجزئة كاملة لـTBP.

أما إذا كان عكس ذلك أي نقطة نهاية درجة الغليان للقطارة الخفيفة أعلى من نقطة بداية درجة الغليان للقطارة الثقيلة الشكل 22.13، فهذا الترتيب يدعى بالتقطير التداخلي (Overlap) أو بالتفاوت السلبي.وهذا يعني أن عملية التجزئة كانت سيئة وبالتالي توجد عناصر مشتركة لكل من القطارتين.



الشكل 22.13 فجوة سالبة Overlap على ASTM أو تجزئة غيركاملة لـTBP.

وبما أن نقاط البداية والنهاية غير دقيقتين لكل من القطفتين على منحني ASTM فإنه يؤخذ بعين الاعتبار نقاط % 5 أو % 10 و % 95 أو % 90 لتجديد نوعية التجزئة كما هو موضح في الشكلين السابقين.

3.13 عملية التقطير في الصناعة النفطية

لا يمكن عمليا فصل مخلوط مكون من مركبين اثنين كما سبق ذكره فضلا عن مركبات متعددة فصلا دقيقا عن طريق التقطير العادي إلى قطفات أو مركبات فردية. ولذلك لفصل

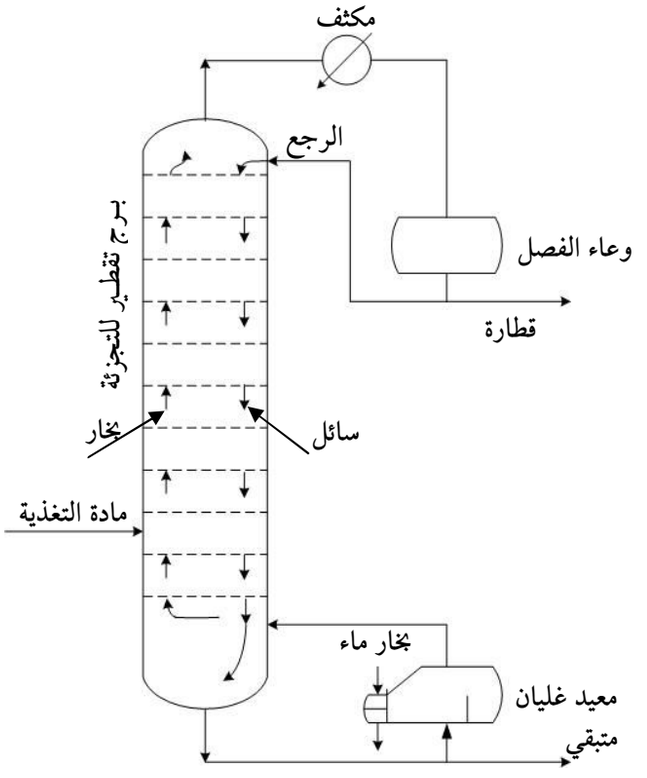
هذه المخالط فصلا انتقائيا ودقيقا إلى قطفات أو مركبات يستخدم طريقة ما يسمى بتكرير التقطير الذي لايتحقق إلا عن طريق التلامس الوثيق والمتكرر للطورين البخاري والسائل المتحركين في اتجاهين متضادين، الشكل 23.13، مما سيؤدي إلى تبادل العناصر المكونة

لهذين الطورين، وبالتالي إلى تركيز المركب المنخفض الغليان في الطور البخاري والمركب المرتفع الغليان في الطور السائل.

وإذا اعتبرنا برج التقطير آلة حرارية تعمل عند ضغط ثابت فإن عملية التقطير في هذا البرج تتم بين مصدر بارد (مكثف) يوضع في الجزء العلوي من البرج ومصدر حراري فرن أو ما يسمى بمرجل إعادة الغليان يوضع في الجزء السفلي من البرج.

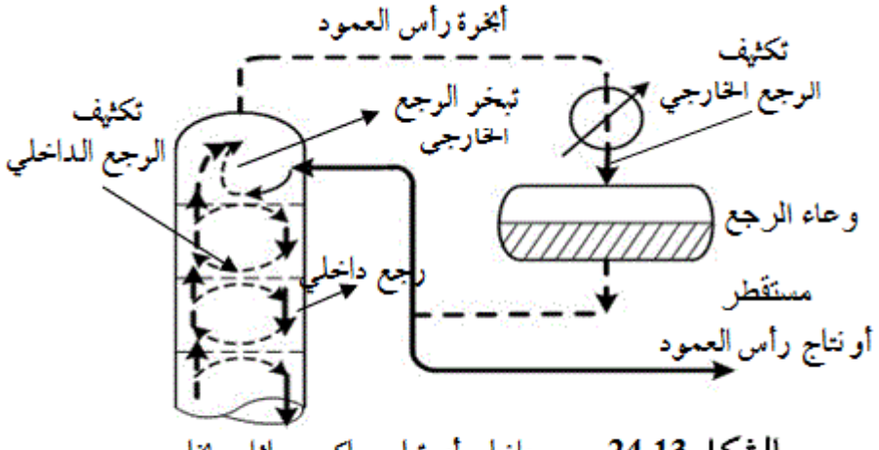
أما المصدر البارد وهو المكثف فإنه يقوم بتبريد وتكثيف الأبخرة الخارجة من أعلى البرج فيصبح منتجا سائلا يطلق

عليه بالرجع (Reflux) يجمع في وعاء خاص يسمى وعاء الرجع أو وعاء المكثفات. ثم هذا الأخير يرجع إلى نفس المكان الأول أي الجزء العلوي من البرج فيحدث تيارا باردا هابطا الشكل رقم 24.13.



الشكل 23.13 مخطط عام لبرج التقطير ذي صواني.

وعند دخول الرجع البارد في البرج تقابله الأبخرة الساخنة المتصاعدة حيث يقع التبادل فيسخن بدوره ويتبخر تدريجيا. وفي نفس الوقت يمتص هذا الرجع كمية من حرارة الأبخرة الصاعدة أي الحرارة الكامنة مما يؤدي إلى تكثيف بعضها، فتسيل على هيئة رجع إلى الجزء السفلي من البرج، ويطلق عليها بالرجع الداخلي.



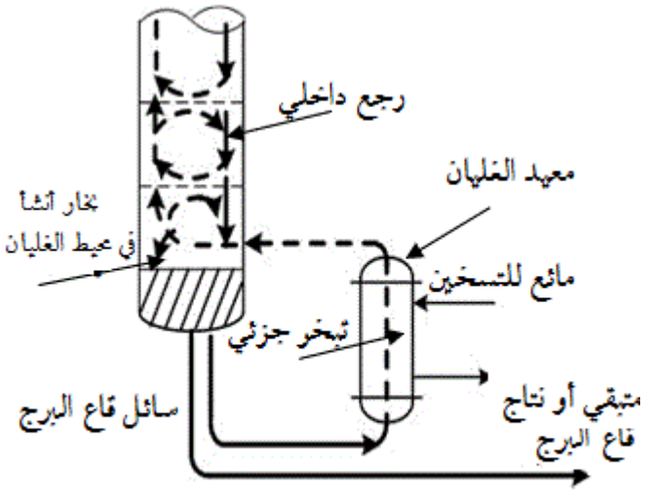
الشكل 24.13 رجع داخلي أي تيار معاكس سائل– بخار مع رجع خارجي عند رأس العمود.

ويصبح الرجع البارد عبارة عن قطارة تدور في دائرة مغلقة بين علو البرج، المكثف ووعاء الفصل، يستخدم لامتصاص الحرارة من المنظومة كلها، هذه الحرارة التي تم فقدها في الماء الخاص بالمكثف.

وفي الجزء السفلي من البرج جزء من السائل يمر عبر جهاز يسمى مرجل أو إعادة الغليان الشكل 25.13 ليتبخر جزئيا عن طريق تسخين هذا الأخير عادة ببخار الماء و قد يكون سائلا آخر ثم يرجع إلى البرج.

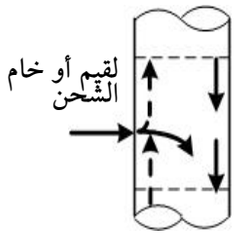
فالقطفات الخفيفة المنفصلة ترتفع في البرج لإعادة تقطيرها، ويبقى هذا السائل يدور في دائرة مغلقة بين المرجل وأسفل البرج.

وفي الجزء السفلي من البرج جزء من السائل يمر عبر جهاز يسمى مرجل أو إعادة الغليان الشكل 25.13 ليتبخر جزئيا عن طريق تسخين هذا الأخير عادة ببخار الماء و قد يكون سائلا آخر ثم يرجع إلى البرج. فالقطفات الخفيفة المنفصلة ترتفع في البرج لإعادة تقطيرها، ويبقى هذا السائل يدور في دائرة مغلقة بين المرجل وأسفل البرج. ويسمى المنتج المسحوب من منطقة تكرير المقطر لبرج تكرير التقطير **بالقطارة** والمنتج المأخوذ من الجزء السفلي **بالمتبقي**.



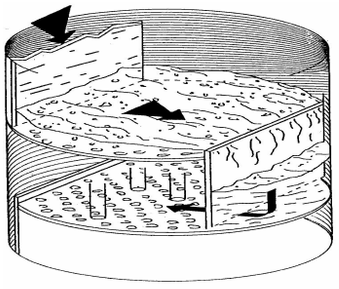
الشكل 25.13 تيار معاكس سائل– بخار عند قاع العمود.

أما التغذية أو اللقيم أي النفط الخام فإنها تتبخر جزئيا عند الدخول في مكان وسطي من عمود التقطير يدعى منطقة الوميض لتشارك أيضا في إنشاء هذين المسارين الشكل 26.13 إذ تنفصل إلى سائل يهبط إلى أسفل البرج وبخار يصعد إلى فوق.



الشكل 26.13 إدخال الخام متبخرا جزئيا في منطقة الوميض.

ولضمان هذا التبادل بالشكل الجيد في نقل المادة والحرارة بين الأبخرة والسائل توضع داخل أبراج التقطير أجهزة خاصة قد تكون على شكل صواني أنظر الشكل 27.13 حيث يكون التلامس عن طريق ما يسمى بترشاش البخار Splashing في احتباس سائل وعندئذ يعمل البرج بشكل مستمر أو يكون البرج معبئا بحشو حديدي تشابكي يعمل بشكل متقطع حيث يتوزع كل من السائل والبخار محدثا بذلك مساحة جيدة للتبادل. ونتيجة لذلك يحدث ما يسمى بالاتزان سائل– بخار على كل صينية حيث تتبادل المركبات المنخفضة والمرتفعة الغليان.



الشكل 27.13 عملية تشغيل الصينية.

فالعناصر الأكثر تطايرا تتحول إلى أبخرة لتتراكم في الطور البخاري ثم تخرج من أعلى البرج، بينما العناصر غير المتطايرة تدخل ضمن الطور السائل لتسحب من أسفل البرج.

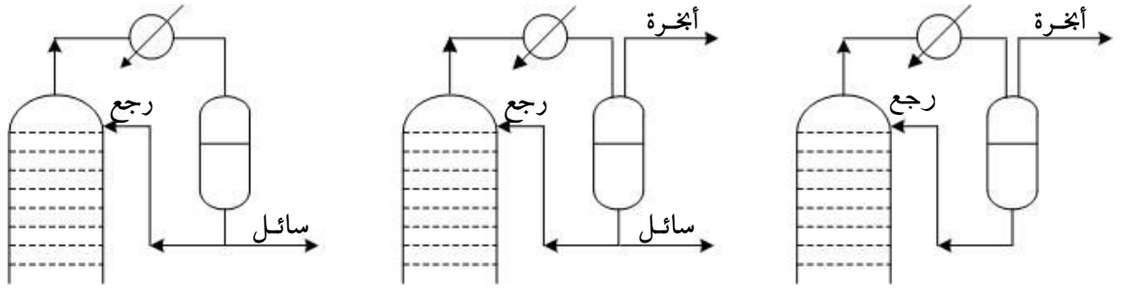
غير أن الوصول إلى حالة الاتزان هذا (المثالي) أو ما يسمى بالاتزان النظري Theoretical equilibrum بين الطورين السائل والبخاري لا يمكن أن يتم إلا عندما يكون التلامس اللازم قد وقع على ما يسمى بالصينية النظرية Theoretical plate، غير أن هذا

الشرط لا يمكن تحقيقه عمليا. لذلك يؤخذ في عين الاعتبار مفهوم ما يسمى بكفاية الصينية Plate efficiency. وهي عبارة عن النسبة بين درجة تغيير تركيب الطورين على الصينية العملية (أي الحقيقية) وتغيير تركيب الطورين على الصينية النظرية. وبحسابات خاصة يمكن تحديد عدد الصواني النظرية اللازمة في البرج وبإدخال قيمة كفاية الصينية (حوالي 0.6-0.8) يمكن

معرفة عدد الصواني الحقيقية اللازمة. وهكذا تتكرر عملية التبخر والتكثف على كل صينية وبطول البرج.

وتتوزع المركبات المكونة للطورين بين أعلى البرج وأسفله تبعا لدرجات غليان المركبات بحيث تكون درجة الحرارة في أعلى البرج أقرب من درجة غليان المركب المنخفض الغليان. هذا التوزيع يترجم بوضوح وجود ما يسمى بالتدرج (أو الممال) الحراري (Temperature gradient).

ويعمل المكثف المبرد بالهواء أو الماء أو أي مائع آخر في ظروف مختلفة وفق ما نود الحصول عليه قطفة على شكل سائل بالكامل أو على شكل بخار أو خليط سائل- بخار أنظر الشكل 28.13.



الشكل 28.13 مخططات تبين تكثيف كلي وتكثيف جزئي .

أما معيد الغليان أو مرجل إعادة الغليان فهو يعمل بمساعدة مائع خارجي قد يكون بخار ماء أو زيتا ساخنا أو مائعا يسحب من البرج نفسه.

وبصفة عامة وحتى تتم عملية تكرير التقطير في ظروف جيدة يجب أن تتوفر الشروط التالية:

أ- وجود تيار الأبخرة الصاعد وتيار الرجع النازل بطول البرج؛

ب- وجود فرق بين درجات حرارة الأبخرة والرجع (يجب أن تكون درجة حرارة الأبخرة أعلى من درجة حرارة الرجع الملامس لها)؛

ج- يجب أن يوفر تركيب البرج تلامسا وثيقا بين الأبخرة والسائل.

غالبية أبراج التقطير تعمل بشكل مستمر. فهي تتغذى بصفة دائمة بمادة أولية حيث يبقى كل من التركيب والتدفق ودرجة الحرارة ثابتا. عند تكرير التقطير لمخالط معقدة من الضروري تعيين عدد الصواني في كل منطقة من البرج وكذلك الضغط، درجة الجرارة، نسبة الرجع، أبعاد البرج و فقد الضغط في البرج.

في الصناعة النفطية تجري عملية تكرير البترول لمخالط معقدة بدءا من غازات التكرير المكونة من هيدروكربونات خفيفة من الميثان إلى البيوتان أو غازات طبيعية تحتوي على نسبة كبيرة من الهيدروكربونات الخفيفة حوالي % 90 مكونة أساسا من

الميثان إلى هيدروكربونات الأكثر ثقلا.

فمثلا عملية تثبيت البنزين تسمح بالحصول في الجزء السفلي من البرج على بنزين يحتوي على كمية من البيوتان بحيث يكون الضغط البخاري موافقا والمواصفات المطلوبة. وهذا يعني أن العناصر الخفيفة قد طردت من أعلى البرج. هذا يعتبر برج فصل البروبان أو برج فصل البيوتان أو برج فصل الإيثان أبراجا للتقطير أو تكرير التقطير اللذين يسمحان باسترجاع في المقطر الكمية القصوى من الإيثان في برج فصل البروبان والميثان في برج فصل الإيثان الموجودين في المادة الأولية.

1.3.13 ظروف التشغيل لعمل وحدات التقطير

من الواضح أن نظام العمل الطبيعي لتشغيل وحدات التقطير يعتمد بالأساس على بعض ظروف التشغيل التي إن توفرت وتم توظيفها بالشكل المطلوب مع الأخذ بعين الاعتبار خصائص كل عملية، نوعية الخام المراد معالجته والهدف المنشود من العملية، فإنه بلا شك نحصل على منتجات ذات جودة عالية ومطابقة للمواصفات.

أغلب الأبراج تعمل بشكل مستمر، حيث يجب أولا تحديد المكان اللازم لحقن التغذية في البرج وفق الطور التي تكون عليها المادة الأولية. وقد تكون التغذية إما على شكل:

سائل: أي معدل التبخر $e_0 = 0$

بخار: أي معدل التبخر $e_0 = 1$

سائل – بخار: أي معدل التبخر $0 < e_0 < 1$

حيث: e_0 – معدل التبخر

فإذا كانت التغذية على شكل سائل تدفع هذه الأخيرة في المنطقة العليا للبرج.

وإذا كانت على شكل سائل – بخار تدفع التغذية في المنطقة الوسطى من البرج.

أما الظروف التشغيلية الأساسية التي يعتمد عليها عمل برج تكرير التقطير وتتأثر بها عملية التقطير هي: الضغط، درجة الحرارة ونسبة الرجع وعدد الصواني.

1- الضغط

يعتبر الضغط من البرامترات المهمة في عمل برج التقطير إذ يؤثر مباشرة على هذا الأخير. فعند ارتفاع الضغط يصعب تحديد منظومة درجة الحرارة. وبتغيير الضغط تتغير بقية العوامل كتطاير المركبات، قياسات البرج وغيرهم.

تعمل أبراج التقطير تحت الضغط الجوي العادي وأحيانا أكثر بقليل من هذا الأخير. غير أنه أحيانا يكون رفع الضغط ضروريا إذا كان الهدف من التقطير هو فصل المكونات ذات درجات الحرارة الواطئة، مثلا فصل الغازات، البروبان عن البوتان. وهذا يؤدي إلى خفض حجم الأبخرة وبالتالي إلى تقليص في حجم الآلات والأجهزة.

انخفاض الضغط في أبراج التقطير يؤدي إلى التقليل في درجات الحرارة فيها وفي بعض الأحيان تكون ضرورية عندما يتعلق الأمر بالمركبات ذات درجات الغليان العالية والمركبات غير الثابتة حراريا. وقد يصل هذا الإنخفاض عند أعلى البرج إلى مجال 30-80 mm Hg، وهذا ما يسمى بالتقطير تحت الفراغ.

المعيار الأساسي لتحديد الضغط هو أن كل مقطر يجب أن يتكثف عند درجة حرارة الماء أو الهواء المستعمل للتبريد. غير أنه يجب الأخذ بعين الاعتبار عنصر أخر وهو ضغط بخار الماء القادم الآتي من الجزء السفلي للبرج وفي أبراج التعرية الذي يجب أن يتكثف في نفس الوقت مع الأبخرة المتراكمة في أعلى البرج، وبما أن الماء والهيدروكربونات مواد غير قابلة للامتزاج، يظهر عندئذ طور سائل للماء وطور سائل للهيدروكربونات. فالماء يترسب ثم يفصل في وعاء الرجع.

عمليا الضغط في منطقة الوميض يتغير بين 1.5 – 2.5 atm.

2- منظومة درجة الحرارة

أثناء عملية تكرير التقطير لمخلوط متعدد المركبات كالنفط الخام أو المنتجات النفطية، تحدد درجات حرارة اللقيم حسب الطور الذي يكون عليه هذا الأخير كما أشرنا إليه سابقا بحيث قيمها تكون متطابقة وشروط المعادلات التالية المقترحة من طرف تريغوبف Tregoubov (83).

إذا كان اللقيم على شكل بخار فالمعادلة تكون كالتالي:

$$\sum \frac{y_i^1}{k_i} = 1 \qquad [35.13]$$

إذا كان اللقيم على شكل سائل فالمعادلة هي:

$$\sum k_i x_i^1 = 1 \qquad [36.13]$$

إذا كان اللقيم على شكل بخار- سائل يجب الأخذ بعين الاعتبار معدل التبخر المولي (é) وتكتب المعادلة كالأتي:

$$\sum \frac{k_i x_i^1}{1 + é\,(k_i - 1)} = 1 \qquad [37.13]$$

وكما نرى فإن درجة الحرارة هذه لا تظهر بشكل واضح في المعادلات المذكورة. غير أن قيم P_i ($k_i = P_i/\pi$) و e يعتبران دالتين لها، ولذا، عند درجة الحرارة المعينة تستعمل القيم الحقيقية لهذه الأخيرة.

حيث: P_i – الضغط الجزئي للمركب (i)؛

π – الضغط العام؛

K – ثابت الاتزان.

أ- تعيين درجة حرارة الأبخرة عند رأس البرج

يمكن تعريف درجة الحرارة الأبخرة عند رأس العمود كدرجة حرارة الندى لمخلوط الهيدروكربونات الذي يمر عبر رأس البرج عند ضغطه الجزئي في المخلوط المتكون من الهيدروكربونات وبخار الماء. وتحدد درجة حرارة الندى للأبخرة كنقطة نهائية للمنحنى الومضي FC لهذه القطفة. ويجب أن تكون قيمتها متعادلة وفق العلاقة [35.13] وهي شرط الوصول إلى نقطة الندى.

ولتدقيق هذه العلاقة يستخدم ما يسمى بالحساب التقريبي approximations successives باختيار درجة حرارة تحدد قيمة k ثم بتطبيق العلاقة [35.13] تجمع القيم y/k لنجد في الأخير أن المجموع يساوي 1. وإذا كانت النتيجة غير ذلك، يجب اختيار درجة حرارة أخرى.

إذن تحدد درجة حرارة الأبخرة عند رأس العمود بالنقطة النهائية للمنحنى الومضي FC. ونحن نعرف أن الرسم البياني للمنحنى الومضي يتم عند الضغط الجوي. وبما أن حساب درجة حرارة الأبخرة عند رأس العمود يتم عند الضغط الجزئي لذا يجب تحويل المنحنى الومضي عند الضغط الجوي إلى المنحنى الومضي عند الضغط الجزئي. هذا الأخير يحسب كالتالي:

$$p_e = \pi y^l = \pi \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad [38.13]$$

حيث: p_e – الضغط الجزئي؛

π – الضغط العام؛

y^l – التركيز المولي؛

n_1 – عدد جزيئات الهيدروكربونات؛

n_2 – عدد جزيئات الماء.

ويتحدد نوع المنتج في المنقطة العليا من البرج بالتعامل مع درجة حرارة هذا الجزء حيث يتأثر التركيب التفاصلي للمنتج. ويتم تنظيم هذه الدرجة بواسطة التغذية للرجع العائد إلى أعلى البرج عن طريق سحب بعض الكالوريات بالشكل المطلوب.

فإذا أردنا مثلا رفع درجة الحرارة في هذه المنقطة من البرج، يجب التقليل من كمية الرجع العائد إلى المنطقة وبذلك يكون المقطر الخارج من الجزء العلوي غنيا بالمواد الأقل تطايرا، ونتيجة لذلك يكون المنتج ثقيلا.

أما إذا أردنا خفض درجة الحرارة، فالعملية تصبح عكسية أي بزيادة كمية الرجع، عندئذ يفتقر المقطر إلى المواد الأقل تطايرا أي غنيا بالمواد الأكثر تطايرا وبذلك يصبح المنتج خفيفا.

للتذكير، الرجع هو عملية إعادة بعض كمية من السوائل المكثفة إلى البرج، الغرض منه تنظيم درجة الحرارة في الجزء العلوي من البرج من جهة، وضمان عدم خروج بعض المركبات الثقيلة قد تكون غير صالحة بالمنتج من جهة أخرى.

ب- تعيين درجة الحرارة عند أسفل العمود

درجة حرارة أسفل العمود تساوي نقطة التفقع للمتبقى. وبالفعل وعند نقطة التفقع، يوجد السائل في حالة اتزان مع أول فقاعة بخارية تظهر فوق السائل.

وتحدد هذه الدرجة عادة بناء على معطيات تجاربية حيث تكون أقل من درجة الحرارة الواقعة في منطقة الوميض أي عند دخول التغذية بـ 25 °C – 10. وقد تعين أيضا كنقطة بداية المنحنى الومضي المرسوم عند الضغط الجزئي للهيدروكربونات الموجودة أسفل العمود أو تحسب عن طريق الإتزان الحراري للمنطقة السفلى للعمود.

كذلك يمكن حساب هذه الدرجة باستخدام نفس الطريقة السابقة أي الحساب التقريبي باختيار درجة حرارة تحدد قيمة k ثم بتطبيق العلاقة [36.13] تجمع القيم $\sum k_i x_i^l$ لنجد في الأخير أن المجموع يساوي1. وإذا كانت النتيجة غير ذلك، يجب اختيار درجة حرارة أخرى.

كذلك درجة حرارة أسفل العمود تضبط جودة منتجات أسفل العمود. عندما تتغير درجة الحرارة يتغير بدوره تركيب

السائل الموجود أسفل العمود. ولضبط هذه الحرارة للقيمة المرغوبة فإننا نعمل على تغيير تدفق المادة المسخنة (بكسر الخاء)، عادة بخار الماء الموجود في مرجل إعادة الغليان.

درجة حرارة الجزء السفلي من البرج، تكون عادة حسب المعطيات الصناعية اقل من درجة حرارة منطقة الوميض بحوالي 10 -15 °C. ويمكن تحديدها كسابقاتها كنقطة بداية غليان للمنحنى المرسوم وفق الضغط الجزئي للمواد الهيدروكربونية الموجودة في المنطقة السفلى للبرج أو حسابيا عن طريق الاتزان الحراري للمنطقة السفلى للبرج.

ومن ناحية أخرى فهي تحدد التركيب التفاصلي ونوعية المنتج الموجود على مستوى هذه المنطقة. فالسائل الموجود في هذا الجزء يعتبر في حالة الاتزان، إذن عند درجة حرارة التفقع. ويتحدد التركيب التفاصلي إذن بالتعامل مع هذه الدرجة وهذا بالتأثير على كمية السائل الساخن المتنقل إلى قاع البرج الذي عادة ما يكون هذا السائل بخار الماء.

ج- درجة حرارة سحب المنتجات الجانبية

تمثل درجة حرارة سحب القطفات الجانبية الدرجة أو نقطة التفقع لخليط الهيدروكربونات المكون للمنتج المسحوب عند الضغط الجزئي السائد على مستوى السحب. وتحدد هذه الدرجة بنقطة البدء للمنحنى الومضي المحصل عليه عند الضغط الجزئي مع الأخذ بعين الاعتبار وجود بخار الماء على هذا المستوى. ويتم معالجة نقطة بداية الغليان للمنتجات الجانبية في أبراج خاصة تسمى بأبراج التعرية بكمية البخار المائي المغذي للأبراج. فإذا انخفضت نقطة بداية الغليان لمنتج جانبي ما عن القيمة المعينة، مما يدل على وجود المواد الأخف فيه، فيجب معالجة ذلك بزيادة كمية البخار في برج التعرية. أما إذا ارتفعت نقطة بداية الغليان فالعملية تجري عكسية أي بخفض كمية البخار المتنقل إلى البرج.

ولحساب هذه الدرجة يطبق عليها نفس الطريقة السابقة أي الحساب التقريبي باختيار درجة حرارة تحدد قيمة k ثم بتطبيق العلاقة [36.13] تجمع القيم $\sum k_i x_i^1$ لنجد في الأخير أن المجموع يساوي 1. وإذا كانت النتيجة غير ذلك، يجب اختيار درجة حرارة أخرى.

د- درجة حرارة منطقة الوميض أو التغذية عند دخولها في البرج

بما أن اللقيم أي التغذية يدخل في منطقة الوميض في برج التقطير في أغلب الأحيان في حالة بخار سائل فإن درجة حرارة دخول اللقيم تحدد باختيار قيمة هذه الدرجة بتطبيق العلاقة [37.13].

درجة حرارة منطقة الوميض هذه في الواقع هي أقل من درجة حرارة الهيدروكربونات الخارجة من الفرن. وبالفعل فإن الضغط عند الخروج من الفرن أعلى من الضغط الموجود في منطقة الوميض إذ يساوي الضغط الموجود في منطقة الوميض زايد الفقد الحاصل في خط التحويل من الفرن إلى منطقة الومض. ونظرا لنقص الضغط على خط التحويل هناك تبخر على طول هذا الأخير دون تزويد حراري، وبالتالي هناك هبوط في درجة الحرارة.

ومن ناحية أخرى فإن أنتالبي (المحتوى الحراري) الهيدروكربونات الخارجة من الفرن هي نفس أنتالبي الهيدروكربونات عند دخولها إلى منطقة الوميض (مع الافتراض أن خط التحويل معزول حراريا).

عمليا الفرق بين ضغط الخروج من الفرن وضغط الدخول في منطقة الوميض لا يتعدى 0.5 atm بينما درجة الحرارة

تتغير من 5 إلى 18 °C.

ولتحدبد درجة الحرارة عند الخروج من الفرن يجب معرفة عدة عوامل منها تقدير الفقد على خط التحويل و تحديد معدل التبخر عند ضغط الخروج من الفرن عن طريق الأنتالبي، ثم عن طريق المنحى الومضي عند ضغط الخروج من الفرن، تحدد درجة الحرارة. عير أن هذه الطريقة تتطلب عدة حسابات تقريبية ووقت طويل.

لذا من الأفضل الحصول على درجة حرارة في منطقة الوميض أو درجة حرارة التغذية عند دخولها إلى البرج عن طريق المنحنى الومضي الخاص بالتغذية المحصل عليه عند الضغط الجزئي للهيدروكربونات السائدة في هذه المنطقة والتي توافق الكمية أي النسبة المؤوية التي نرغب تبخيرها. فالكمية المتبخرة تساوي مجموع الكميات المسحوبة فوق منطقة الوميض والتي يضاف إليها النسيبة المؤوية المتبخرة الضرورية لضمان الرجع الداخلي الموجود تحت منطقة السحب. هذه الكمية المتبخرة الزائدة (5 - % 8) هي الصادرة من بخار الماء الميعوث إلى أسفل البرج.

عمليا درجة حرارة منطقة الوميض تتراوح بين 330 و 360 °C.

ولتحديد هذه الدرجة يجب معرفة معدل التبخر الضروري (e) للنفط الخام في منطقة الوميض عند الضغط البخاري الجزئي، ثم نثبت هذا المعدل عند الدرجة المعنية عن طريق الحساب التقريبي أن:

$$\sum Y = 1 \quad \text{و} \quad \sum X = 1 \qquad [39.13]$$

حيث :

$$x = \frac{y}{k} \quad \text{و} \quad y = \frac{\alpha}{e + \frac{1 - e}{k}} \qquad [40.13]$$

حيث: α – عدد المولات؛

y– الكسر المولي أوالكسر الجزيئي في الطور البخاري؛

x– الكسر المولي أوالكسر الجزيئي في الطور السائل.

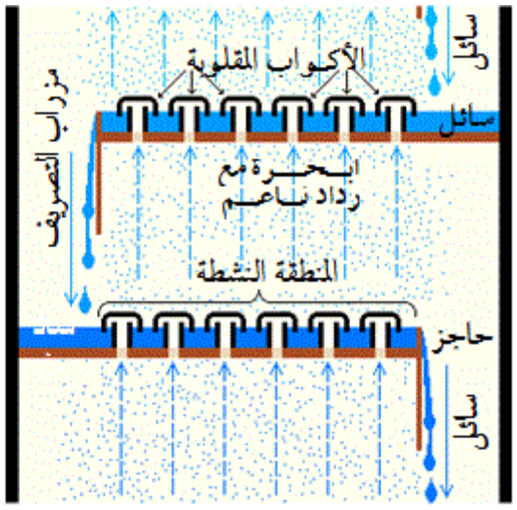
2.3.13 أبراج التقطير

تعتبر أبراج التقطير والتجزئة أو كما تسمى بأبراج تكرير التقطير لفصل النفط أو المنتجات البترولية إلى قطفات من الأجزاء الرئيسية لوحدات التقطير في الصناعة النفطية. وهي عبارة عن أجهزة عمودية أسطوانية الشكل، ذات ارتفاع معين حسب نوعية المادة المراد تقطيرها، ومدى مجال غليان القطفات المراد الحصول عليها. يركب فيها حواجز داخلية قد تكون مادة حشو[2] أو صواني (وهي الأكثر انتشارا حاليا في الصناعة النفطية) موضوعة بشكل تطابقي متصلة فيما بينها بأنابيب جانبية، حيث يتم حدوث تلامس متكرر للطورين البخاري والسائل المتحركين في اتجاهين متضادين، مما يؤدي إلى تركيز المركب المنخفض الغليان في الطور البخاري المركب المرتفع الغليان في الطور السائل، وبذلك يجري تبادل بين المركبات المنخفضة والمرتفعة الغليان ويحصل الاتزان بين الطورين البخاري والسائل.

[2] مادة حشو عبارة عن مواد سيراميكية أو بلاستيكية أو خيوط زجاجية. وقد وجدت استعمالات محدودة لضعف كفاءتها وعدم ضمان تدفق السوائل بشكل منتظم وخاصة عندما يتعلق الأمر بأبراج ذات قطر كبير وارتفاع كبير. ومع ذلك فهي تستخدم في أبراج لفصل مخلوط إلى قطفتين أو ما يسمى بالاستخلاص سائل – سائل أي مزدوج السائل.

والصواني عبارة عن صفائح معدنية، الشكل 29.13 قطرها يساوي قطر البرج مزودة بفتحات ذات ترتيب معين، ومغطاة بطواقي حيث تمر خلاله الأبخرة المتصاعدة من الأسفل لتشكل مع طبقة السائل الموجود على الصينية ما يسمى الترشاش أو البقبقة على هيئة فقاعات. وعند مرور هذه الأبخرة خلال السائل تتكثف بعض الأبخرةوتتحول إلى سائل وتزداد كمية السائل الموجود فوق الصينية وعندما يصل هذا السائل إلى مستوى معين محبوسا مسبقا ومثبتا بمزراب عمودي، فإن السائل الفائض يتساقط عن طريق مأسورة التصريف إلى الصينية الواقعة أسفلها والتي تعمل بنفس الطريقة. ويتم تقسيم الأبخرة إلى تيارات صغيرة بواسطة التركيب المسنن للحد السفلي للطواقي وتمضي بقية الأبخرة المنخفضة الغليان في صعودها إلى الأعلى حتى تسحب من أعلى البرج.

ولكي يكون التلامس فعالا والتبادل بين المركبات وثيقا، يجب أن يكون تركيب وتصميم الصواني بشكل يضمن التلامس الشديد ولفترة طويلة بين السائل والبخار. وفي هذا الصدد، فإنه يسعى إلى تقسيم الأبخرة إلى تيارات صغيرة بقدر الإمكان، بحيث يصبح كل من المقطع الكلي الفعال للأبخرة كبيرا وبدرجة كافية، وفقدان الضغط عند المرور خلال الصينية أصغر ما يمكن، وأن يكون وضع الصواني أفقيا تماما مع مراعاة تساوي انغماس كل الصواني في السائل.



الشكل 29.13 صينية من النوع ذات الأكواب المقلوبة.

وكما هو موضح في الشكل 29.13 فإن أحد طرفي الصينية يشغل كمأسورة الصرف التي ينساب إليها الرجع خلالها من الصينية الواقعة أعلاها. أما الصينية الواقعة في الأسفل فإنها تشمل أيضا على مأسورة الصرف في الطرف المعاكس للصينية الواقعة أعلاها، وينساب خلالها السائل إلى الصينية الواقعة أسفلها. وتنغمر الأطراف السفلى لمواسير الصرف في السائل الذي يملأ الصينية السفلى مكونة بذلك مانعا إيدروليا لتسرب الأبخرة مما يؤدي إلى عدم إمكانية انتقال هذه الأبخرة إلى الصينية التالية إلا بعد المرور خلال الفتحات المغطاة بالطواقي.

ونتيجة لهذه العملية المستمرة، فإن درجة الغليان الأبخرة في كل صينية تكون أقل كلما اتجهنا نحو أعلى البرج، وتتركز القطفات الثقيلة في الرجع السائل إلى الأسفل. ولذلك فإن الكميات التي تسحب من أعلى البرج تحتوي على المنتجات الخفيفة، بينما الكميات التي تسحب جانبيا للبرج ومن أسفله تحتوي على المنتجات الثقيلة، وبذلك يكون التدرج الحراري كبيرا كلما نزلنا إلى قاع البرج. وبهذه الطريقة تتم عمليات التكثيف والتبخر على كل صينية، ويحصل الاتزان بين السائل والبخار، وتسحب القطفات الجانبية المختلفة على أساس كل قطفة يراد سحبها تكون في حالة سائلة أي عند بداية درجة الغليان للقطفة. أما درجة نهاية الغليان للقطفة فيتم تحديدها بواسطة التحكم بدرجة بداية الغليان للقطفة الأثقل الواقعة إلى الأسفل. أما المنتج المأخوذ من أعلى البرج فيخرج على شكل أبخرة محددة بدرجة نهاية الغليان له. وتعتبر هذه الصواني مكثفات حركية وأجهزة فصل للاحتفاظ بالمنتجات ذات درجة الغليان المتقاربة.

نشير في الأخير أن هذه الأبراج مكسوة خارجيا بعازل حراري Heat insulator تمنع من خلالها الفقد الحراري Heat loss.

ينقسم برج التقطير عادة إلى ثلاث مناطق رئيسية كل منها لها دور رئيسي وهي:

- **منطقة التبخر الفجائي أو التمدد**

وهو المكان الذي يتم فيه إدخال اللقيم الخاضع للتكرير المتكون من مزيج من الأبخرة والسائل كما هو الحال بالنسبة للنفط الخام، على شكل رذاذ بطريقة مماسية حيث يتم تقسيم المزيج لحظيا إلى الطورين البخاري والسائل. ولكي يكون تقسيم الطورين بشكل جيد يجب أن تكون هذه المنطقة مصممة بحيث يكون فقد الضغط أضعف ما يمكن. وبما أن هذه المنطقة حساسة يجب وضع أجهزة قوية، مقاومة لكل الاهتزازات والبلى.

- **منطقة تكرير المقطر أو التركيز**

وهي المنطقة الواقعة فوق مكان دخول التغذية (اللقيم) حيث يجرى الفصل والتجزئة الحقيقية. في هذه المنطقة يتم تركيز المركب المنخفض الغليان في الأبخرة ويتحقق الاتزان بين الطورين البخاري والسائل على كل صينية بالتلامس حسب درجة الحرارة والضغط السائدين على الصينية.

- **منطقة الإنضاب أو النزع أو التعرية**

وهو الجزء الذي يطلق على المكان الواقع أسفل مكان دخول اللقيم حيث في هذا الجزء ينزل اللقيم السائل الذي لم يتبخر والمتكون من المركبات الثقيلة وفي هذه المنطقة يجري إزالة المركبات المنخفضة الغليان من السائل النازل.

أما قياسات البرج (طول وقطر) وعدد الصواني وعدد الطواقي ونوعها فإنها تختلف من حال إلى حال باختلاف كمية ونوعية المادة المراد تقطيرها ومع درجة التقطير المطلوبة.

أنواع الصواني

يتضح لنا مما سبق ذكره أن الصينية كيفما كان نوعها المستعمل في البرج فإنها تعتبر من العوامل المؤثرة مباشرة على عملية التقطير. فدراستها الكاملة والمفصلة لخصائص تشغيلها جعلتها تحدد مجموعة من العوامل من بينها قطر البرج، التباعد بين الصواني، ارتفاع البرج، فقدان الضغط بين قمة البرج وقاعه وأخيرا وليس أخرا مرونة تشغيل البرج. وهي التي تسمح بوضع اتماس بين جريان البخار الصاعد إلى رأس البرج وتدفق السائل إلى الأسفل بطريقة تسمح بخلق توازن على المنطقة النشطة للصينية، وهذا يعني أنها أي الصواني هي التي تحدد الجريان الأقصى والأدنى لكل من السائل والبخار بحيث يتوافق ومجال الاستقرار للصينية.

توجد ثلاث أنواع من الصواني حسب سريان الأطوار:

صواني ذات تيار معاكس Dual –flow أو Counter current ؛

صواني ذات حواجز اعتراضية Baffle؛

صواني ذات تيار متقاطع Cross current أو ذات مأسورة نازلة Downcomer. والمأسورة النازلة عبارة عن نظام يسمح بإنزال السائل الفائضoverflow من صينية إلى أخرى في برج التقطير. ويعتبر هذا النوع من الصواني الأكثر انتشارا صناعيا.

وسنسرد باختصار الصواني المنتشرة صناعيا وهي ذات المأسورات النازلة:

صواني ذات طواقي فقاعية Bubble-cap tray

وتسمى بصواني أكواب الفقاقيع، وهي عبارة عن صواني بها فتحات عليها أكواب أو فناجين منصوبة عكسيا بها أيضا فتحات جانبية. ويعتبر النموذج الأكثر شيوعا في الصناعة النفطية والبتروكيماوية. و في هذا النوع من الصواني توجه الأبخرة الصاعدة من الأسفل بواسطة الطاقية أو الكوب المقلوب أو الفنجان خلال طبقات السائل الذي يغطي سطح الصينية، فتمر على هيئة فقاعات ويحافظ على منسوب السائل بواسطة حاجز عمودي، ويسيل السائل الزائد عن طريق مأسورة التصريف إلى الصينية السفلى. والوجه الإيجابي في هذا النوع من الصواني هو قدرتها على التكيف على نطاق واسع للتغيرات المختلفة والمحتملة لمنسوبي السائل والبخار.

صواني مثقبة أو منخلية Sieve tray

وتسمى أيضا بالصواني الشبكية أو المصفوية أي ذات غربال. هذا النوع من الصواني مزود بفتحات صغيرة، بحيث يفصل تيار الأبخرة إلى تيارات صغيرة طبقا لعدد الفتحات الموجودة في الصواني فيمر البخار عموديا خلال طبقة السائل ويتم التلامس بين السائل والأبخرة في الفتحات وعلى مستوى الصينية.

وبالرغم من أن سعر الكلفة لهذا النوع من الصواني ضعيف إلا أنها لم تر نجاحا يذكر إذ أن أداءها في العمل يبقى محدودا ولا تعمل إلا عند التغيرات الصغيرة لجريان كل من السائل والبخار.

صواني صمامية أي ذات الصمامات Valve tray

وهي صواني عليها فتحات مزودة بصمامات متحركة تغلق وتفتح حسب تدفق تيار الأبخرة المتصاعدة والمنتشرة أفقيا على سطح السائل. وتحفظ طبقة السائل فوق الصواني على حساب ضغط تيار الأبخرة المارة خلال الفتحات.

صواني أحادية اتجاه التدفق Uniflux tray

وهي صواني مكونة من أجزاء على شكل حرف S إذ يكون مرور تيار البخار الصاعد أحادي الاتجاه مما يسهل انسياب السائل الزائد في مزراب التصريف إلى الصينية الواقعة أسفل. إلا أن انتشار الأبخرة في السائل يكون متجانسا بشكل أقل مثل ما هو موجود في الأنواع الأخرى من الصواني. وفي هذا النوع يشكل المزراب والطاقية كتلة واحدة مما يسهل تركيب وإصلاح الصواني.

صواني نافورية Jet tray

وهي صواني مزودة كاملة بصفائح عليها لسينات تبدو مائلة بالنسبة للصفائح. ويتميز هذا النوع من الصواني ببساطة التركيب وبمقطع فعال كبير يوفر فقدا صغيرا للضغط.

صواني غير مزودة بمواسير التصريف

وتعرف باسم الصواني المثقبة، في هذا النوع يتم انسياب الأبخرة والسائل خلال الثقوب في اتجاهين معاكسين. ويحفظ مستوى السائل فوق الصينية على حساب تعادل التيارين السائل والبخار المارين خلال الثقوب.

الفصل الرابع عشر

عمليات تقطير النفط الخام في المصافي

نحن نعلم الآن أن النفط الخام عبارة عن سائل خليط الهيدروكربونات يحتوي على مركبات عديدة ومتنوعة تغلي في حدود معينة من درجة الغليان. ولذا فإن عملية التقطير كما سبق ذكرها تستهدف فصل أو تجزئة النفط الخام إلى عدة قطفات خفيفة ومتوسطة وثقيلة التطاير، تتكون كل واحدة منها من عدة أنواع من المركبات، وذلك باستخدام الاختلاف في درجات الغليان. وقد تكون حدود الغليان لقطفة معينة من الخام هي الحدود اللازمة لنوع معين من المنتجات مثل كيروسين النفاثات. وفي حالات أخرى يمكن إنتاج صنف آخر من المنتجات بمزج فيه عدد معين من القطفات مثلا المتوسطة مع الثقيلة كالفيول (زيت الوقود) بحيث يصبح للمخلوط الجديد وفق حدود الغليان اللازمة.

والتقطير الصحيح هو ذلك الذي يجنب تداخل القطفات أي الواحدة بالقطفة التي تليها. فمثلا قطفة البنزين يجب أن لا تحتوي على جزء من قطفة الكيروسين لأن ذلك يرفع من درجة الغليان وهذا يؤثر سلبا على أداء المحرك.

وفي كل الأحوال ومن المهام الأولية لعملية التقطير هو أن الأبخرة التي تكونت في البرج هي في الحقيقة خليط لمواد قد تكون نهائية في آخر المطاف، لذا يلاحظ وببساطة ومن خلال عملية التقطير أن القطفات الأولى التي انفلتت عند درجات الحرارة الأقل ارتفاعا لها نسبة عالية من المواد المتطايرة، أما القطفات الأخيرة فهي بالعكس تشمل على نسبة عالية من المواد الثقيلة أي غير المتطايرة.

هذا التطور في النسب أو التراكيز، أي تعزيز القطفات المقطرة بأجسام متطايرة، وتعزيز البواقي بأجسام ثقيلة، هو نتيجة مباشرة للقوانين الفيزيائية الأولية التي تدير الإتزانات بين السائل والبخار التي تطرقنا لها سابقا.

وقد سبق أن أشرنا أن حالة الاتزان هذا بين السائل والبخار لايتغير ما دامت درجة الحرارة والضغط لا يتغيران أيضا.

وتعتبر عملية التقطير الجوي الوحدة الأساسية والرئيسية في تكنولوجيا تكرير النفط التي ظهرت قديما. ومن موقعها الأول في وحدات التكرير، فهي المحرك الذي يلعب الدور الرئيس في التسيير الأحسن للمصفى كله، إذ يتم فيها معالجة أكبر كمية من النفط الخام من ثلاثة مائة ألاف طن في السنة إلى 10 ملايين طن في السنة، في أبراج عملاقة يمكن أن يبلغ علوها 60 مترا تحتوي على حوالي 50 صينية، وتعمل تحت ضغط أكثر بقليل من1 جو حيث تسمح بالحصول على قطفات نفطية تطايراتها تقترب من تلك المنتجات التجارية.

هذه القطفات في بعض الأحيان يمكن أن تسلم مباشرة إلى التسويق أو تخلط مع مواد أخرى لإنتاج منتجات نهائية، ولكن في أغلب الأحيان تخضع إلى معالجات تابعة كالتحويل الكميائي مثلا:

- إما لتحسين الجودة وذلك استجابة للمواصفات التجارية عن طريق تحويل هذه القطفات إلى مواد أساسية تخلط فيما بينها لتصبح منتجات نهائية.
- وإما لتحويلها كميًا استجابة لاحتياجات السوق. وهذا ينطبق على القطفات الثقيلة التي تتحول إلي قطفات خفيفة.

عند تخطيط وحدة التقطير الجوي، تقاس عادة أبعاد هذه الأخيرة بحيث أنها تسمح بمعالجة نفوط خام ذات خصائص مختلفة. وأن تكون مصممة بحيث تسمح بتغيير نقاط القطع Cut points بحوالي 20 °C على منحنىTBP وأن تعمل على

الأقل حوالي % 60 من سعتها المقدرة بشكل مرض.

تشمل عملية تجزئة النفوط الخام صناعيا إلى 3 عمليات رئيسية تسمح بالحصول على قطفات بترولية مختلفة:

أ- التقطير تحت ضغط جوي عادي Atmospheric distillation و من ضمنه عملية إزالة الأملاح

ب- **التقطير تحت ضغط فراغي** Vaccum distillation

ج- تقطير البنزينات وفصل الغازات Gasoline distillation & gas separation

الشكل 1.14 يبين مخططا عاما يشمل مجموعة الوحدات السالفة الذكر.

1.14 التقطير تحت ضغط جوي Atmospheric distillation

هو الوحدة الأولى لتقطير البترول الخام وتسمى الوحدة الجوية للنفط الخام Crude oil distillation unit وحديثا أصبحت تعرف بوحدة Topping أو Skimming، يتم فيها فصل أو تجزئة النفط الخام إلى ثلاث أنواع من قطفات أساسية وهي:

- قطفة متطايرة تشمل غاز، بنزين خفيف تؤخذ من الجزء العلوي لبرج التقطير؛
- قطفات جانبية وهي قطارات متوسطة تسحب من صواني مختلفة للبرج وهي بنزين ثقيل، كيروسين، غاز أويل؛
- ومتخلف أو ما يسمى متبقى تقطير جوي يتكون من مركبات عالية الغليان يسحب من قاع البرج لتوجيهه فيما بعد إلى وحدات تعمل تحت الفراغ أي أبراج التقطير الفراغي، وذلك للحصول على قطفات ذات درجات غليان أعلى تستخدم كزيوت أساس، أو تحول إلى قطفات خفيفة عند مرورها على إجراءات أخرى كالتكسير بالوسائط أو الإصلاح بالوسائط، وكذلك الحصول من قاع البرج على قطفة غير متبخرة تسمى متبقى فراغي.

1.1.14 الأنواع المختلفة لوحدات تقطير البترول الجوية

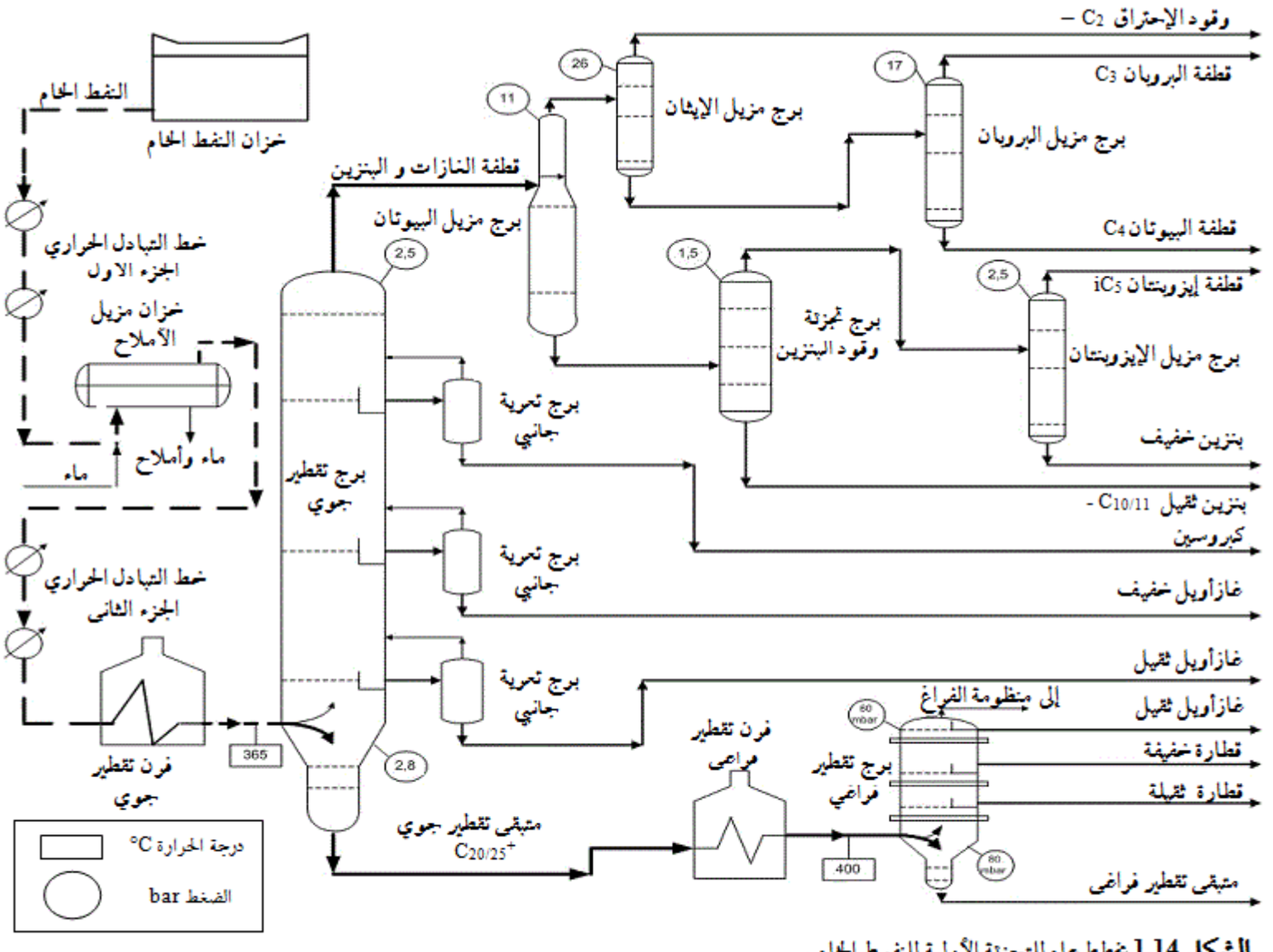
توجد حاليا في مصافي التكرير ثلاثة نماذج لوحدات التقطير الجوية بحيث يعتمد تصميم هذه الوحدات حسب طبيعة الزيت الخام المراد تكريره، خواصه الفيزيائية، المكونات الطبيعية.

أ- وحدات تقطير ذات مرحلة واحدة

وهي الوحدات التي يتم فيها ما يسمى بالتبخير الفجائي للكل القطفات المقطرة في برج واحد أي في مرحلة واحدة. الشكل 2.14 يوضح الرسم التخطيطي لوحدة تقطير البترول ذات مرحلة واحدة.

يدفع النفط الخام بعد تنقيته من الماء والشوائب خلال مجموعة من المبادلات الحرارية إلى الفرن لتسخينه إلى درجة معينة من الحرارة ثم يدخل مباشرة إلى برج التقطير للفصل والتجزئة إلى قطفات رئيسية كاملة: غاز بنزين، كيروسين، زيت الغاز ومتبقى تقطير جوي.

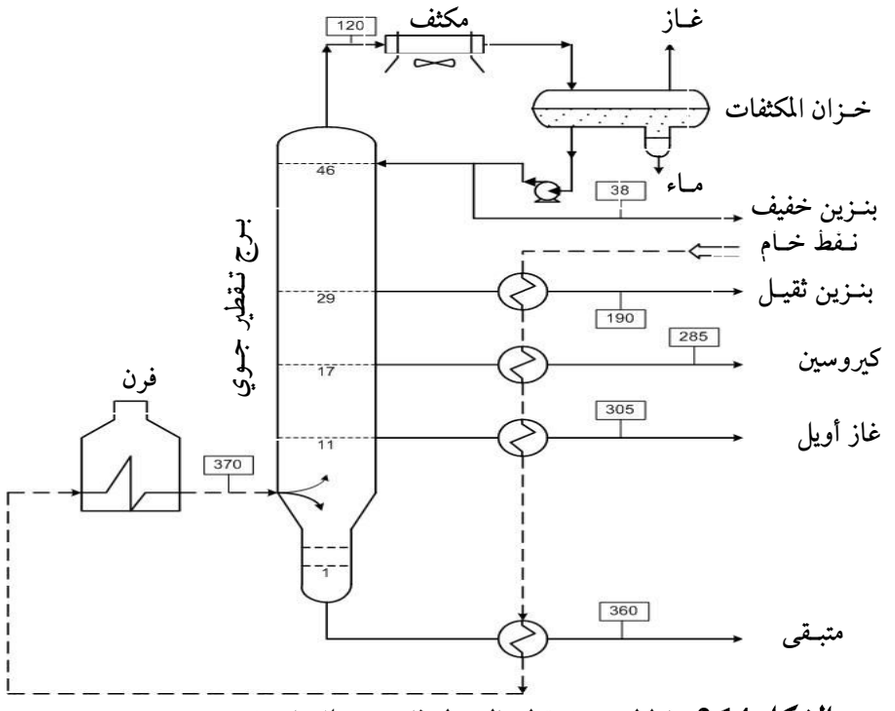
ومن مميزات هذه الوحدة إمكانية استخدام درجات حرارة منخفضة لتسخين البترول حيث أن وجود القطفات الخفيفة يساعد على تبخر القطفات الثقيلة. ويستخدم هذا النوع من المخططات لنفط خام ثقيل نوعا ما وخالي من المواد الكبريتية.



الشكل 1.14 مخطط عام للتجزئة الأولية للنفوط الخام .

المصدر: ENSPM-FI

ومن عيوب هذه الوحدة صعوبة التحكم في العوامل التشغيلية للبرج إذا كانت محتويات البنزين والماء تتغير باختلاف البترول الخام المستخدم. ولا يسم بتكرير نفط خفيف (أي غني بالقطفات الخفيفة) إذ يرتفع الضغط في الفرن والبرج نتيجة وجود كمية كبيرة من الأبخرة مما يؤدي إلى رفع الضغط في المضخة وفي المبادلات الحرارية، لذا ينصح باستخدام وحدات تقطير ذات مرحلتين مع برج تقطير مبدئي.



الشكل 2.14 مخطط وحدة تقطير البترول ذات مرحلة واحدة.

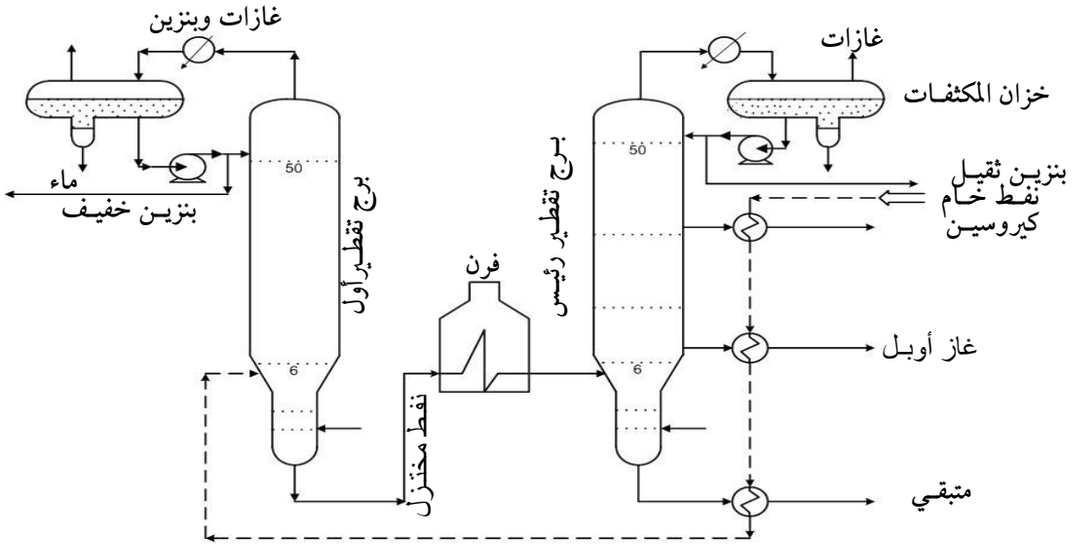
ب- وحدات تقطير ذات مرحلتين مع برج تقطير مبدئي

أما الشكل 3.14 فهو يبين الرسم التخطيطي لوحدة التقطير ذي مرحلتين أي بطريقة التبخير مرتين. في هذه الوحدة، يمر النفط الخام بعد فصله من الماء والشوائب خلال المجموعة الأولى من المبادلات الحرارية لتسخينه، ليدخل بعد ذلك إلى برج التقطير المبدئي أو المسبق، حيث يفصل منه المركبات الخفيفة الغليان أي الغاز والبنزين الخفيف، من أعلى البرج . أما البترول المفصول منه هذه المركبات أو ما يسمى بالخام المقطوف فإنه يسحب في أسفل البرج ثم يدفع خلال الفرن ليتم تسخينه إلى الدرجة المعينة ليدخل فيما بعد إلى برج التقطير الرئيسي حيث يتعرض إلى التجزئة إلى قطفات رئيسية كاملة: بنزين ثقيل، كيروسين، زيت الغاز ومتبقى تقطير جوي.

من مميزات هذه الوحدة هي إمكانية معالجة أنواع مختلفة من النفوط الخام بما فيها النفوط الكبريتية، ولهذا يفترض أن يكون بناء البرج للتقطير المبدئي من المواد الخاصة لحمايته من التآكل.كذلك وبفضل استخدام البرج الأول يتم تخفيف حمل برج التقطير الرئيسي والفرن من قطفات البنزين والغاز إذ أصبحت كمية الخام المقطوف أقل من كمية النفط الأصلي.

كذلك من مميزات هذه الوحدة هو انعدام الضغط المرتفع سواء في الفرن أو البرج الرئيسي نتيجة طرد القطفات الخفيفة عن طريق برج التقطير المسبق. ومن مساوئ هذه الوحدة هو ضرورة استخدام درجات حرارة تسخين في الفرن أعلى من

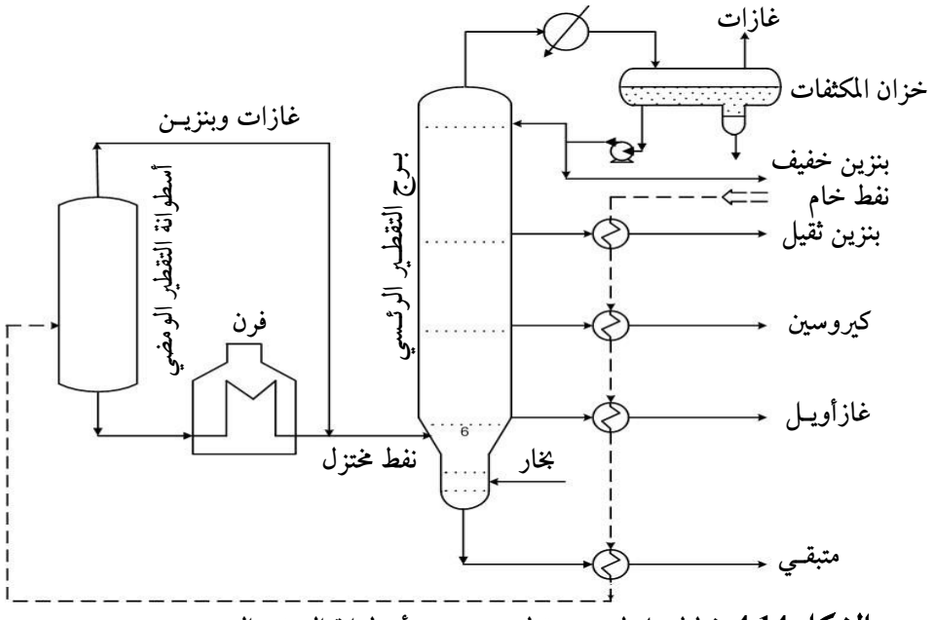
درجات الحرارة المستعملة في وحدات التبخير ذات المرحلة الواحدة ، وذلك نتيجة التبخير المبدئي لجزء من المركبات الخفيفة، وهذا للحفاظ على نفس نسبة التبخير في برج التقطير الرئيسي.



الشكل 3.14 مخطط لوحدة تقطير جوي بطريقة التبخير مرتين مع برج تقطير مبدئي

ج- وحدات تقطير ذات مرحلتين مع مبخار

ويوضح الشكل 4.14 الرسم التخطيطي لوحدة التقطير بطريقة التبخير التمهيدي أو الومضي حيث يمرر النفط الخام بعد فصله عن الماء والشوائب في الفاصل خلال مجموعة من المبادلات الحرارية لتسخينه مبدئيا، ليدفع مباشرة في المبخار حيث تنفصل القطفات المنخفضة درجات الغليان ويبعث البترول المفصول منه هذه القطفات من أسفل المبخار خلال فرن لتسخينه ليمر بعد ذلك إلى برج التقطير الرئيسي. وعند المدخل الرئيسي للبرج يلتقي البترول مع القطفات المقطوفة في المبخار ليدخل الكل في مسار واحد إلى البرج ثم تبدأ عملية التقطير.



الشكل 4.14 مخطط عام لوحدة تقطير جوي مع أسطوانة التبخير التمهيدي.

وبهذه الطريقة يتم التبخير مرتين إلا أن الفصل أو تكرير المقطر يجرى مشتركا بين الأبخرة الخفيفة والثقيلة. وتتميز هذه الوحدة بالضغط غير المرتفع في نظام المضخات والمبادلات الحرارية وبالتالي في الفرن نتيجة الممر التحويلي للقطفات الخفيفة من المبخار إلى خط البرج الرئيسي. كذلك تكرير التقطير المشترك للأبخرة الخفيفة والثقيلة يسمح بخفض درجات حرارة نهائية التسخين الخام المقطوف. عيب هذه الوحدة يكمن في الإخلال بنظام تشغيل الوحدة إذا كانت تستخدم لمعالجة أنواع البترول غير المثبتة والمحتوية على 2.5- % 3 من الغازات الذائبة.

1.1.1.14 الرسم التخطيطي لوحدة تقطير جوية نموذجية

يوضح الشكل 5.14 الرسم التخطيطي لوحدة تقطير جوية نموذجية.

يتم الفصل أو التجزئة عادة في برج تقطير رئس يكون بعلو حوالي 50 متر وعند ضغط من 1 إلى 3 بار، وفي أغلب الأحيان الأكثر انخفاضا، بشمل عادة على 30 إلى 50 صينية ويكون دائما مصحوبا بأبراج أقل حجما وطولا من البرج الرئس يطلق عليها بأبراج التعرية تستعمل لسحب المنتجات الجانبية.

وبما أن برج التقطير يعمل كجهاز لامتصاص الرجع فهو مجهز أيضا بواحد إلى ثلاثة راجع دوراني يسمح باستعادة الحرارة على مستويات مختلفة من البرج. يسحب أو يبعث المتبخر الزائد أو ما يسمى بـ overflash وهو في الواقع الراجع المتواجد على مستوى أول صينية الموجودة عند دخول التغذية (في أغلب الأحيان) إلى أسفل البرج. فهو يقيس في الحقيقة الزيادة في التبخر للتغذية ويضمن في آن واحد جودة الغازأويل أي زيت الغاز.

يجب الإشارة أن التكثيف عند أعلى البرج كما سبق الذكر قد يكون كاملا أوجزئيا وذلك حسب درجة حرارة المائع المستعمل للتبريد وطبيعة الخام للمعالجة.

أ- ضغط تشغيل البرج

يحدد الضغط في البرج حسب ظروف التكثيف لقطفة الغاز والبنزين الموجودة على مستوى قمة البرج. بما أن درجة حرارة وعاء التكثيف أو (الراجع) مثبتة عند حوالي 40 °C، يكون الضغط عادة أكثر بقليل من الضغط الجوي (1.5 إلى 3 بار). وقد يثبت ضغط تشغيل برج التقطير عن طريق تدفق الغازات من وعاء التكثيف.

ب- دخول النفط الخام

يتم ضخ النفط الخام المزيل منه كل الأملاح وبقية الشوائب (العملية الأولى التي تقع في حقول النفط أنظر الباب 11) من المستودعات بواسطة مضخة التغذية ليسخن مبدئيا عبر مجموعة من مبادلات حرارية تصل درجة حرارته إلى حوالي 120- 160 درجة مؤوية أين يجرى التبادل الحراري بين الزيت الخام والمنتجات البترولية الساخنة، ليدخل مرة أخرى إلى عملية إزالة الأملاح. هذه الأخيرة تجري عند ضغط عال بما فيه الكفاية حوالي 10 بار وذلك حتى يبقى الخليط الخام مع الماء سائلا عند درجة الحرارة المعينة.

ثم يمر النفط الخام النقي مرة أخرى عبر سلسلة أخرى من المبادلات الحرارية قبل أن يدخل في الفرن الأنبوبي، حيث يسخن إلى درجة حرارة معينة مسبقا حوالي 300 – 360 درجة مؤوية ، وذلك ليتبخر جزئيا (أكثر من نصف المادة الداخلة)، ثم يدخل الخام المسخن إلى الدرجة الضرورية، على شكل رذاذ بطريقة مماسية، إلى برج التقطير في منطقة معينة

تسمى منطقة التمدد أو منطقة الوميض ليتم الفصل مباشرة إلى أبخرة تتصاعد إلى أعلى البرج والسائل ينزل إلى قاع البرج.

الجزء المتبخر من النفط عند دخوله إلى منطقة الوميض يساوي تقريبا مجموع المنتجات المسحوبة فوق هذه المنطقة أي غاز و بنزين وكيروسين وزيت غاز.

يجب الإشارة هنا أن هذه الدرجة المعينة سابقا تم تحديدها عند الإسقرار الحراري للهيدروكربونات المكونة للخام وذلك تفاديا للانحلال والتفكك وتشكيل الكوك إذا ما تجاوزت هذه القيمة.

قطفة الغاز والبنزين الخارجة من أعلى البرج على شكل أبخرة تتكثف في وعاء الفصل بعد تبريدها؛ جزء من السائل من هذا الوعاء يرجع إلى أعلى البرج كراجع خارجي ليكوّن داخل هذا الأخير راجعا داخليا. أما الأبخرة الصاعدة فتبرد عند تلامسها مع السائل الهابط والآتي من الراجع الخارجي فتتكثف على الصينية التي درجة حرارتها تقع بين نقطة الندى ودرجة الغليان ويثقل الراجع الداخلي كلما نزل وبالتوازي ترتفع درجة الحرارة.

يتم الفصل أو التجزئة داخل البرج بواسطة 40 إلى 50 صينية يتجهز بها البرج. وبدءا من الصينية الأعلى يتم سحب القطفات التالية عادة كالتالي:

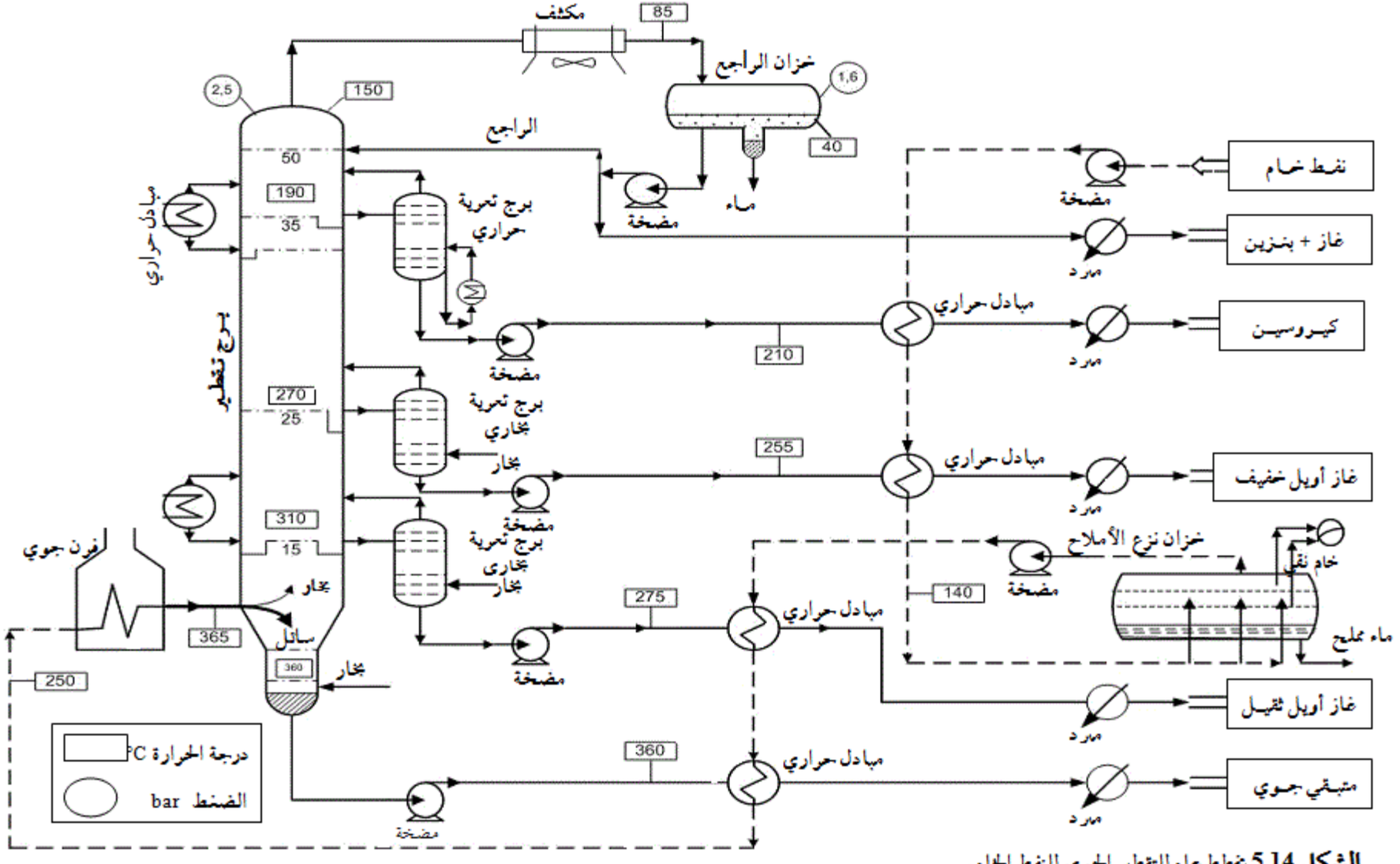
- قطفة الكيروسين بدءا من الصينية 35 إلى الصينية 25 حيث نقطة بدء درجة حرارة الكيروسين حوالي 190 °C.
- قطفة زيت الغاز الخفيف بدءا من الصينية 25 إلى الصينية 15 حيث نقطة بدء درجة حرارة زيت الغاز الخفيف حوالي 270 °C.
- قطفة زيت الغاز المتوسط بدءا من الصينية 15 إلى الصينية 10 حيث نقطة بدء درجة حرارة زيت الغاز المتوسط حوالي 310 °C.
- أما السائل الباقي من النفط وهو الجزء الذي لم يتبخر ونزل إلى أسفل البرج فيطلق عليه بالمتبقي الجوي ودرجة حرارته حوالي 360 °C.

ج- نوعية وجودة المنتجات المسحوبة جانبيا (عملية التعرية)

إن الروافد المسحوبة جانبيا من العمود تسحب مباشرة من المنسوب السائل للرجع الداخلي بطول البرج. ومهما كان نوع الفصل أو التجزئة، فهي تحتوي على مواد خفيفة، ينشأ عنها نوع من الاضطراب والخلط في مواصفات المنتج وخاصة نقطة بداية الغليان لمنحنى التقطير القياسي ASTM، ونقطة الوميض وبالتالي الفصل مثلا بين الكيروسين والغاز أويل يكون غير دقيق.

وبالفعل عند كل صينية سحب، تعبُر مواد أكثر تطايرا والتي قد تكون روافد للسحوب الأعلى وينتج عن ذلك ذوبان لبعض هذه المواد عند العبور.

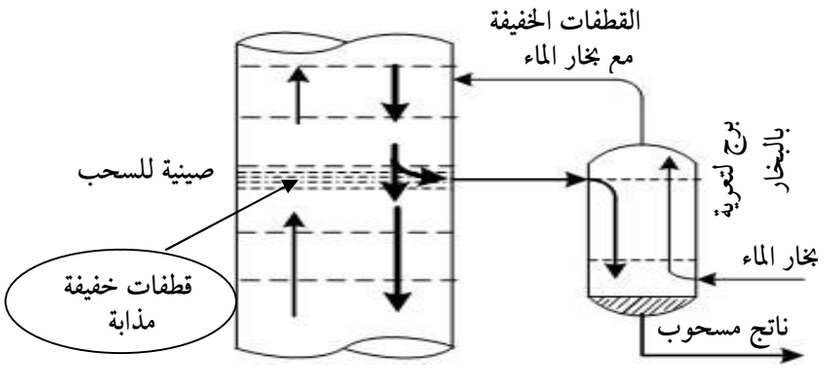
لذا وللحصول على تجزئة أكثر دقة ومنتج أكثر نقاوة من جهة، وضبط هاتين النقطتين السالفتين الذكر (نقطة بداية الغليان لمنحنى التقطير القياسي ASTM، ونقطة الوميض) تسحب الروافد الجانبية لتبعث إلى أبراج صغيرة مجهزة بـ 4 إلى 10صواني تسمى بأبراج التعرية توجد عادة بجانب العمود الرئيسي الشكل 6.14، حيث يتم إزالة جميع المركبات الخفيفة غير المرغوب فيها والقادرة على التطاير من المكونات الأخرى عن طريق حقن برج التعرية ببخار الماء في أسفله. هذه العملية والمسماة بعملية التعرية أي Stripping تقوم في الوقت نفسه بتحسين نقطتي بداية الغليان ونهاية الغليان ودرجة الوميض للمنتج.



الشكل 5.14 مخطط عام للتقطير الجوي للنفط الخام.

المصدر: ENSPM-FI

دور هـذا البخـار أنـه يـنقص مـن الضـغط الجزئـي للمـواد الخفيفـة ويسـمح لهـذه الأخـيرة بإعادة التقطير. المـزيج المتكـون مـن هـذه المـواد الخفيفة وبخار الماء يعود إلى العمود الرئيس علـى شـكل راجـع داخلـي. وبهـذه الطريقـة يكـون السائل المسحوب أكثر ثقـلا وأقـل تطـايرا كلمـا كانت الصينية التي سحب منها هذا السائل أكثـر انخفاضا في البرج.



الشكل 6.14 عملية سحب المنتج الجانبي

للإشـارة يرجـع كـل مـن بخـار المـاء المحقـون والقطفات المعاد تبخيرها إلي البرج الرئيس، فالقطفات تأخذ مجراها وفق درجات غليانها. أما بخـار المـاء فإنـه يتكثـف مـع الغاز وقطفة البنزين ليصب في وعاء الفصل (الرجع) ليفصل فيما بعد عن طريق الترويـق. تمثـل كميـة بخـار المـاء المسـتعملة حوالي 1 إلى 3 % وزنا من كمية الخام المتدفق.

عملية التعرية هذه تؤدي بالضرورة إلى امتصاص الحرارة داخل برج التعرية وبالتالي إلى تبريد المنتجات المعالجة. لـذا فـإن درجات الحرارة تكون في أسفل أبراج التعرية أقل بـ 5 °C إلى 30 °C من درجات الحرارة للروافد الجانبية.

من ناحية أخرى هذه العملية تطبق على كل المنتجـات النفطيـة عـدا قطفـة الكروسـين. هـذا الأخـير كمـا هـو معـروف يستعمل كوقود نفاث لدى الطائرات ومواصفاته من ناحية محتوى الماء شديدة جدا، لذا فـإن عملـة التعريـة تـتم عـن طريـق إعادة الغليان في برج التعرية دون استعمال حقن الماء.

أما بالنسبة للمتبقى الجوي يحقن بخار الماء إما في أسفل البرج الرئيس أو بجانب هذا الأخير عن طريق حقـن بخـار المـاء في مرجل إعادة الغليان.

إن أجهزة التقطير الحديثة بالرغم من تعقيد تركيبها، إلا أن تشغيلها مرن جدا، فهي تعمـل باسـتمرار دون توقـف بفضـل أجهزة المراقبة والتنظيم والتحكم القادرة في كل لحظة على إعادة العوامل المؤثرة في التقطير إلى قيمها المناسبة. وهذه العوامـل هي بالدرجة الأولى، درجة الحرارة والضغط والانسياب ومستوى السائل.

د- مردود المنتجات النفطية وخواصها

يعتمد مردود القطفات البترولية على ما يسمى بنقاط القطع Cut points ممثلة في درجـات الحـرارة الـتي تعـين الحـدود مـا بـين قطفتين متجاورتين. هذه النقاط قد تكون معرضة للتغيير لأسباب عديدة كالطلب الأقصى على منتج ما أو تغيير في المواصفات.

لذا من الضروري معرفة حدود هذا التقسيم بشكل جيد عن طريق المراقبة الدائمة في نوعية وجودة المنتجات المصنوعة بواسطة الخصائص الأساسية المستعملة، منها:

- النقطة النهائية للتقطير القياسي ASTM للبنزين المحصل عليه عند أعلى البرج؛
- النقطة النهائية ودرجة الوميض لقطفة الكيروسين؛

• نقطة التغيم ودرجة الوميض لقطفات الغازأويل؛

• وقد يضاف لزوجة المتبقي الجوي عند الضرورة.

كذلك وكما أشرنا سابقا فإن وحدة التقطير الجوي تعطي منتجات مردوداتها تختلف باختلاف طبيعة النفط المعالج. مثلا النفط الخفيف ذو الكثافة الواطئة يعطي كثيرا ما يسمى بمنتجات التكرير البيضاء أو الخفيفة وهي قطفة البنزين والكيروسين والغازأويل وقليل من المتبقي؛ أما النفط الثقيل ذو الكثافة العالية فإنه بالعكس مردوده من المتبقى عالي.

لذلك ينبغي على وحدة التقطير الجوي أن تتكيف بشكل دائم مع كل النفوط وخاصة بالنسبة للدول التي تتزود بالنفوط من آفاق مختلفة.

هـ- منتجات التقطير المباشر Straight run products (SR)

وتسمى أيضا منتجات التقطير الأولي أو التقطير الجوي، وهي قطارات متعددة تم الحصول عليها عند التقطير الأولي للنفط الخام حسب نطاق الغليان، أي تبعا لسرعة تطايرها. وتتوقف نوعية هذه القطارات ومدى نطاق غليانها على نوع البترول الخام المراد تكريره ومجال استعمال هذه المشتقات أو المنتجات البترولية.

وعلى العموم فإنه لا يمكن استعمال هذه المنتجات كمنتجات تجارية صالحة للاستهلاك كما سبق ذكره إذ هي بوضعها الحالي لا تتطابق ومواصفات متطلبات الاستعمال، وقد تجرى عليها عمليات معالجة لاحقة أو عمليات تقطير ثانوي أو عمليات مزج أو يضاف إليها بعض الإضافات للحصول على المواصفات المطلوبة، وهذه المنتجات هي :

• **الغازات** : وتشمل ما يسمى بغاز الوقود المكون من الميتان والإيتان حيث يستعمل كوقود للاحتراق في أفران المصافي، وأيضا على قطفة البروبان والبيوتان، حيث ترسل إلى وحدات خاصة لتنقيتها وتجزئتها.

• **القطارات الخفيفة**: وهي البنزين بنوعيه الخفيف "الغازولين" والثقيل "النفتا". وقد يذهب منتج البنزين الخفيف إلى وحدات مزج البنزين أو إلى وحدات خاصة لتحسينه كوحدة الأزمرة، أما النفتا الثقيلة فإنها عادة توجه إلى وحدة التهذيب ليتم معالجتها بالعامل المساعد لتتحول إما إلى بنزين محسن عالي الأوكتاني يبعث فيما بعد إلى وحدة المزج لإنتاج بنزين السيارات أو تستعمل كلقيم للحصول على المواد العطرية (البنزول، التلوين والزيلينات).

• **القطارات الوسطى**: وتشمل الكيروسين، زيت الغاز الخفيف والثقيل. أما الكيروسين فيذهب إلى وحدة الهدرجة لتنقيته. أما زيت الغاز بنوعيه فقد يتم تنقيته كذلك في وحدة الهدرجة قبل أن يبعث إلى وحدة المزج ويمكن استعمال هذه المقطرات كمواد أولية في عمليات التكسير لإنتاج مواد خفيفة ثمينة كالبنزين وغيرها.

• **القطارات الثقيلة**: أو بواقي التقطير الجوي، تستعمل كزيت وقود، أو يمكن إعادة تقطيرها في وحدات التقطير الفراغي لإنتاج مقطرات ثقيلة أو زيوت الأساس لإنتاج زيوت التزييت. أما مخلفات التقطير الفراغي تستعمل عادة لإنتاج الإسفلت أو لإنتاج زيوت الأساس الثقيلة برايت ستوك Bright Stock.

2.1.14 الرجع وإعادة الغليان

أ- الرجع Refluxing

عملية إعادة جزء من السائل من أعلى البرج أو من وسطه أومن أسفله تسمى بعملية إرجاع أو ارتداد. والسائل المعاد إلى البرج يسمى بالرجع أو المرتد ويكون على شكل رجع أو (راجع) خارجي أو رجع داخلي كما سنراه لاحقا ويعتبر من العوامل المؤثرة والمباشرة في عملية التقطير،كما ذكر آنفا.

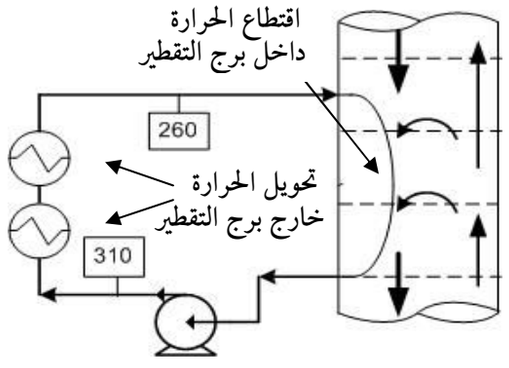
توجد أنواع كثيرة من الرجع نذكر منها :

1- الرجع البارد الحر: وهو السائل الناتج من تكثيف الأبخرة الخارجة من أعلى البرج والقادم من وعاء الفصل (خزان الرجع) الشكل 27.13. وعند وصوله إلى الصينية العليا في العمود يجد درجة حرارة أعلى من درجة تكاثفه، فيمتص كمية حرارة من الأبخرة الصاعدة فيسخن ويتبخر تدريجيا مما يؤدي إلى تكثف المنتجات الثقيلة لتسيل على هيئة ما يسمى بالرجع الداخلي إلى الجزء السفلي من البرج.

ويعتبر من العوامل المهمة في تسيير وتشغيل برج التقطير، فهو الذي ينظم درجة الحرارة في رأس البرج. إذ في الوقت الذي نغير فيه درجة الحرارة في رأس العمود بتغيير كمية الرجع نغير في تركيب الأبخرة الخارجة من العمود (مثلا عندما تنخفض درجة الحرارة بازدياد كمية الرجع نحصل على بنزين أخف).

2- الرجع الحار (الساخن): ينقل جزء من المنتجات في القسم السفلي من البرج إلى ما يسمى بمعيد غليان فيحول هذا الأخير القطفات الخفيفة الموجودة في المتبقى إلى الحالة البخارية، يدخل الكل في حالة مزيج بخار وسائل وهو ما يدعى بالراجع الحار الشكل 28.13.

3- الرجع الدوار الوسطي: وقد يكون أكثر من واحد وهو عبارة عن سائل يسحب جانبيا من مستوى واحد أو أكثر من البرج ليبرد في مبادلات حرارية ثم يعود إلى الأعلى من البرج في مستوى آخر على عدة صينيات بعد أن يتخلى عن جزء من حرارته الشكل 7.14. هذه الأخيرة تستعمل في تسخين النفط الخام أو منتجاته وهو بذلك ينقص من كمية الأبخرة الصاعدة وبالتالي قياسات العمود (الارتفاع والقطر). إلا أن هذا النوع من الراجع له عيب وهو أن الصواني الموجودة على هذا المقطع تعتبر كمبردات مما يؤثر سلبا على عمق انتقاء القطفات المطلوبة وكذلك على جودة القطارات التي يحصل عليها.



الشكل 7.14 الراجع الدوار الوسطي- مثال الغازأويول.

ب- إعادة الغليان Reboiling

كثيرا ما نجد في المخلفات البترولية الموجودة في أسفل البرج أو قاع البرج نتيجة تجزئة غير دقيقة أو لسبب أو لآخر مواد خفيفة، قد تكون ذات أهمية بالنسبة للقطفات الجانبية، وخاصة زيت الغاز. ولتجنب هذه الظاهرة يستخدم ما يسمى بإعادة الغليان. وتتلخص العملية في سحب كمية من السوائل من قاع البرج وتسخن في جهاز خاص يسمى بمعيد غليان إلى درجة عالية بحيث يؤدي ذلك إلى تبخير محتوياتها الخفيفة ثم تعود إلى البرج. وبهذه الطريقة يتم المحافظة على درجة حرارة أكثر أسفل البرج وكذلك السيطرة على نقطة وميض النفط الخام المختزل (أي المتبقي) الشكل 28.13.

3.1.14 نسبة الرجع وعدد الصواني

قلنا سابقا أنه على كل صينية من صواني البرج يتم حدوث التلامس المتكرر بين الطورين البخاري والسائل، ويجري على هذه الصواني هذا التلامس بين الراجع الهابط والأبخرة الصاعدة وتتبادل المركبات المنخفضة والمرتفعة الغليان بينها. والواقع أن التلامس اللازم للوصول إلى حالة الاتزان الحقيقي بين الطورين البخاري والسائل لا يتم إلا على ما يسمى بالصينية النظرية (Theoritical tray). ولا يمكن توفير هذا الشرط عمليا وبالتالي لا يتم الاتزان في هذا النظام. ولذلك تكون نسبة المركب المرتفع الغليان في الأبخرة فوق الصينية ونسبة المركب المنخفض الغليان في السائل على الصينية أعلى من النسبتين في حالة الاتزان المثالي، ولذلك يؤخذ في الاعتبار مفهوم ما يسمى بكفاية الصينية Plate efficiency وهي عبارة عن نسبة عدد الصواني النظرية على عدد الصواني الحقيقية أي :

$$\text{كفاية الصينية} = \frac{\text{عدد الصواني النظرية}}{\text{عدد الصواني الحقيقية}}$$

وللصينية النظرية كفاية تقدر بعدد 1، أما الصينية الحقيقية تكون كفايتها أقل من 1 إذ تبلغ عادة 0.6-0.8. هناك علاقة بين نسبة الرجع وعدد الصواني النظرية اللازمة أو ما يسمى بعدد مراحل الاتزان، لذلك يمكن عن طريق نسبة الرجع تحديد عدد الصواني النظرية في البرج.

وتعرف نسبة الرجع بنسبة كمية المادة الراجعة إلى كمية المادة المقطرة أو بعبارة أخرى النسبة بين عدد الجزيئات المكونة للرجع الداخلي و عدد الجزيئات المكونة للمادة المقطرة. والرجع الداخلي هو عبارة عن عدد الجزيئات المتكثفة بواسطة الرجع الخارجي البارد عند درجة حرارة غليان الخليط.

ويمكن بحساب بسيط إيجاد نسبة الرجع بحيث يجب حساب كمية الرجع أولا عن طريق التوازن الحراري للبرج ثم تحسب نسبة الرجع حسب الصيغة كما جاء في التعريف.

$$\text{نسبة الرجع} = \frac{\text{كمية المادة الراجعة الى البرج}}{\text{كمية المادة المقطرة}}$$

ولإيجاد العلاقة بين نسبة الراجع وعدد الصواني النظرية اللازمة هناك عدة طرق. وفي هذا السياق نذكر طريقة جيليلند Gilliland المعروفة والموضحة في كتاب مكسويل Data Book On Hydrocarbons.

ولذلك عند حساب عدد الصواني الحقيقية يجب أن يكون اختيار نسبة الراجع مؤديا إلى خفض عدد الصواني، وبالتالي إلى خفض كلفة تصنيع البرج. وهذا في الواقع يكون على حساب زيادة في طاقة التسخين والتبريد، والصواني في الحقيقة تمثل استثمارا اقتصاديا. بينما نسبة الرجع هي عبارة عن مصاريف التشغيل، وهذا يعني أن هذين العنصرين يتغير كل واحد منهما على نقيض الآخر، لذلك اختيار نسبة الرجع الأمثل يتطلب دراسة وموازنة دقيقتين.

كما أنه يمكن حساب عدد الصواني النظرية عن طريق ما يسمى بطريقة الصينية بالصينية والتي ترتكز على حساب

اتزان كل مرحلة آخذين في الاعتبار تركيب المادة المقطرة، تركيب المتبقي والتدرج الحراري. هذا النوع من الحساب يبدو طويلا ولكنه يبين لنا توزيع المركبات في الطورين البخاري والسائل.

2.1.14 وحدة إزالة الأملاح ومقاومة التآكل

سبق أن تكلمنا في الباب 11 وبالتفصيل عن عملية إزالة الأملاح من النفط الخام والطرق المستعملة لهذه العملية في حقول النفط قبل التحاقه بالمصافي. غير أن هذه العملية لا تكفي للقيام بمعالجة النفط في المصافي، حث أنه من الممكن أن يتعرض النفط الخام أثناء نقله برا أو بحرا ويشكل خاص عند تفريغه أو شحنه في الموانئ إلى التلوث والملوحة. لذا كل المصافي تتزود عادة بوحدة إزالة الأملاح ويكون موقعها على خط التبادل (أنظر الشكل 5.14).

سنتطرق هذه المرة إلى هذه العملية عند التحاق النفط الخام إلى المصافي وقبل البدء في تجزئته في البرج الجوي، و من جهة أخرى سنربط عملية إزالة الأملاح مع المقاومة ضد التآكل كما هو مبين في الشكل 8.14.

تعتبر عملية إزالة الأملاح في المصافي من العمليات الهامة. فهي التي تحدد مستوى عمل تكرير النفط في المصفى إن كان جيدا أو سيئا.

من ناحية أخرى إزالة الأملاح غير الجيدة تؤدي مباشرة إلى تأثيرات عكسية على سير كل الأجهزة والمعدات التي يعمل بها المصفى بدءا ببرج التقطير الجوي وهي:

- اتساخ المبادلات الحرارية والأفران والمراجل؛
- التآكل عند رأس البرج؛
- تسمم محفزات كل طرائق التحويل (التكسير، الهدرجة، التهذيب،...).
- وأخيرا وليس آخرا إزالة الأملاح غير الجيدة قد تؤدي إلى سحب مجموعة كبيرة من الهيدروكربونات مع المياه الخارجة من خزان إزالة الأملاح، الأمر الذي قد يخلق مشاكل للبيئة قد يصعب حلها فيما بعد.

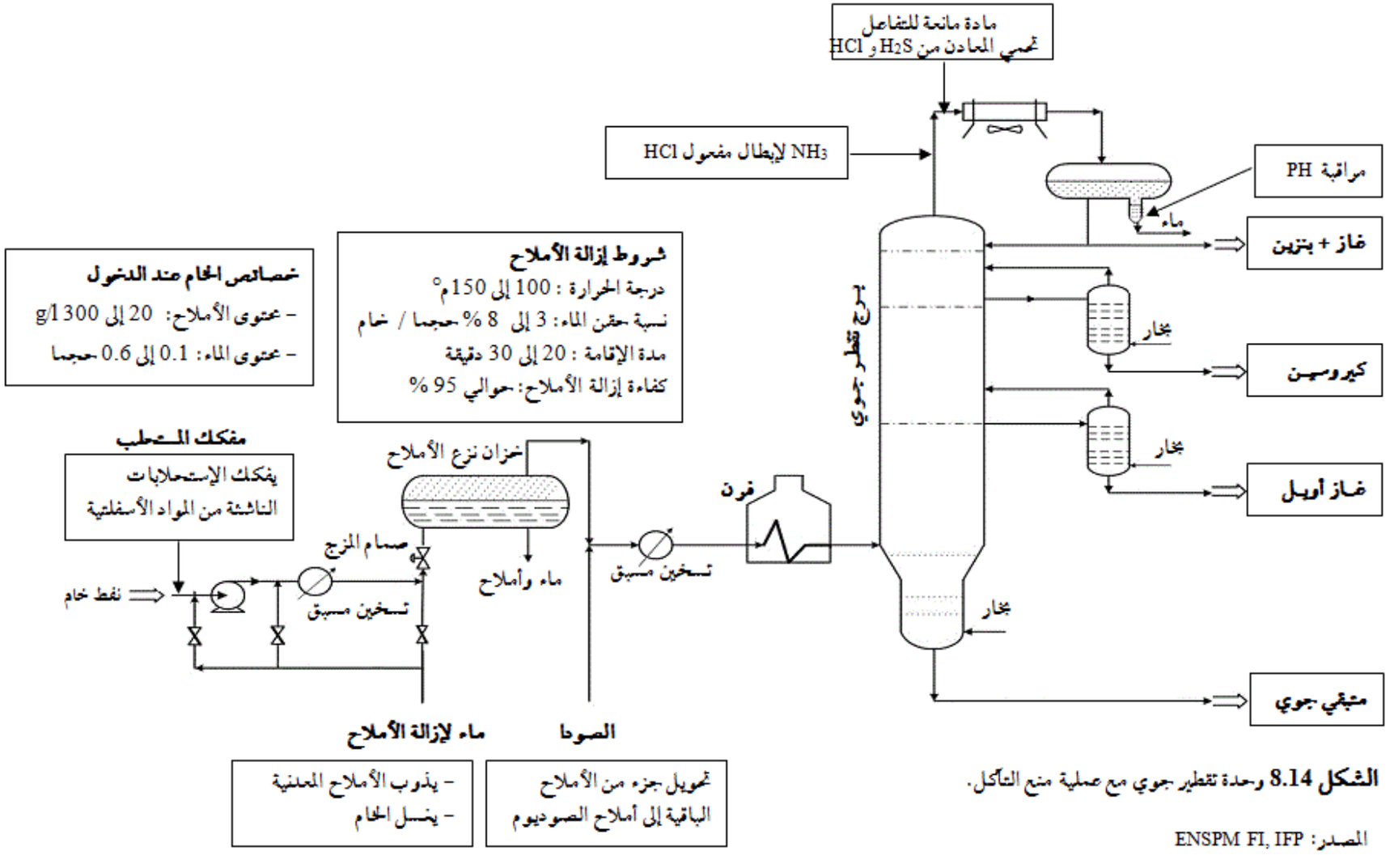
يصل النفط الخام عادة إلى المصافي ومعه قليل الماء (0.1 إلى 0.6 %) حجما وأملاح معدنية مثل كلوريد الكالسيوم وكلوريد المغنزيوم (20 إلى 300 غرام للطن الواحد من النفط الخام) وأيضا الترسبات.

بعض هذه الأملاح تتعرض إلى التحلل (Hydrolysis) بالماء عند درجات الحرارة العالية لتعطي غاز حامض الكلوريك (HCl). هذا الأخير ومع وجود الماء يتحول إلى حامض الكلوريك شديد التآكل للمواد المعدنية.

2.14 التقطير الفراغي أو الخوائي Vaccum distillation

تحتوي بقايا التقطير الجوي والمسماة بنفط خام مختزل على قطفات عالية الغليان، تمثل أحيانا أكثر من 40 % من النفط الخام المكرر، وتشكل في الوقت نفسه مواد ذات أهمية قد تستعمل لتحضير قطفات مخصصة كخامات تحول إلى:

- طرائق (التكسير بالوسائط أو التكسير بالهدرجة) لإعداد منتجات فاتحة كالبنزين والكيروسين وزيوت الغاز.



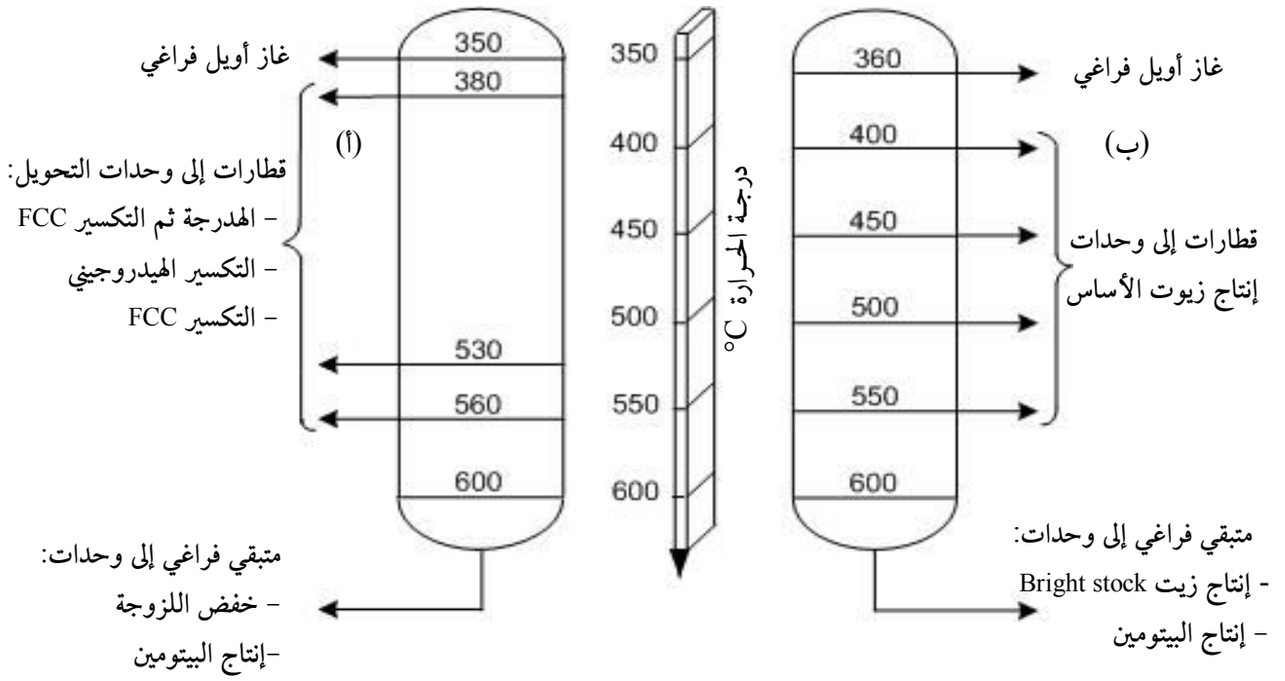
الشكل 8.14 وحدة تقطير جوي مع عملية منع التآكل.

المصدر: ENSPM FI, IFP

• خامات لإنتاج البتومين.

• أو للحصول على زيوت الأساس وهذا وفق طبيعة المتبقي والاستعمالات المرغوب فيها.

الهدفان الأول والثاني يمكن الحصول عليهما وفي آن واحد في وحدة واحدة للتقطير الفراغي. أما بالنسبة للهدف الثالث فإنه يتطلب وحدة خاصة تسمى بوحدة التقطير الفراغي لإنتاج الزيوت.



الشكل 9.14 التقطير الفراغي لمتبقي جوي :

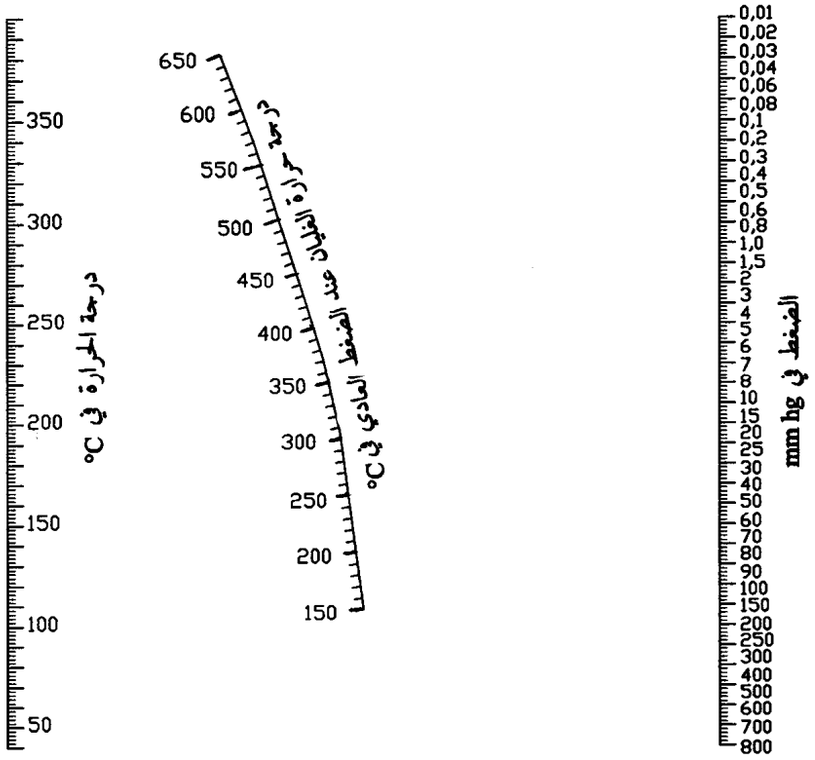
أ- قطارات موجهة لوحدات التحويل وإنتاج البتومين **ب-** قطارات أساس موجهة لإنتاج زيوت التزييت والبيتومين.

يبين الشكل رقم 9.14 حالتين (أ) و (ب) للتقطير الفراغي لمتبقي جوي. وفي كلتا الحالتين تتم التجزئة في برج واحد ذات السحب المتعدد يسمى برج التقطير الفراغي.

غير أن تقطير وتجزئة هذه المواد الثقيلة يتطلب تسخينها إلى درجة حرارة عالية جدا مما قد تسبب في تفكك وتكسير جزيئات المركبات الهيدروكربونية المكونة لهذه المواد، وبالتالي فقدان عناصر ثمينة لإنتاج هذه المواد بالإضافة إلى تشكيل طبقات من الفحم في أنابيب ومعدات الوحدة الإنتاجية نفسها.

ولتفادي هذه المشاكل وتجنبا للإتلاف الحراري وتفكك هذه المركبات عند درجات حرارية عالية تتم عملية التقطير تحت ضغط منخفض جدا أقل من الضغط الجوي العادي في أبراج خاصة وهو ما يسمى بالتقطير تحت الفراغ (أو الفراغي) ذات السحب المتعدد. وكما ذكرنا سابقا يبدأ السائل في الغليان عندما تساوي ضغط أبخرته الضغط الخارجي. ولكن كلما انخفض الضغط في المنظومة كلما انخفضت درجات غليان المركبات الهيدروكربونية، فمثلا درجة غليان قطفات البترول الزيتية التي تزيد عن 500 °C تحت الضغط العادي تنخفض أكثر من 100 °C عندما يكون الفراغ مساويا 700 mm Hg. وليس هذا بالضرورة أن يتناسب انخفاض درجة الغليان طرديا مع الفراغ في المنظومة، إذ لا يوجد تأثير ملحوظ على تغير درجة الغليان في حالة انخفاض قليل للضغط، أما في حالة الفراغ العميق فيكون هذا التغير ملموسا جدا.

وانطلاقا من هذا فإن عملية الفراغ لا تسمح بتجاوز درجات الحرارة 400 °C – 430 °C التي تعتبر الحد النهائي لثبات واستقرار الهيدروكربونات. الشكل 10.14 يبين العلاقة بين درجات الحرارة عند الفراغ العميق ودرجات الحرارة عند الضغط الجوي.



الشكل 10.14 مخطط لتحويل درجات حرارة الغليان تحت الضغط الفراغي إلى درجات حرارة الغليان العادية تحت الضغط الجوي.

ولإحداث هذا الفراغ أو التخلخل المطلوب، يستخدم عادة ما يسمى بمخلخلات البخار أو قاذفات بخارية محمية بأجهزة وقائية تسمى بالمكثفات البارومترية.

1.2.14 أنواع القطير الفراغي

وكان استخدام بخار الماء أو عدمه الذي من مهامه الأساسية تخفيض الضغط البخاري للهيدروكربونات كما سنتطرق إليه فيما بعد، توجد عدة تكنولوجيات في الثقطير الفراغي تم تطبيقها وهي مصنفة كالأتي:

• تقطير فراغي "جاف" حيث لا يستعمل فيه بخار الماء بتاتا والضغط منخفض جدا حوالي 10 إلى 15 mm Hg . وللحصول على هذا الضغط يستخدم ما يسمى بقاذف الضغط المعزز Booster ejector يوضع قبل المكثف.

• تقطير فراغي"رطب" وهو التقطير الفراغي الذي يستعمل فيه حقن بخار الماء في التغذية عند دخولها في الفرن وفي منطقة التعرية عند قاع البرج. وفي هذه الحالة يكون الضغط عند رأس البرج حوالي 40 إلى 60 mm Hg .

• تقطير فراغي "نصف رطب" إذ يستعمل فيه بخار الماء في أسفل البرج فقط. في هذه الحالة يوضع قاذف الضغط المعزز Booster ejector قبل المكثف الأول مما يسمح بتصعيد الضغط في البرج إلى قيمة كافية تجعل التكثيف ممكنا. للإشارة يوجد هذا النوع من التقطير في وحدات إنتاج البيتومينات.

بعض التعابير خاصة بالتقطير الفراغي (80)

- **غازأويل الفراغي الخفيف** LVGO (light vacuum gasoil)
- **غازأويل الفراغي الوسطي أو قطارة فراغية وسطية** MVGO (medium vacuum gasoil)
- **غازأويل الفراغي الثقيل أو قطارة فراغية ثقيلة** HVGO (heavy vacuum gas oil)
- **مواد غير قابلة للتكثيف** Non condensables وهي مركبات لا تتكثف في منظومة التفريغ وتتكون من:
- الهواء الداخل عن طريق التسربات؛
- مواد غير قابلة للتكثيف ذائبة في التغذية، وقد تتكون عندما تتحول التغذية من التخزين إلي الفرن.
- هيدروكربونات خفيفة قد تنتج عن طريق تكسير مواد في الفرن.
- زيت مقتطع و فرط التبخير Slop cut & overflash .

يقصد بهذين التعبيرين الراجع الدوار النازل من الصينية الأولى الواقعة فوق منطقة التغذية أنظر الشكل 11.14. ويقال Slops أو Slop oil أى زيوت ملوثة تجمع وتعاد إلى الخام لتكرر مجددا

- **فرط التبخير** Overflash هو عبارة عن جزء من التغذية إما يرسل إلى الجزء السفلي من البرج فوق صواني النزع (التعرية) إذا كان التقطير الفراغي من النوع الرطب أو يعود إلى الفرن ويمثل من 3 إلى 5 % من التغذية.

- **الزيت المقتطع** Slop cut فهو الجزء من التغذية المبعوث إلى منطقة الغسيل الواقعة مباشرة فوق منطقة التغذية وذلك لغسل الحشو الموجود في هذه المنقطة. غير أن هذا الحل بدء في الابتعاد عنه نظرا لما يخلق من أوساخ في هذه المنطقة.

- **زيت متعادل خفيف أو (زيت متعادل للمغازل)** بلزوجة حوالي 65 SSU أو ما يعادلها 12 cSt

Light Neutral Oil or (Neutral Spindle Oil)

- **زيت متعادل متوسط** بلزوجة حوالي 150 SSU أو ما يعادلها 32 cSt

Medium Neutral Oil or (Neutral Middle Viscous Oil)

- **زيت متعادل متوسط** بلزوجة حوالي 300 SSU أو ما يعادلها 73 cSt

Medium Neutral Oil or (Neutral Middle Viscous Oil)

- **زيت متعادل ثقيل** بلزوجة حوالي 500 SSU أو ما يعادلها 110 cSt

Heavy Neutral Oil or (Neutral Viscous Oil)

وأخيرا منتج ثقيل يستخرج من أسفل البرج الفراغي ويسمى المتبقي الفراغي يعطي أيضا ما يسمى بـ:

- **زيت ناصع أو صاف (عالي اللزوجة) أو البرايت ستوك** Bright stock

2.2.14 الرسم التخطيطي لوحدة تقطير فراغي لإنتاج قطفات مقطرة

يبين الشكل 11.14 الرسم التخطيطي لحالة تشغيل وحدة التقطير الفراغي لبقايا التقطير الجوي والتي توضع مكملة لوحدة التقطير الجوي الهدف منها إنتاج قطفات مقطرة:

• **زيت الغاز الفراغي** LVGO موجه مباشرة إلى منظومة زيت الغاز الجوي لتصنيع زيوت الغاز التجارية.

• **قطارة أو زيت الغاز الفراغي المتوسط** MVGO التي تمثل مادة للتغذية تبعث إلى وحدات التحويل(المعالجة بالهدرجة، التكسير بالعامل المحفز، التكسير بالهدرجة).

• **قطارة أو زيت الغاز الفراغي الثقيل** HVGO تبعث إلى وحدات التحويل السالفة الذكر كمادة للتغذية أو تستعمل كزيت وقود أساس (الفيول أويل).

• **متبقي أو متخلف فراغي** يستعمل لإنتاج البيتومينات أو يبعث إلى وحدة إزالة الأسفلت أو وحدة تخفيف اللزوجة.

يدفع متبقي التقطير الجوي عبر مجموعة من مبادلات حرارية إلى الفرن الخاص بهذه الوحدة لتصل درجة حرارته حوالي 400 °C، ثم يدخل في مكان قريب من قاعدة البرج حيث تتم فيه عملية التبخر الجزئي الضروري للفصل والتجزئة.

الأبخرة الناتجة عن التبخر الجزئي للمادة الأولية هي في الحقيقة عبارة عن مجموع الروافد المسحوبة من البرج كما هو الحال بالنسبة لبرج التقطير الجوي. درجة التبخر هذا جاء نتيجة إمداد حراري الحاصل من الفرن الفراغي والتمدد الهام الذي خضع له المتبقي الفراغي نتيجة وجود الضغط المنخفض الذي يسود في البرج الفراغي.

تمثل القطفة الخارجة من أعلى البرج زيت الغاز الفراغي أو الثقيل أو ما يسمى بزيت الديزل، أما بقية القطفات الجانبية فهي مقطرات يمكن استعمالها كتغذية في وحدات التحويل كما سبق الذكر. ويسحب المتبقي في أسفل البرج والمسمى ببقايا التقطير الفراغي أو المازوت الثقيل لإنتاج البيتومين.

للحصول على أكبر كمية ممكنة من القطفة يجب العمل عند أعلى درجة حرارة وضغط قليل جدا. كذلك لا ننسى أن حقن بخار الماء في التغذية يعتبر من العوامل المؤثرة في زيادة تبخر المتبقي.

3.2.14 الرسم التخطيطي لوحدة تقطير فراغي لإنتاج زيوت التزييت الأساس

ويبين الشكل 12.14 مخططا نموذجيا للحالة الثانية لعملية تشغيل وحدة التقطير الفراغي لبقايا التقطير الجوي لإنتاج زيوت التزييت الأساس الخفيفة والمتوسطة والثقيلة حسب لزوجتها. أما متبقى التقطير الفراغي يمكن تحويله كمادة خام إلى وحدة إزالة الأسفلت لإنتاج ما يسمى بالبرايت ستوك أي زيت التزييت الثقيل الأساس و إنتاج بيتومينات مختلفة بعد معالجة الإسفلت المزال في أجهزة إضافية خاصة.

1.3.2.14 منظومة الفراغ

يوضح الشكل 11.14 طريقة عمل منظومة الفراغ وكما نرى فإن جزءا من زيت الغاز المسحوب من أعلى البرج الذي يمثل الراجع البارد المار في الجزء العلوي من البرج يلعب دور المكثف الحقيقي حيث يتم عن طريقه تكثيف زيت الغاز. وتتشكل كميات قليلة من الأبخرة الصاعدة في أعلى البرج من زيت الغاز الخفيف الحاوي على (حوالي % 1 من مادة التغذية) بالإضافة إلى بعض العناصر الخفيفة المتشكلة نتيجة إتلاف حراري عند مرور مادة التغذية عبر فرن الوحدة وكذلك الهواء.

تجمع هذه الأبخرة أولا في وعاء الفصل، بعضها يتكثف جزئيا في مكثفات لنحصل على زيت غاز خفيف والبعض الآخر يتم طرده إلى المكثف البارومتري الذي يوضع بجانب البرج في الأعلى حيث يرش هذا المكثف بوابل من مطر بارد رقيق

لإتمام عملية التبريد والتكثيف لأبخرة الماء والغازات غير المكثفة، بينما يقوم القاذف البخاري عن طريق بخار الماء بامتصاص الأبخرة غير المكثفة لطردها في المكثف البارومتري التالي. وهنا وعلى هذا المستوى يظهر الضغط الأكثر انخفاضا.

أما ماء التبريد والأبخرة المكثفة في المكثفات البارومترية فإنها تصب في بئر مائي خلال أنبوب عمودي لا يقل طوله على 10 أمتار(أي 10.34 cm = 1atm وهو طول أنبوب مائي) ليغمر جزؤه السفلي في هذه البئر الموصولة بحوض المياه القذرة. وإذا كان اختيار ارتفاع عمود الماء لا يقل عن عشرة أمتار فهذا لضمان التغلب على الضغط الجوي وبالتالي الحصول على فراغ عميق.

وللحصول على فراغ عميق تستخدم القاذفات الثلاثية المرحلة. ويبلغ التخلخل في الجزء العلوي من البرج حوالي 60 mbar، بينما في منطقة دخول مادة التغذية يكون الضغط الفراغي حوالي 90 mbar نظرا لفقد الضغط. بعض وحدات التقطير الفراغي حاليا تشتغل بضغط فراغي منخفض جدا يصل أحيانا إلى 10 mbar.

تحدد قيمة هذا الضغط حسب درجة حرارة ماء الرش، لذلك يكون الضغط الأدنى في أعلى البرج حسب الصيغة التالية:

$$P = \pi_{H_2O} + P_{Pincon} + P_{Pair}$$

حيث : π_{H_2O} – الضغط البخاري للماء.

P_{Pincon} – الضغط الجزئي للغازات اللاتكاثفية.

P_{pair} – الضغط الجزئي للهواء.

والمكثف البارومتري هو عبارة عن اسطوانة موضوعة أفقيا مزودة بصواني مثقبة لرش الماء بأنبوبة بارومترية ينغمر جزؤها السفلي في بئر مائي يعمل على مانع تسرب هيدرولي. وتدخل الأبخرة الخارجة من البرج تحت الصواني أما ماء التبريد فيدخل فوقها.

ويوضح الشكل 11.14 تركيب وطريقة عمل القاذف البخاري حيث يمر بخار الماء خلال منفث القاذف بسرعة كبيرة فتشفط الأبخرة والغازات غير المكثفة الخارجة من المكثف البارومتري ويخرج مخلوط الأبخرة من الأسفل ليلتحق بالمكثف البارومتري التالي.

وكلما كان الضغط الفراغي منخفضا كلما زاد انخفاض في درجات الغليان الأولية للنفط الخام المختزل أى المتخلف الجوي والمشتقات الجانبية وبالتالي زيادة في لزوجة بعض المشتقات.

ولأبراج التقطير الفراغي نفس تركيب الأبراج الموجودة في الوحدات الجوية إلا أنها تتمتع ببعض المميزات منها شغلها حيزا أكبر مما تشتغله أبراج التقطير الجوية وذلك لقلة حجم الأبخرة المارة، ويتميز الجزء السفلي(النزع) من البرج بقطر صغير مما يساعد على تقصير مدة تواجد المتبقي في البرج لتلافي تحلله تحت تأثير درجات الحرارة المرتفعة.

2.3.2.14 بعض الخصائص تتميز بها أبراج التقطير الفراغي

تشمل أبراج التقطير الفراغي عادة بداخلها على ما يسمى بمناطق التجزئة Fractionating zone كما نراه في كل من الشكلين 11.14 و 12.14. وقد لا تشمل في حالات خاصة وهذا عندما لا يفرض على كل من نقطة انتهاء الغليان ونقطة بدء الغليان درجات حرارة معينة.

غير أنه يوجد ما يسمى بمناطق الغسل Water zone واحدة أو اثنتان مغذية بالمرجعات الداخلية عند الصواني للقطارات المسحوبة جانبيا مثل قطارات MVGO و HVGO وأحيانا بإعادة التدوير الجزئي لفرط التبخير والزيت المقطوع Overflash و Slop cut.

ويتم التلامس بين السائل والبخار عن طريق أفرشة محشوة بحلقات أو شبكات حديدية في مناطق تدعى مناطق حرارية تقع فوق كل من القطارات المسحوبة جانبيا MVGO و HVGO، مما يسمح ببقاء الضغط المنخفض على كل البرج. ومن جهة أخرى استعمال الفرش المعدنية يهدف إلى منع سحب قطرات السائل الثقيل الذي قد يتواجد مع جريان الأبخرة الصاعدة .

يتم حقن بخار الماء عند قاع البرج أو مباشرة مع التغذية عبر الفرن للمساعدة على تبخير المود الخفيفة الموجودة في مخلفات التقطير الفراغي. كذلك تدوير جزء من بقايا التقطير الفراغي البارد يسمح بخفض درجة الحرارة في أسفل البرج ومنع الإتلاف الحراري للمواد الموجودة.

3.14 تقطير البنزينات وفصل الغازات Gasoline distillation & gas separation

تهدف وحدة تقطير البنزينات وفصل الغازات إلى تجزئة قطفة الغازات و البنزين الإجمالي (النفطا الإجمالية) الآتية عند أعلى برج التقطير الجوي للحصول على مركبات عديدة وهي:

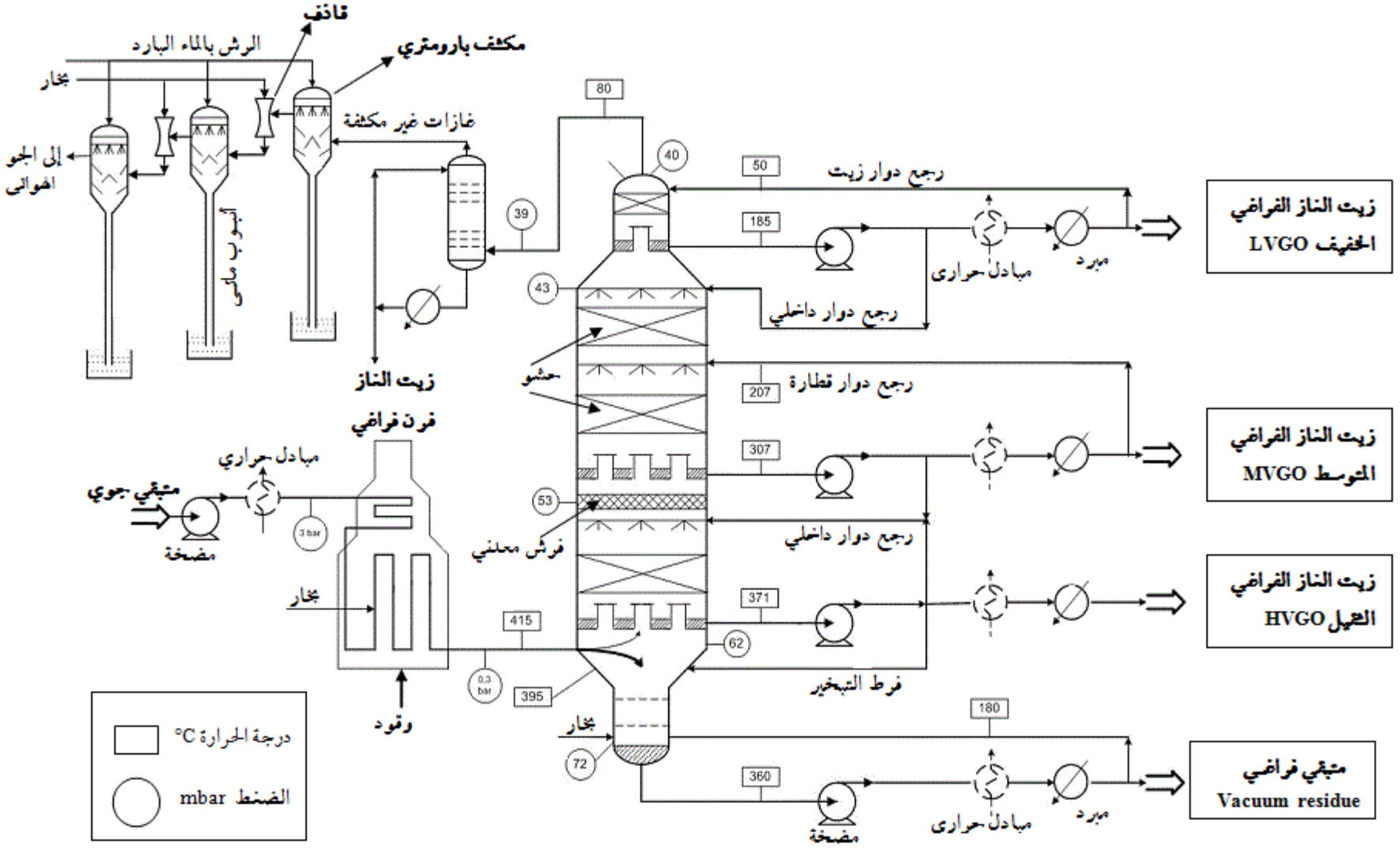
- غاز الوقود أي غاز للإحتراق ويشمل C_1 و C_2 ؛
- غاز البترول المسال: البروبان C_3 و البوتان C_4 – وقود للسيارات أو للاحتراق؛
- بنزين خفيف C_5 - C_6 لخلطه مع بنزينات أخرى أو كمادة لعملية الأزمرة؛
- بنزين ثقيل $C_7 – C_{10/11}$ إلى وحدة الإصلاح المحفز.

تعمل هذه الوحدة مبدئيا على تجزئة الغازات القادمة من وحدة التقطير الجوي والتي تمثل نسبة قليلة من الغازات ، ولكن في غالب الأحيان تعالج هذه الوحدة أيضا الغازات الآتية من بقية وحدات التحويل كالتكسير الهيدروجيني و الإصلاح المحفز وغيرهم. يجب القول في هذا الصدد أن وحدات التحويل هذه غالبا ما تشمل على وحدات خاصة بها لتجزئة الغازات وتثبيت البنزين.

1.3.14 الرسم التخطيطي لوحدة تقطير البنزينات وفصل الغازات

تتكون هذه الوحدة، الشكل 13.14، من عدة أبراج تقطير عادية تتابعية تعمل بضغوط مختلفة بحيث كل برج تقطير يعطي في النهاية منتجين اثنين. وتكون عادة مسبوقة بوحدة الهدرجة لإزالة المركبات الكبريتية التي قد يشمل عليها البنزين الإجمالي وقطفة الغازات لتحويلها إلى كبريتيد الهيروجين H_2S والذي يتم إزالته مع الغاز الحامضي.

وكما سبق ذكره فإن هذه الضغوط يتم اختيارها بحيث كل التكاثفات يمكن تحقيقها بواسطة مكثفات هوائية أو عن طريق ماء التبريد.



الشكل 11.14 مخطط عام لتقطير فراغي لمتبقي جوي لإنتاج قطفات مقطرة.

المصدر: ENSPM-FI

2.3.14 برج تثبيت البنزين أو مزيل البيوتان

أول فصل أو تجزئة تقوم به هذه الوحدة هو ما يسمى بتثبيت البنزين أو إزالة البوتان في برج خاص يسمى برج تثبيت البنزين أو مزيل البوتان. في هذا البرج يتم فصل قطفة الغاز المكونة من غاز البوتان وكل الغازات الخفيفة الموجودة الأقل منه عند رأس البرج عن قطفة تسحب عند قاع البرج تسمى بالبنزين الإجمالي المثبت.

عادة تكون هذه الوحدة مسبوقة بوحدة إزالة الكبريت بالعامل المساعد أو ما يسمى بالمعالجة الهيدروجينية التي تحول الكبريت الموجود في قطفة غاز – بنزين الآتية من التقطير الجوي إلى كبرتيد الهيدروجين المتطاير H_2S والذي يزول مع غاز الوقود.

تعتبر عملية تثبيت البنزين الابتدائي من عمليات التقطير الثانوية الهامة إلا أنها تختلف عن عمليات التقطير السابقة بأنها تعمل تحت ضغط مرتفع يتراوح بين 10 و 15 bar مما يجعل درجة الحرارة تكون بحدود 70 °C عند رأس الرج و 200 °C في أغلب الأحيان عند قاع البرج.

الغرض من هذه العملية هو المحافظة على مواصفة الضغط البخاري للبنزين التجاري الموافق للمواصفات العالمية والذي يجب أن يكون 650 g/cm^2 صيفا و 800 g/cm^2 شتاءا من ناحية، وطرد المركبات المنخفضة درجة الغليان التي تميل إلى التبخر عند التخزين من ناحية أخرى، وبهذه الطريقة يبقى البنزين ثابتا لمدة طويلة عند التخزين.

مادة التغذية في هذه العملية هي البنزين الابتدائي المنتج أساسا من وحدة تقطير جوية للنفط الخام وقد يضاف كما سبق ذكره ما يتم تجميعه من مكثفات في وحدات استرجاع الغازات السائلة أو البنزين الآتي من وحدات عمليات التحويل كعمليات التكسير والإصلاح والألكلة والبلمرة ... الخ، وقد أشرنا آنفا أن هذه الوحدات عادة ما تكون متبوعة مباشرة بوحدة تثبيت للبنزين.

أما البنزين المثبت بضغط بخاري ملائم فإنه يخرج من قاع برج فصل البوتان ليوجه إلى برج تجزئة البنزين أوما يسمى بالمجزئ Splitter للحصول على بنزين خفيف قد يرسل إلى برج إزالة إيزوبنتان وبنزين ثقيل يبعث إلى وحدة الإصلاح الوساطي.

ويجري التحكم في برج تجزئة البنزين بواسطة تغيير درجة الحرارة في أسفل البرج، فإذا رفعنا هذه الدرجة الحرارية فإن غازات أكثر سوف تطرد من الغازولين، في هذه الحالة ينخفض الضغط البخاري للبنزين المثبت، لذلك تقتصر أغراض عملية تثبيت البنزين على تخليص هذا الأخير من الغازات الخفيفة جدا إلى حد معين.

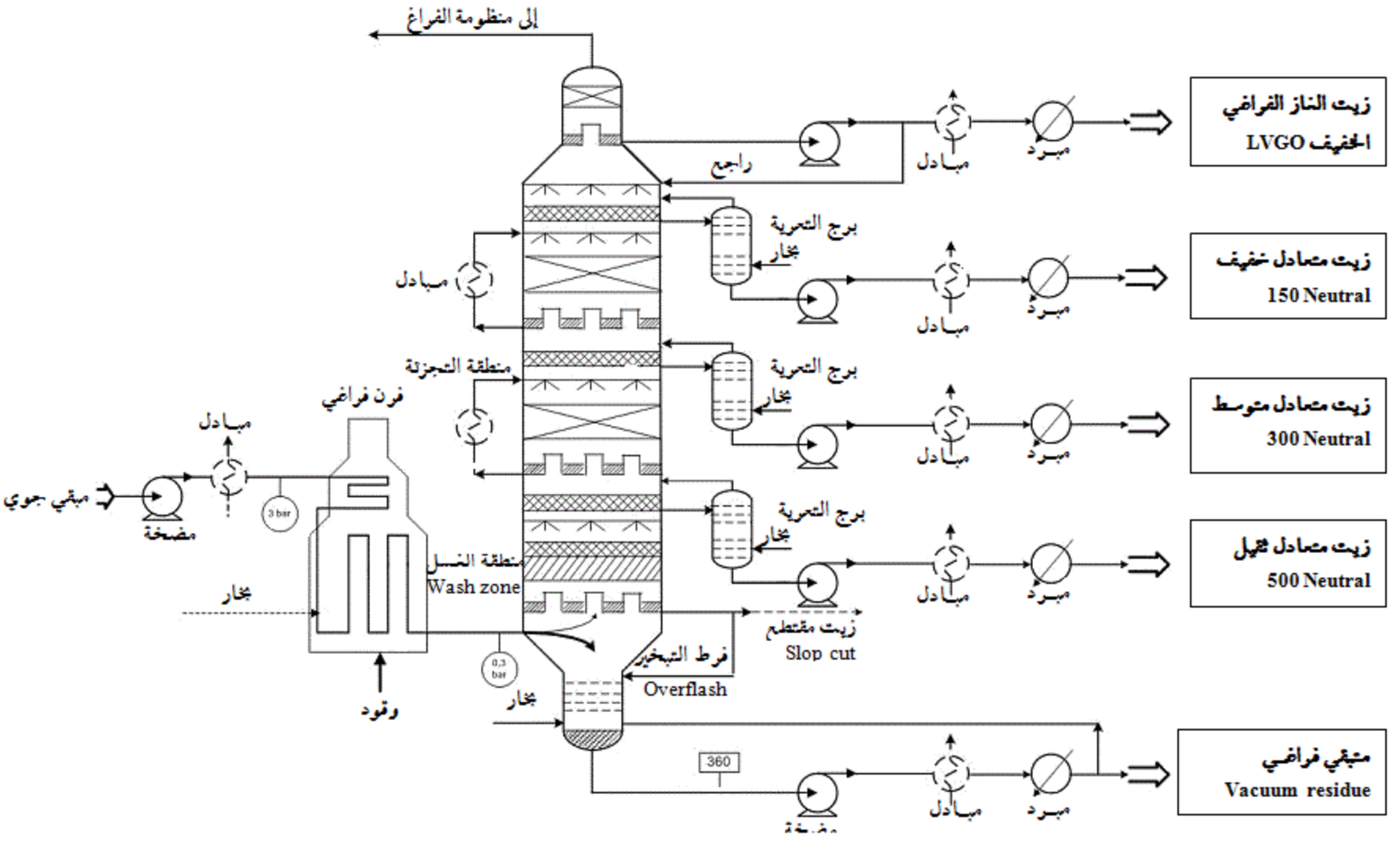
يعمل برج تجزئة البنزين بضغط أكثر بقليل أي حوالي 1.5 bar.

3.3.14 وحدة فصل الغازات (Gaz Plant)

هذه الوحدة المكونة من برج إزالة الإيثان وبرج إزالة البروبان تستقبل قطفة الغازات القادمة من أعلى برج التثبيت.

في برج إزالة الإيثان يتم فصل قطفة الغازات إلى قطفة غاز الوقود المكون من الإيثان والميثان $(C_1 - C_2)$.

تكثيف الرجع الآتي من هذا البرج يتطلب العمل فيه بضغط عالي نسبيا حوالي 20 إلى 30 bar.



الشكل 12.14 تقطير فراغي لمتبقي جوي لإنتاج زيوت الأساس.

المصدر: ENSPM-FI

أما خليط البروبان والبوتان $(C_3 - C_4)$ المسترجع من أسفل البرج فإنه يجزء في برج إزالة البروبان أو ما يسمى بمزيل البروبان حيث يسمح بالحصول عند رأس البرج بقطفة البروبان وعند قاع البرج قطفة البوتان. هذا البرج يعمل عادة بضغط حوالي 17 bar.

لوحدة تقطير البنزينات وفصل الغازات ملاحظتان.

1- هناك فقد معتبر من غاز البروبان في شبكة غاز الوقود نتيجة صعوبة تكثيف الأبخرة المتطايرة عند أعلى برج مزيل الإيثان.

2- وجود كبريتيد الهيدروجينH_2S في قطفة الغازت عند أعلى برج مزيل البوتان يتطلب معالجة هذه الغازات بإزالة المركب الكبريتي عن طريق غسلها بالأمينات.

4.3.14 وحدة تجزئة قطفة البنزين

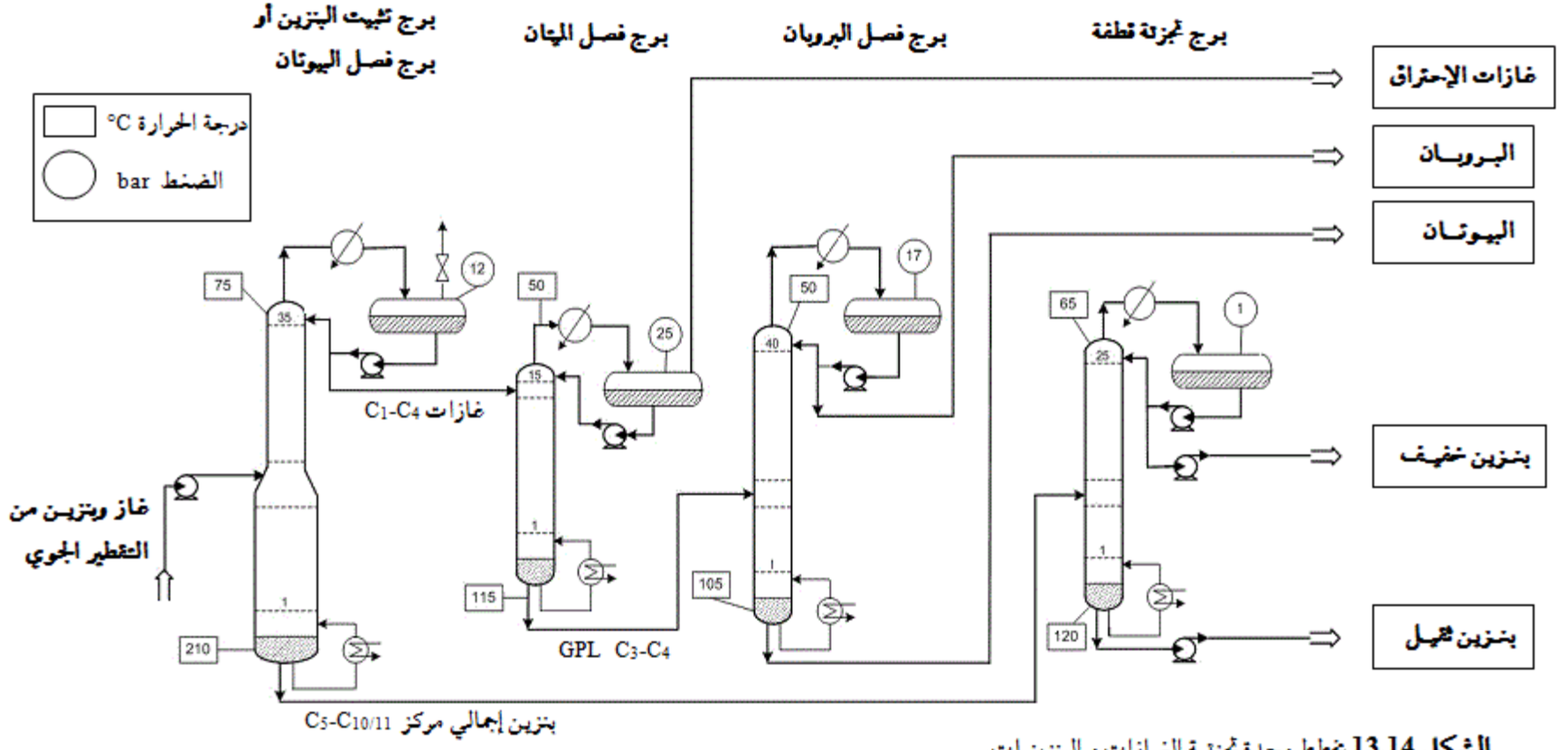
تتولى هذه الوحدة بتجزئة البنزين المثبت المحصل عليه من أسفل برج التثبيت إلى بنزين خفيف عند رأس البرج حيث توجه إلى وحدة الأزمرة وبنزين ثقيل عند أسفله والموجه إلى وحدة التهذيب المحفز.

تجدر الإشارة هنا أن هذه الوحدة تعمل بضغط عال قليلا من الضغط الجوي أي حوالي 1.5 bar.

1.4.3.14 نوعية المنتجات المحصلة

مراقبة نوعية المنتجات تخضع إلى اختبارات قياسية شديدة التالية حتى تكون مطابقة للمواصفات العالمية المطلوبة، وهي:

- الضغط البخاري والتطايرية بالنسبة للغازات البترولية المسالة؛
- القطير القياسي لوقود البنزين.



الشكل 13.14 مخطط وحدة تجزئة النازات و البنزينات.

المصدر: ENSPM-FI

الفصل الخامس عشر

مصافي التكرير

التطور التاريخي لعملية التكرير

منذ أن اكتشف النفط، والمهتمون بتصنيعه ما فتئوا يبذلون قصارى جهودهم في البحث للوصول إلى الإستغلال الأمثل والعقلاني للقطفات والمركبات المختلفة التي يحويها النفط، الأمر الذي أدى بصفة مباشرة إلى تطوير مختلف الطرائق وإنشاء أنواع مختلفة من مصافي التكرير. وقد كانت مصافي التكرير في بداية القرن الماضي وحتى نهاية الحرب العالمية الثانية مركزة في مناطق قريبة من مواقع إنتاج النفط الخام. وكانت منتجاتها قليلة موجهة لتغطية احتياجات الطلب المحلي أو لتصديرها إلى أسواق الاستهلاك الرئيسية القريبة. وكانت تمتاز هذه المصافي ببساطة تصميمها تشتمل على الوحدات الرئيسية نظرا لقلة وجود وسائل النقل آنذاك وإنشاء محركات قوية تتحمل جميع منتجات أنواع الزيوت وبتكنولوجيا غير معقدة.

وفي أواخر الستينات، ونظرا للطلب الهائل على المنتجات الفاتحة أوما تسمى بالمنتجات البيضاء من بنزين وزيت الغاز على حساب المنتجات الثقيلة كزيوت الوقود مع كثرة وسائل النقل، فقد خضعت عملية التكرير إلى تحويلات جذرية هامة تميزت بإدخال تحسينات عميقة في نوعية الوقود كرفع العدد الأوكتاني لوقود البنزين، والعدد السيتاني لوقود زيت الغاز أى الديزل، وقد شكل هذا التحول فرصة لرجال المصافي نحو إنشاء مصانع للتكرير كبيرة ومعقدة ذات إجراءات جديدة.

إلا أن التطور السريع في التكنولوجيا والزيادة في العدد الهائل في وسائل النقل لم يتم دون حدوث مشاكل تلوث البيئة الذي أصبح الشغل الشاغل للدول وخاصة الدول الصناعية الكبرى ذات الاستهلاك الواسع للوقود، إذ بادرت هذه الدول بسن قرارات ولوئح متشددة تخص البيئة نتجت عنها محدودية استخدام المواد ذات الصلة المباشرة بتلوث البيئة أو حتى إبعادها كلية من منتجات الوقود النهائية.

وانطلاقا من هذا، فقد بدأ الإتجاه في نهاية الثمانينات نحو إقامة مصافي تأخذ بعين الإعتبار بجدية هذه اللوائح والقوانين بإنشاء وحدات جديدة وطرائق وتكنولوجيا تتكيف مع هذه المتطلبات.

1.15 الاعتبارات الأساسية لتحديد مخططات مصافي التكرير

مصافي التكرير عبارة عن مجمعات صناعية متكاملة تشتمل على العديد من وحدات التكرير الرئيسية والثانوية مع ما تحتاجه هذه الوحدات من مرافق وأجهزة لمساعدتها في إنجاز عملياتها في أحسن الظروف. وتختلف هذه المصافي من حيث أحجامها حسب طبيعة النفط الخام والإجراءات التي تتم بواسطتها عمليات التكرير والمنتجات التي تقدمها كما ونوعا.

يتوقف تحديد أنماط مخططات مصافي التكرير على دراسة العوامل التالية نذكرها باختصار وهي :

1- تحديد أنماط ومواصفات المنتجات.

2 - تحديد الأسواق المنتظر تصريف هذه المنتجات سواء كانت هذه الأسواق محلية أي للإستهلاك المحلي أم كانت أسواق تصدير.

3- تحديد أحجام وأنماط المواد الأولية الناتجة عن صناعة التكرير التي ستستخدم مستقبلا في الصناعات البتروكيميائية.

4- الإلتزام الضروري باللوائح الخاصة بمنع تلوث البيئة، وقد أخذت حيزا كبيرا إن لم نقل الأكبر في الرسم التخطيطي

لمصافي التكرير.

5- طبيعة ونوعية النفوط الخام.

6- ضرورة دراسة الجانب الإقتصادي ومعرفة حجم الإستثمارات المطلوبة لإنشاء هذه المصافي.

2.15 أنواع المصافي

يمكن تصنيف مصافي التكرير وفقا لأسس كثيرة، إما على أساس قرب موقعها من مصادر الزيت الخام حتى تضمن تموينها بهذا الأخير نوعا وكما، أو قربها من أسواق الاستهلاك الرئيسية لتصريف منتجاتها بصفة مستمرة، أو على أساس طبيعة العمليات التي تجرى داخلها والمنتجات النهائية. إلا أننا نعتقد أن ما يهمنا في هذا المجال هو التصنيف الأخير. فقد تتغير الأسواق من حين لآخر وقد تتغير مصادر النفط الخام من جهة إلى أخرى إلا أن المصفاة لا يمكن تغييره ولا يمكن أن يتوقف بل يجب عليه أن يعمل في كل الأحوال ومهما كانت الظروف.

وانطلاقا من هذا يمكن تحديد أنواع المصافي وفقا لطبيعة عملياتها ونوعية منتجاتها كالتالي:

1- مصافي التكرير البسيطة Simple Refineries

هي بسيطة في تصميمها، تقتصر على إنتاج أنواع الوقود المختلفة بالدرجة الأولى بدءا بالغاز السائل ثم البنزين بأنواعه المختلفة: الكيروسين، وقود الديزل بنوعيه الخفيف والثقيل وأخيرا الوقود الثقيل أي بقايا التقطير الجوي. والملاحظ أنه عدا البنزين الثقيل أي النفتا الذي يحتاج إلى إصلاح وساطي لرفع عدده الأوكتاني، فإن بقية المنتجات لا تخضع لأي تغيير عميق. لذا تشتمل هذه المصافي أساسا على وحدة التقطير الأولى للزيت الخام، وحدة إصلاح وساطي لتحسين العدد الأوكتاني للبنزين الثقيل، وحدة هدرجة الكيروسين وزيت الغاز لعزل المواد الكبريتة، بالإضافة إلى وحدة تحلية للبنزين. لذلك فإنه يبدو للوهلة الأولى أن وحدة الإصلاح الوساطي تعد من الوحدات المهمة في هذا المخطط إذ من ناحية تسمح بتحسين بقية البنزين، ومن ناحية ثانية تنتج عنصرا هاما يتدخل في كثير من المرات لتحسين بقية المنتجات وهو الهيدروجين، الشكل 1.15.

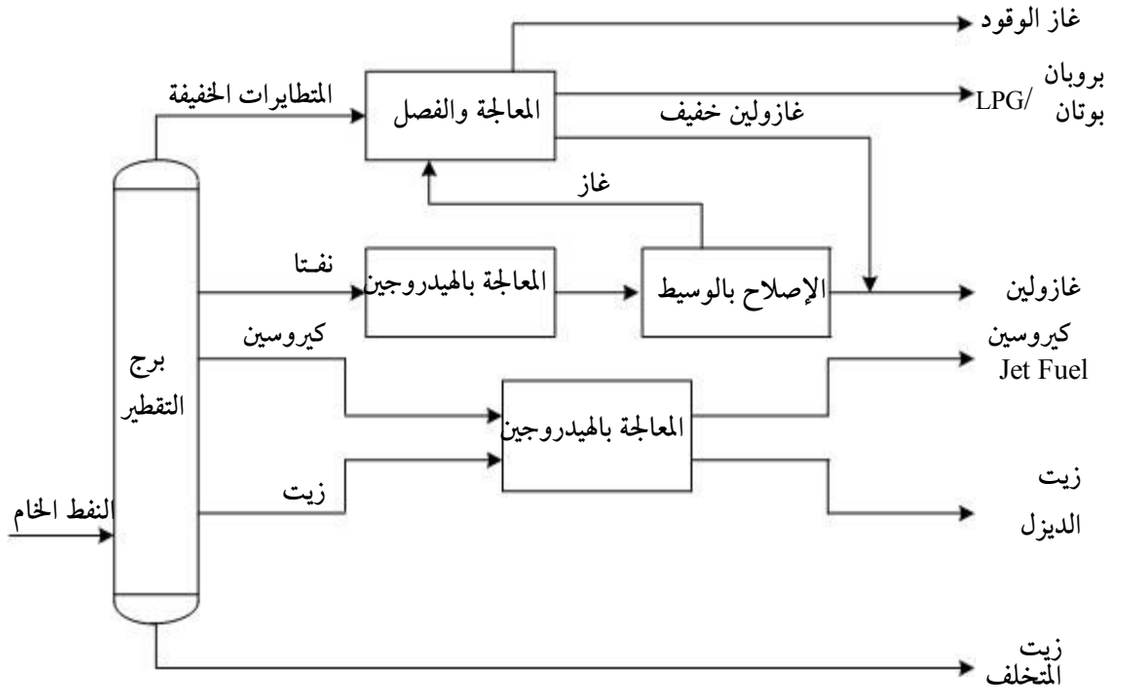
2- مصافي المنتجات البيضاء White Product Refineries

وقد ظهرت هذه المصافي في السبعينيات أي بعد ما يسمى بهزات النفط مباشرة التي تلت حرب 73 حيث أصبح الطلب على البنزين يتزايد بإلحاح على حساب زيت الوقود الذي تقلص إنتاجه وحل محله الطاقات الأخرى كالنووي والفحم، ونتيجة لذلك لوحظ انخفاض مستوى استراد الخام. لذلك أدخل في هذه المصافي إجراء التكسير بالوسيط وعملية خفض اللزوجة الذين سمحوا بالزيادة المطلوبة للبنزين. ونتيجة لذبك أصبحت المصافي تنتج بشكل رئيس ما يعرف بالمنتجات البيضاء أي بدءا بالغاز السائل إلى زيت الغاز مرورا بأنواع البنزين والكيروسين حيث ارتفع إنتاج بنزين السيارات في هذه المصافي إلى حوالي 50 - % 70 من الزيت الخام المكرر.

ونظرا للمنع التدريجي في استعمال أتيلات الرصاص نتيجة التلوث الذي أحدثه في الجو والضرر المباشر على صحة الإنسان، ونظرا للتطور التكنولوجي الهائل في صناعة السيارات من جهة، واستعمال بنزين ذي العدد الأكتاني الكبير من جهة أخرى، فقد أدخل في الثمانينات المركبات الأثيرية في مخططات المصافي كـ MTBE و ETBE و TAME.

يالإضافة إلى الوحدات المذكورة في المصافي البسيطة تحتوي هذه المصافي الشكل 2.15 على وحدات تكميلية أخرى ذات سعات ضخمة كوحدات التكسير الوساطي والإصلاح الوساطي لإجراء عمليات تحويل معقدة للمنتجات الثقيلة والمتوسطة إلى منتجات خفيفة كالبنزين والكيروسين وكذلك تحويل الغازات المختلفة المشبعة وغير المشبعة الناتجة من هذه الوحدات إلى منتجات سائلة خفيفة ذات جودة مرتفعة عن طريق عمليات الألكلة والأزمرة والبلمرة بحيث تساهم في تشكيل بنزين السيارات. ويمكن أن نسرد هذه الوحدات كالتالي:

- وحدة التكسير الوساطي؛
- وحدات الإصلاح الوساطي لإنتاج مواد آروماتية (البنزول التولول والزيلول بأنواعه المختلفة) بالإضافة إلى البنزين المحسن؛
- وحدة عمليات خفض اللزوجة أو التكويك المؤجل و التكويك السائلي ؛
- وحدات الألكلة والبلمرة والأزمرة؛
- وحدات عمليات الهدرجة
- وحدات عمليات التحلية لمعالجة وتنقية المنتجات من الشوائب العالقة بها.



الشكل 1.15 مخطط نموذجي لمصفى تكرير بسيط.

3- مصافي زيوت الوقود Fuel Oil Refineries

يقوم هذا النوع من المصافي بإنتاج زيوت الوقود بشكل خاص بالإضافة إلى المنتجات البيضاء الشكل 3.15. فهي تحتوي على عمليات تحويل ثانوية ومعالجة أكثر تعقيدا لتحويل بقايا التقطير الجوي أو زيت الوقود الثقيل إلى منتجات خفيفة ومتوسطة إلى جانب الوحدات الموجودة في المصافي البسيطة المذكورة سابقا.

تحتوي هذه المصافي على وحدة تقطير فراغي لإنتاج زيت الغاز الثقيل وزيت الوقود الثقيل وقد توجد في بعض المصافي الحديثة وحدة تكميلية لكسر اللزوجة لإنتاج زيت الغاز عن طريق تحسين مواصفات زيت الغاز وذلك بتقليل لزوجته وخفض درجة انسكابه. ويبلغ إنتاج البنزين في هذه المصافي بين 15 - % 22 فقط، أما زيت الوقود والمقطرات الثقيلة فقد يتراوح إنتاجها بين 45- % 75 من الزيت الخام المكرر.

4- مصافي زيوت التزييت Lubricant Oil Refineries

هي المصافي المصممة لإنتاج زيوت التزييت مختلفة الأنواع من الخفيفة إلى الثقيلة بالإضافة إلى إنتاج الشموع والإسفلت والشحوم الشكل4.15. فبالإضافة إلى وحدة التقطير الجوي بمنتجاتها المختلفة ومرافقها وتجهيزاتها المتعددة فهي تحتوي مبدئيا على وحدة التقطير الفراغي لإنتاج زيوت التزييت الأساسية، وعلى وحدات المعالجة الثانوية كوحدة فصل المركبات العطرية بالفرفرال، ووحدة استخلاص الشموع عن طريق استخدام ثنائي المذيب مثيل اثيل كيتون – تولوول MEC-Toluol، و وحدة إزالة الإسفلت بالبروبان، وحدات الهدرجة للزيت أو الشمع، وحدة الإسفلت المؤكسد وعلى أي وحدات إنتاجية إضافية للاستفادة من مخلفات عمليات استخلاص الزيوت الأساس، وكذلك تحتوي على وحدات المزج والتعبئة اللازمة لإنتاج الأنواع المختلفة من زيوت التزييت الجاهزة. وقد لا يوجد إنتاج زيوت الوقود الثقيلة وإن وجد فهو بنسبة 5 إلى % 10.

5- المصافي البتروكيميائية أو المصافي المختلطة

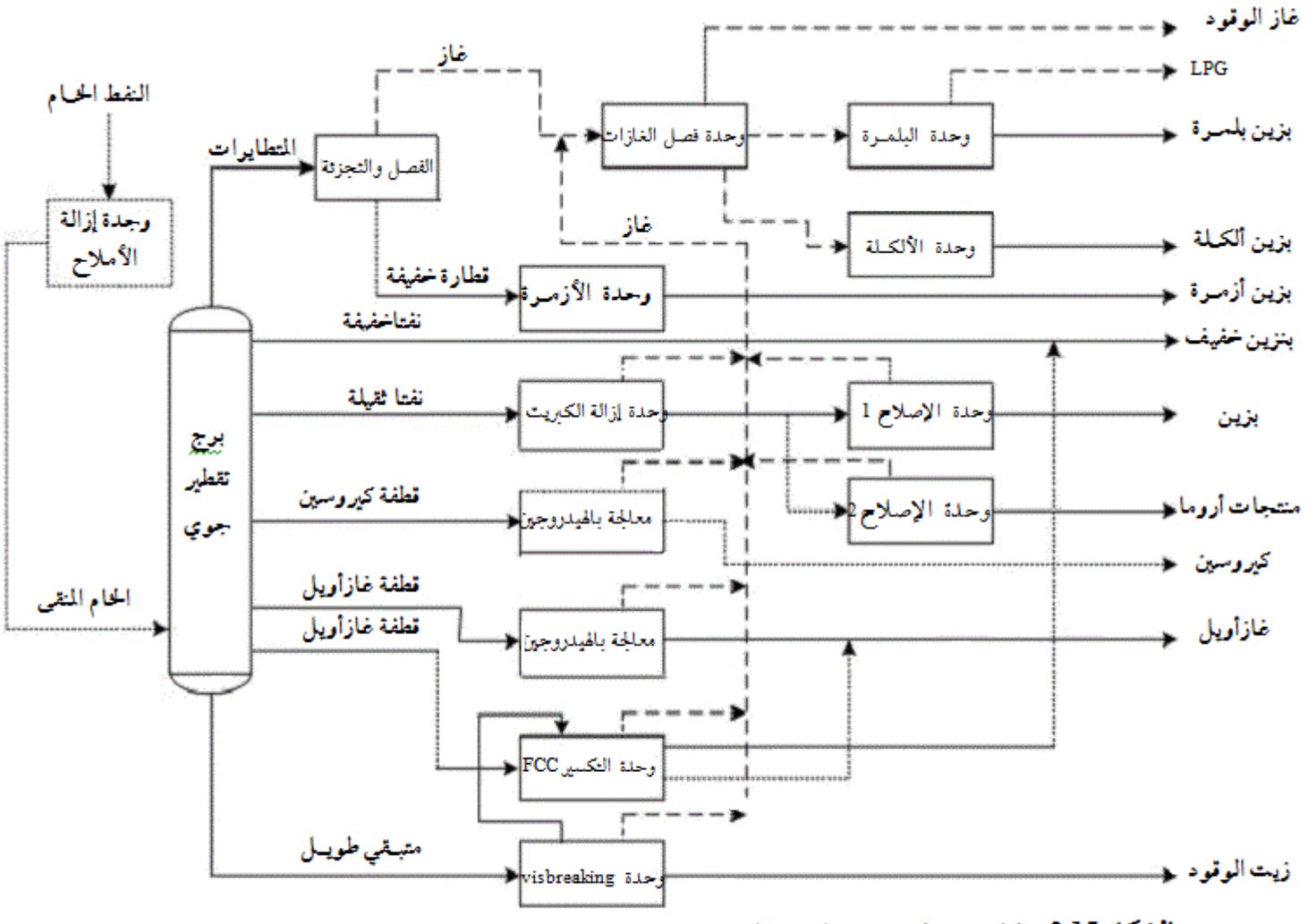
يعتبر هذا النوع من المصافي مكملا لمصافي تكرير الزيت الخام إذ بالإضافة إلى إنتاج المنتجات النفطية الأساسية فهو يتميز بصنع المنتجات الوسيطية والأساسية اللازمة للصناعة البتروكيميائية كالبنزول والتولوول والزيلول والإيتيلين والبروبيلين والبوتاديان وغيرها.

وتمتاز عادة هذه المصافي بنوع من التعقيد في عملياتها وبما يتناسب ومستوى التقنية العالمية في الصناعة النفطية والبتروكيمياء، وبما أنها تنتج منتجات عديدة ومتنوعة فلا شك أن طاقتها الإجمالية للتكرير تكون كبيرة جدا وقد تصل إلى 60000 طن يوميا أو أكثر.

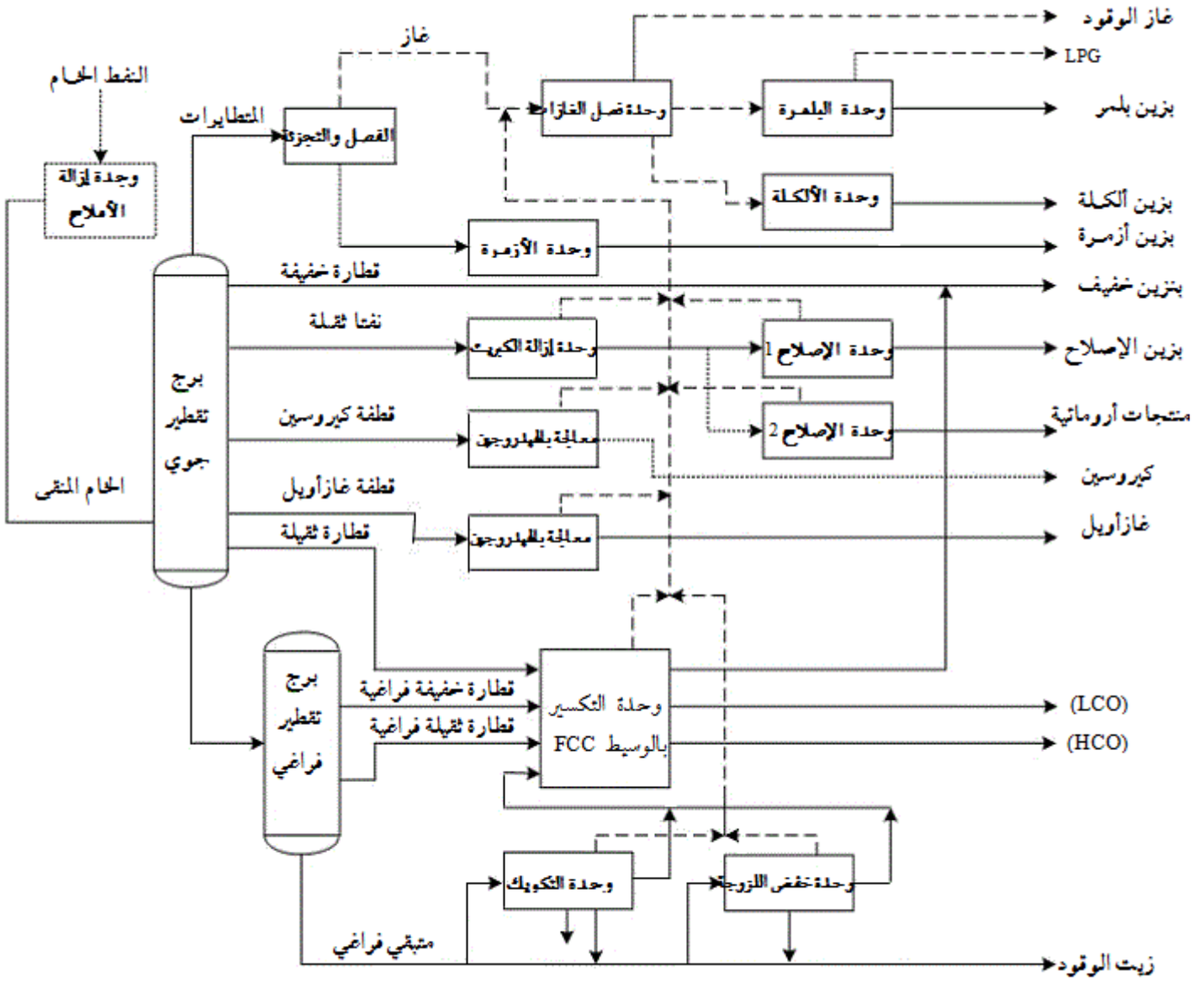
كذلك من مميزاتها أنها تتواجد في مناطق قريبة من مواقع المصانع البتروكيميائية الوسطية والنهائية وذلك لتقليل مصاريف نقل المنتجات الخامة إلى هذه المصانع.

6- المصفى المتكامل

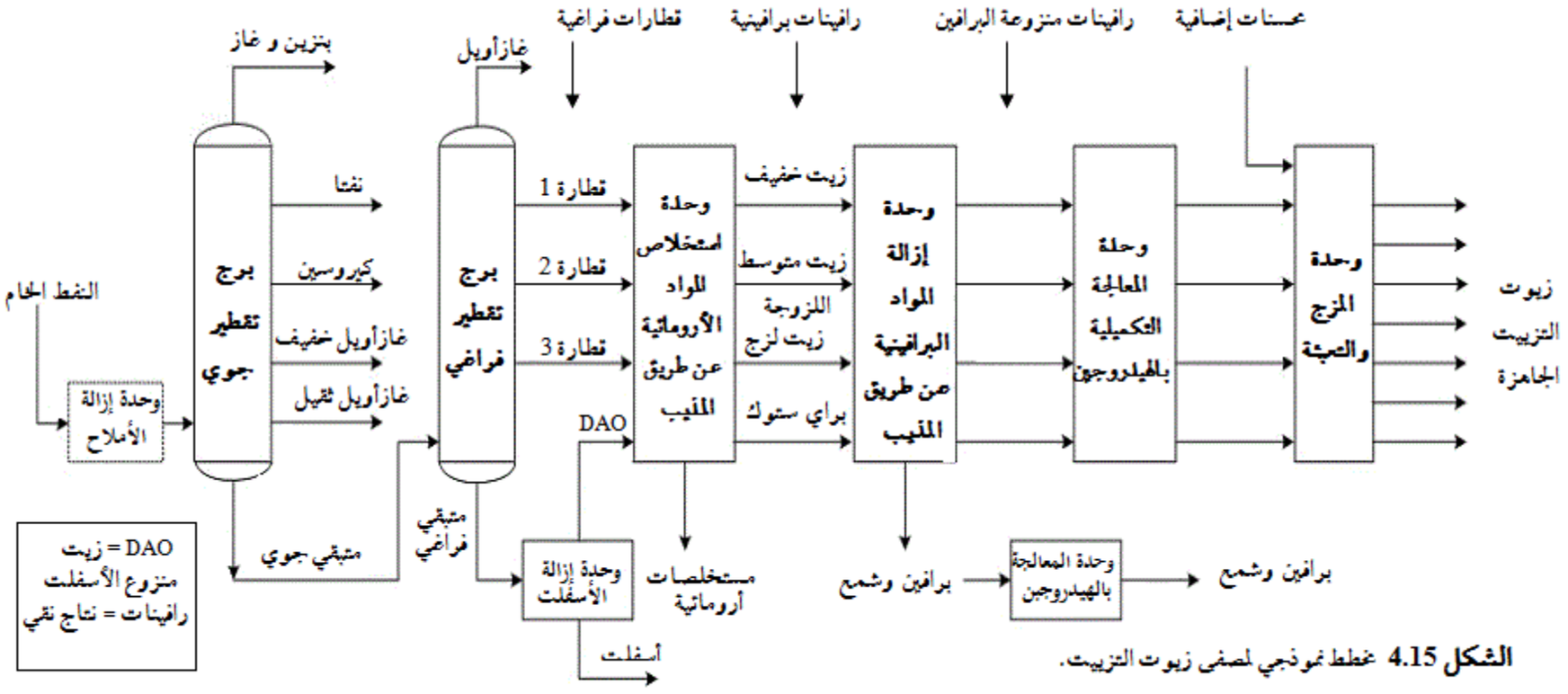
وهو المصفى الذي يتم فيه تصنيع كافة المنتجات النفطية الممكن إنتاجها، ويعتبر من مصافي التكرير المعقدة نوعا ما، إذ يحتوي على كل الوحدات المذكورة آنفا الأساسية والثانوية وكل الوحدات الإنتاجية التي يمكن من خلالها إنتاج منتجات صالحة للاستخدام في الصناعات المختلفة كصناعة البتروكيميائيات وذلك لتحسين اقتصاديات الإنتاج والإنتاجية.



الشكل 2.15 مخطط نموجي لمصفى منتجات بيضاء



الشكل 3.15 مخطط مصفى لمنتجات بيضاء وزيوت الوقود.



الشكل 4.15 مخطط نموذجي لمصفى زيوت التزييت.

7- النموذج المتوقع للرسم التخطيطي لمصفى الألفية الثالثة الحالية

شهدت منشآت تكرير النفط في العقدين الأخيرين من القرن الماضي في العالم توسعا مستمرا وتطورا هائلا في تكنولوجيا وصناعة تكرير البترول مع الإلتزام بالمواصفات العالمية العالية للمنتجات. كذلك تميز هذا التطور وهذا التوسع بالكثافة الهائلة للسيارات مما أدى إلى ما يعرف بإشكالية البيئة أو ما يسمى بتلوث البيئة الناتج عن انبعاث غازات العادم التي تنفثها هذه السيارات في الجو. لذلك فقد شهد عقد التسعينات ربط بعض الوحدات المكملة للمصفى كوحدات الأزمرة والألكلة والإثيرية، التي تسمح بمعالجة بعض القطفات البترولية للحصول على البنزين الخالي من الرصاص. هذا الأخير الذي أصبح كما هو معروف أحد الأسباب الرئيسية إن لم نقل السبب الرئيسي في تلوث البيئة. كذلك عمليات المعالجة العميقة بالهيدروجين لبعض المنتجات، كعملية إزالة الكبريت من مادة التغذية للتكسير بالعامل المساعد، ومنتجات زيوت الغاز وزيوت الوقود، أصبحت ضرورية ولازمة للتخفيف من حدة انبعاث الغازات السامة، وبالتالي التحسين في نوعية هذه المنتجات.

وإذا تتبعنا توقعات الزيادة على الطلب في الأسواق العالمية على المنتجات الخفيفة والمتوسطة لإنتاج منتجات بيضاء ذات جودة عالية والانخفاض في استهلاك زيت الوقود نظرا لمشاكل التلوث، وبالإضافة إلى النمو السريع والمستمر في الصناعات البتروكيميائية والطلب المتزايد لبعض المنتجات كالنفتا والغازات السائلة كمواد أولية في هذه الصناعة، فإنه يمكن رسم مشهد عمليات التكرير للألفية الثالثة القادمة حسب التوقعات التالية الشكل 5.15.

1- سيمتاز تكرير سنوات 2000 بتحويل مخلفات التكرير الثقيلة، والتخفيض من محتوى الهيدروكربونات الآروماتية.

2- نظرا لارتفاع معدل الاستهلاك في السنوات الأخيرة من زيت الغاز (زيت الديزل)، فإن إنتاج هذه المادة سيكون في ازدياد مستمر بنوعية جيدة وحسب مواصفات عالية كمحتوى المركبات الآروماتية $\geq$ % 10، وعدد سيتاني $\leq$ 55 وبنسبة كبريت لا تزيد عن % 0.05 .

3- النقص الفادح على الطلب على زيت الوقود الثقيل، واستعمال الغاز الطبيعي كوقود بديل له، لتوفره بأسعار مناسبة ولأسباب تتعلق بمرونة الاستعمال وعدم تلوث البيئة، يزيد من استخدام مادة زيت الوقود الثقيل في وحدات التكسير بما في ذلك التكسير الهيدروجيني لإنتاج زيت الديزل والتكسير بالعامل المساعد لإنتاج البنزين، مما يؤدي إلى زيادة في نسبة سعة وحدات عمليات التكسير.

4- بعض الإجراءات المتوسطة لتحضير المواد الأولية ستظهر بقوة من بينها الهدرجة المباشرة لبقايا التقطير الفراغي، عملية إزالة الإسفلت بالمذيبات وعملية التفحيم المحسن بالإضافة إلى عملية كسر اللزوجة بهدف معالجتها لاحقا لصنع منتجات خفيفة ومتوسطة.

ومن جهة أخرى، ومع التطور السريع في الصناعة البتروكيميائية، فإن التكسير الوساطي سيتجه لا محالة إلى إنتاج الأوليفينات الخفيفة اللازمة للصناعة البتروكيميائية، كما سترتفع نسبة سعة وحدات الأثيرية والألكلة والأوليمغرية. وهناك إجراءات جديدة ستظهر للوجود كأزمرة البوتان العادي ونزع الهيدروجين من البوتان العادي.

وعلى العموم فإن الطاقة التكريرية ونوع العمليات ودرجة التعقيد للمصافي القادمة تعتمد على:

1- نوعية المنتجات من حيث المواصفات، فكلما كانت مواصفات المنتجات النفطية عالية من حيث قلة نسبة الكبريت فيها وارتفاع العدد الأوكتاني وارتفاع العدد السيتاني، كلما زاد تعقيد المصافي بإنشاء وحدات جديدة وبطرائق مختلفة.

2- نمط الاستهلاك أو مستويات الطلب على المنتجات ودرجة تماثلها مع حصيلة التكرير، فكلما كان الطلب مطابقا لحصيلة التكرير، كان التكرير أقل تعقيدا. وكلما كان الطلب متذبذبا وخاصة بسبب التغيرات الموسمية كان التكرير أكثر تعقيدا.

3- كذلك مصادر الطاقة الأخرى البديلة كالغاز الطبيعي والفحم الحجري وغيرها لها أثرها المباشر في رسم خريطة التكرير المستقبلية.

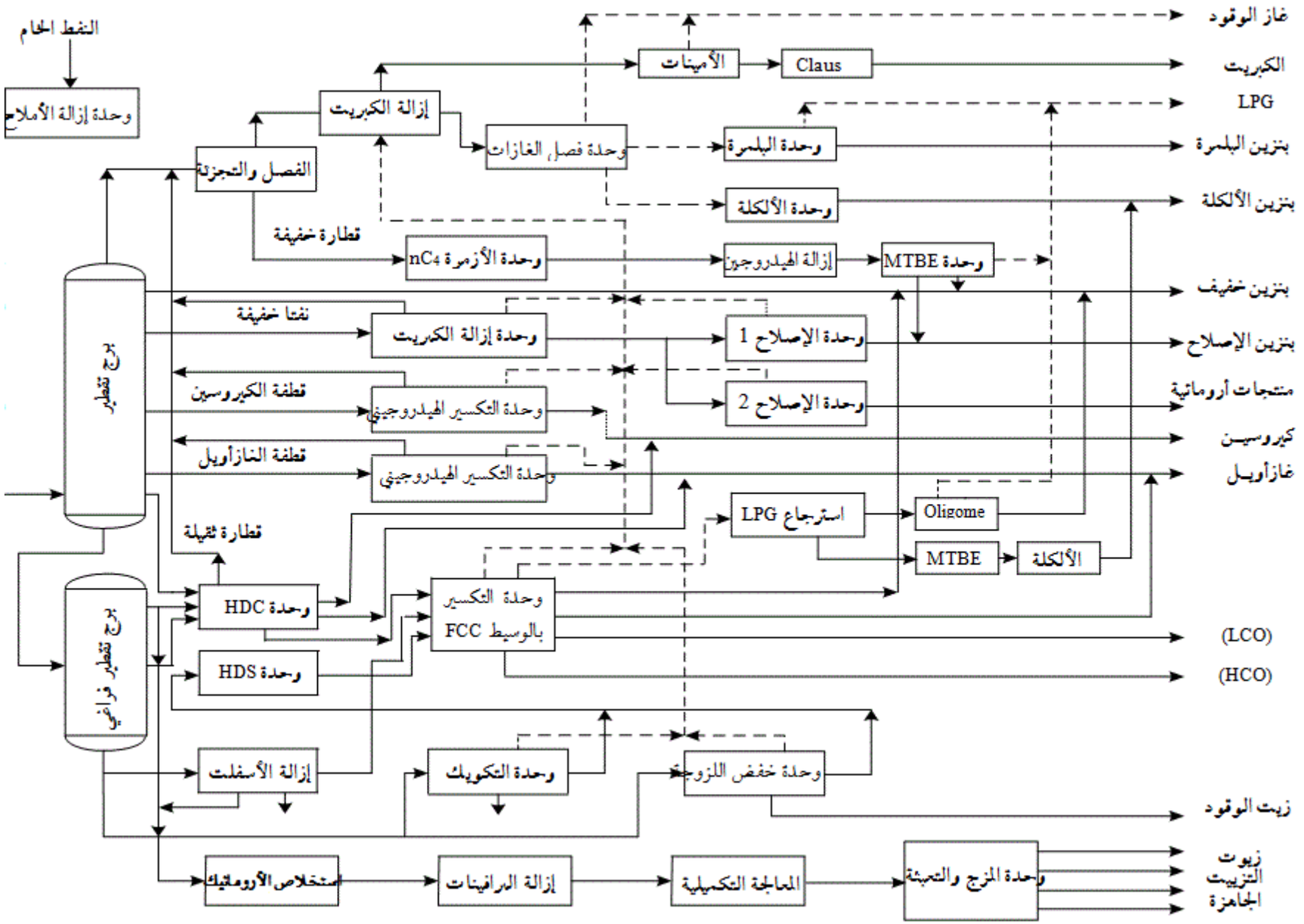
4- وأخيرا لا ننسى سعر النفط الخام، الذي يتغير بشكل مثير وبصفة مستمرة لسبب أو أخر الذي يعتمد عليه نمط التكرير المستقبلي.

الشكل5.15 يعطي تصورا عاما لمصفى نموذجي للألفية الثالثة الحالية.

3.15 المرافق والتجهيزات الملحقة بمصافي التكرير

مما لا شك فيه أن العمل الدقيق المنتظم والمحكم لكل وحدات التكرير بالمصفى هو أحد الشروط الأساسية والضرورية لنجاح العمل الإنتاجي للمصنع.كل عمليات التكرير المختلفة داخل المصفى لا تعمل بمفردها دون اللجوء إلى مرافق وتجهيزات وخدمات تساعد وحدات التكرير في عملها المستمر اليومي. وتتكون هذه المرافق والتجهيزات من مجموعة من الأنظمة المناسبة كإمداد المصنع بالماء والبخار والوقود والكهرباء والهواء. وكل نظام من هذه الأنظمة يتكون من أجهزة قياس ومراقبة وضبط تعمل بكفاءة وانتظام عاليين لتلافي أي احتمالات للاضطراب أوحوادث قد يؤدي إلى خسارة كبيرة أو ضرر.

كما أنه توجد بالمصنع مرافق للنقل ومنشاءات لتخزين النفط الخام والمنتجات النفطية، بالإضافة إلى محطات لتفريغ مياه التبريد والمجاري في وحدات خاصة لمعالجتها وأخرى لتنقية مخلفات المصفى من بقايا الزيت لإعادة تكريرها. كما لا ننسى، وهذا الأهم، وحدات مكافحة الحريق المكونة من رجال الإطفاء وأجهزة الإنذار بالخطر ومنشآت مثبتة لمكافحة الحريق كخزانات المياه وشبكة المواد الرغوية وأجهزة متحركة لمكافحة الحريق منها اليدوي ومنها المحمول على سيارات والمجهزة بالمياه اللازمة أو بمواد رغوية.



الشكل 5.15 النموذج المتوقع لمصفى التكرير مستقبلا.

المراجع العامة العربية

1. ل.إفافوفا، م.كورنييف، ف. يوزباشيف. **هندسة وصناعة تكرير البترول** – دار "مير" للطباعة والنشر- موسكو، 1974.

2. كمال حمدان. **التطورات النفطية الاقتصادية بعد عام 1973** – التقارير الاقتصادية. النفط العربي – معهد الإنماء العربي- فرع لبنان، بيروت، 1976.

3. **أساسيات صناعة النفط والغاز**. منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول – الكويت، 1977.

4. د. مصطفى ديبون. **ما هو البترول**- اتحاد المهندسين الجزائريين و الديوان الوطني لحقوق المؤلف- الجزائر،1981 .

5. د. صلاح يحياوي، د.فاروق الصوفي. **أساسيات في تصنيع النفط**- ديوان المطبوعات الجامعية- الجزائر، 1981.

6. د. جابر شنشول جمالي. **تكنولوجيا الوقود**. بغداد، 1981.

7. عبد الستار شاكر محمود، رشيد عبد الكريم رشيد، أيمان محمد حسين. **تقنية النفط والغاز** – إصدارات معهد التدريب النفطي- بغداد، 1990.

8. **مجلة العلوم والتقنية** – مدينة الملك عبد العزيز للعلوم و التقنية، الرياض العربية السعودية- السنة 7، العدد 27، رجب 1414 هـ/ ديسمبر 1993 م.

الحرارية ترجمة د. محسن س. ر.، جامعة حلوان- مصر- ماكجروهيل للنشر، القاهرة 1982. . الحرارة والديناميك9

المراجع

1. حسين مالطي، تطور إنتاج النفط ومناطق الاحتياطي الرئيسية، دورة تدريبية في أساسيات صناعة النفط والغاز، منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك)، الدراسات الفنية، صفحة 11- 27، الكويت ،1977.

2. BP *Statistical Review of World Energy* Jun2013.

3. SARKIS NICOLAS; Pétrole et Gaz du monde arabe : *les enjeux stratégiques pour les grandes puissances occidentales* www.bonjourdubai.com/11/05/2009.

4. تقرير الأمين العام لمنظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك) السابع والثلاثون 2010، الكويت، 2011.

5. OAPEC and Eni *Prospects of Arab Petroleum Refining Industry, Joint study*, Kuwait, December 1983.

6. كمال حمدان التطورات النفطية الاقتصادية بعد عام 1973 - التقارير الاقتصادية. النفط العربي- معهد الإنماء العربي- فرع لبنان، بيروت، 1976.

7. الملتقى العشرون لأساسيات صناعة النفط والغاز، منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك)، 22-26 آذار/ مارس 2009- الكويت.

8. BP *Statistical Review of World Energy, Full Report* June 2009.

9. New York Financial Press, 23-12-2008.

10. LEFEBVRE, G., *Chimie des hydrocarbures*. Editions Technip, Paris, 1978.

11. NIVIERE, P., *Cours de chimie organique. Fonctions et mécanismes réactionnels*. Editions Eyrolles, Paris, 1993.

12. Mc MURRY, J., *Fundamentals of organic chemistry*. Brooks/Col Publishing Company, Pacific Grove, California 1994.

13. PANICO, R., RICHER, J.C., *Nomenclature UICPA des composés organiques*. Editions Masson, Paris, 1994.

14. DEGOBERT, P., *Automobile et pollution*. Editions Technip, Paris,1992.

15. WAUQUIER, J.P., *Pétrole Brut-Produits Pétroliers-Schémas de Fabrication*, tome 1, Editions Technip Paris, 1994.

16. NELSON, WATSON and MURPHY. *Ind. Eng. Chem*. **27.** p.1460, 1935.

17. WUITHIER P. et al., *Le Pétrole Raffinage et Génie Chimique*, Tome 1, Editions Technip, 1972, Paris.

18- WATSON, K.M., and NELSON, E.F., *Ind. Eng. Chem*. Vol. **25.** n° 8, p.880, 1933.

19. MAXWELL, J.B., *Data Book on Hydrocarbons*. D. Van Nostrand Company, Inc., sect. IV, p.p. .24-44, New York 1968.

20. MAXWELL, J.B., *Ind. Eng. Chem.* **24,** p 502, 1932

21. *Coordinating Research Council (CRC) Handbook*, pp.244-254.

22. VIDAL, J., *Thermodynamique. Méthodes appliquées au raffinage et au Génie chimique*. Editions Technip, Paris1973.

23. GOUREVITCH, I.L.,*Technologia pererabotki nefti i gaza*, T.1, Chimia, Moskva,1972.

24. ZEMANSKY, M. W., DITTMAN, R.H., *Heat and Thermodynamics* – Mc Graw Hill

25. KAY, W.B., *Ind. Eng. Chem*. **28.** p.1014, 1936.

26. HOUGEN and WATSON, *Chemical Process Principals*. **1**. John Willy and Sons, Inc., NewYork.

27. WATSON and SMITH, *Ind. Eng, Chem*. **29.** p.1408, 1937.

28. SARDANACHVILI A.G., LVOVA A.I., *primeri I zadaschi po technologii pererabotki nefti I gaza*, izdatelstva himia, Moskva, 1973.

29. SCHEIBEL & JENNY, Ind. Eng. Chem.,1945. **37.** p. 81.

30. HOUGEN O.A., WATSON K.M., RAGTZ R.A., *Chem. Process Principles*. Part II, Chap.14, Willey (2e éd.), 1959.

31. TIAB, D., DONALDSON, E., *Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties.* Gulf publishing company, Houston, Texas, 1996.

32. WATSON and GAMSON, *Ind. Eng, Chem.* **35.** p. 398, 1943. and Nat. Pet. Tech. sect.3 mai 1944.

33. BEALE, *The science of Petroleum,* **2.** p.1080, Oxford University Press, New York, 1938.

34. COMINGS and MAYLAND, *Chem. and Met. Eng*. **52.** p. 115, 1945.

35. ASTM STANDARD VISCOSITY-TEMPERATURE CHARTS D 341-39 NAT. BUR. STDS. CIRCULAR C461 (1947).

36. HOLCOMB and BROWN, *Ind. Eng, Chem.* **34.** p.595, 1942.

37. PERRET N., WUITHIER P., Pétrole brut etfractions pétrolières. Editions Technip, Paris, 1958.

38. *Shell Development Co*. Supplement au *Petr. ref*. **24.** 4. avr.1945.

39. GUIBET, J.-C., *Carburants et Moteurs: Technologies-Energie-Environnement.* Tome **1**, Editions Technip, Paris, 1997.

40. SIRTORI, S., GARIBALDI, P., VICENZETTO, F.A., *Prediction of the combustion properties of gasoline from the analysis of their composition*. SAE Paper n°74 -1058, International Automobile Engineering and Manufacturing Meeting, 1974, Toronto, Ontario,.

41. ENCYCLOPEDIA UNIVERSALIS FRANCE, *Carburants, (Indice d'octane),* V.3 pp.950-951, Paris, 1980.

42. EYZAT, P., TRAPY, J., *Caractérisation de l'accroissement des échanges thermiques dans les moteurs à allumage commandé fonctionnant avec cliquets*. CR Acad. Sc. t. 295, , Paris, 1982.

43. UNZELMAN, G.H., *Future role of esters in US gasoline.* National Petroleum Refiners Association (NPRA). Annual meeting, San Francisco, CA. 1989.

44. ENCYCLOPEDIA UNIVERSALIS FRANCE, *Essences pour moteurs d'avion (Indice de performance),* V.**3,** p.952, Paris, 1980.

45. ENCYCLOPEDIA UNIVERSALIS FRANCE, *Rudolph Diesel (1858-1913),* V.**19**. P.597. Paris, 1980.

46. GLAVINCEVSKI, B., GULDER, O.L., GARDNER, L., *Cetane number estimation of diesel fuels from carbon type structural composition.* SAE Paper n° 84-1341, International fuels and lubricants meeting, Baltimore, MD, 1984.

47. PANDE, S.G., HARDY, D.R., *A practical evaluation of Published cetane numbers*. Fuel, Vol.69, pp. 437-442, 1990.

48. GROFF, J., *A.B.C. du graissage*. Technip, Paris, 1961

49. DEAN & DAVIS, Oil and Gas J, 31 mars 1932, p.92.

50. MC ARRAGHER, J.S. and al. *The effects of temperature and fuel volatility on evaporative emissions from European cars*. Institution of Mechanical Engineers., n°394/028, London, 1990.

51. LE BRETON, M.D., *Hot and cold fuel volatility indexes of French cars. A cooperative study the GFC volatility group.* SAE Paper n° 84-1386, International fuels and lubricants meeting, 1984, Baltimore MD.

52. DAUTRAY, R.et al., *Environnement et IFP*. Publication de l'Institut Français du Pétrole, Paris, 1995.

53. TORCK, B., FABVIER, G., *Contribution des éthers à la constitution des carburants non polluants*. Pétrole et Techniques, n° 340, pp.23-31, 1988

54. DESCALES, B., LAMBERT, D. et MARTENS, A., *Détermination des nombres d'octane RON et MON des essences par la technique proche infrarouge.* Pétrole et Techniques (Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole). n° 349, 1989.

55. DURAND, J.P., BOSCHER, Y. et PETROFF, N., *Automatic gas chromatographic determination of gasoline components. Application to octane number determination*. Journal of chromatography, n° 395, p.229, 1987.

56. PIEL, W.J., THOMAS, R.X., *Oxygenation for reformulated gasoline.* Hydrocarbon processing, Vol.69, n°7, pp.68-73, 1990.

57. COX, F.W., *Physical properties of gasoline –alcohol blends*. US Department of Energy. Bartlesville, OK, 1979.

58. GUIBET, J.-C., *Carburants et Moteurs: Technologies-Energie-Environnement.* Tome 2, Editions Technip, Paris, 1997

59. TORCK, B., *Situation actuelle des composés oxygénés Production/Consommation*, Pétrole et Techniques, n° 393, 1995.

60. GARIBALDI, P., *Venti anni di attivita in Italia sugli ossigenati quali componenti della benzina*. Rivista dei combustibili, Vol.43, n°1, pp ; 28-32, 1985.

61. PIEL, W.J., *The role of MTBE: in future gasoline production*. Energy progress, Vol. 8; n° 4, pp. 204, 1988.

62. www.ifp.fr/espace-*les carburants alternatifs*. 22/08/2009.

63. ANGELO, C., LILIAN, L. N. GUARIERO and al. *Biodiesel: An Overview*. J. Braz. Chem. Soc. Vol.16, n°6B, pp.1313-1330, 2005

64. WORLD ENERGY OUTLOOK 2006. *International Energy Agency*. 2006.

65. BALAT, M., and BALAT, H., *Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel*. Applied Energy, 86, 2273-2282, 2009

66. ZABATI, M., DAUD, W. M. A., AROUA, M. K., *Activity of solid catalysts for bio-diesel production: A review.* Fuel Processing Technology, 90, 770-777, 2009.

67. BARATOURIAN, S., AROUA, M. K., RAMAN, A. A. A., SULAIMAN, N. M. N., Density of palm oil-based methyl ester. Journal of Chemical and Engineering Data 53, 877-880, 2008.

68. CHISTI, Y., *Biodiesel from microalgae*. Biotechnology Advances 25, 294-306, 2007.

69. SHELL BITUMES, *Société des Pétroles Shell- Direction Bitumes* 1991.

70. RANNEY, M.W., *Fuel additives*. Chemical Technology Review n°26, Noyes Data Corporation, Park Ridge, N.J. 1974.

71. COLEY T.R., *Diesel fuel additives influencing flow and storage properties*. In Gasoline and diesel fuel additives. (Owen, K.Ed.), John Wiley. 1989.

72. BRIANT, J., DENIS, J. et PARC, G., *Propriétés rhéologiques des lubrifiants*. Editions Technip, Paris 1985.

73. SATRIANA, M.J., *Synthetic oils and lubricant additives (advances since 1970)*, Chemical Technology Review n°207. Noyes Data Corporation, Park Ridge, N.J. 1982.

74. MOBIL OIL CORPORATION, *US Pat*. 4 208 292.

75. SHELL OIL COMPANY, *US Pat*. 4 212 751

76. LUBRISOL, *US Patent*. 4 191 659

77. SPEIGHT, J.G. *The chemistry and technology of petroleum*, second edition .Ed. Marcel Dekker, New York, 1991.

78. NELSON,W.L., *Petroleum Refinery Engineering*, 4th edition, Mc Graw Hill, 1958.

79. WAUQUIER, J.P., *Procédés de séparation,* tome 2. Editions Technip Paris, 1998

80. NORMAND, X., *Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole*, tome1, Editions Technip Paris, 1999.

81. OTMANINE, G., MUSTAFAEF. S., Calcul du topping, polycop, Editions INH, 2002, Boumerdès

82. ADELSON, C.V., *Processe i apparate pererabotki i neftikhimi*. M., Gostoptekhizdat, 1963.

83. SKOBLO, A.I,, TREGOUBOV, I.A., EGOROV, N.N., *Processe i apparate neftepererabatevaiouchei i neftekhimitchkoi promechlennosti,* M., Gostoptekhizdat, 1962

قائمة الوحدات المتداولة ونظائرها في النظام العالمي والنظام الإنكليزي

System of International Units (SI) and Anglo Saxon System

الوحدات الأساسية					المقاييس
symbol	في النظام الإنكليزي	symbol	في النظام العالمي	عربي	
ft	foot	m	mètre	متر	length الطول
lb	pound	kg	kilogramme	كيلو غرام	mass الكتلة
s	second	s	seconde	ثانية	time وقت
k	kelvin	K	kelvin	كلفن	temperature درجة الحرارة
mol	mole, mol	mol	mole	مول	quantity of matter كمية المادة
sq.ft	square foot	m^2	mètre carré	متر مربع	area مساحة
cu.ft	cubic foot	m^3	mètre cube	متر مكعب	volume حجم
ft/s	foot per second	m/s	mètre par seconde	متر في الثانية	speed سرعة
ft/s^2	foot per square second	m/s^2	mètre par seconde carrée	متر في الثانية مربع	acceleration تسارع
lb/cu ft	pound per cubic foot	kg/m^2	kilogramme par mètre cube	كيلوغرام في متر مربع	density كتلة حجمية
Hz	hertz	Hz	hertz	هرتز	frequency ذبذبة
N	newton	N	newton	نيوتن	force قوة
Pa	pascal	Pa	pascal	باسكال	pressure ضغط
B.T.U.	british thermal unit	J	joule	جول	طاقة، عمل، كمية الحرارة energy, work, heat
W	watt	W	watt	واط	power قدرة
ft^2/hr	square foot per hour	mm^2/s	millimètre carré par seconde	مم^2 / ثا	لزوجة كينماتية kinematic viscosity

2. عوامل الضرب في وحدات النظام العالمي (بادئة الاسم Prefixe)

الرمز Symbol	بادئة الإسم Prefix	عامل الضرب Multiplication factor	الرمز Symbol	بادئة الاسم Prefix	عامل الضرب Multiplication factor
d	deci	$0.1 = 10^{-1}$	E	exa	$1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000 = 10^{18}$
c	centi	$0.01 = 10^{-2}$	P	peta	$1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000 = 10^{15}$
m	milli	$0.001 = 10^{-3}$	T	tera	$1\ 000\ 000\ 000\ 000 = 10^{12}$
µ	micro	$0.000\ 001 = 10^{-6}$	G	giga	$1\ 000\ 000\ 000 = 10^{9}$
n	nano	$0.000\ 000\ 001 = 10^{9}$	M	mega	$1\ 000\ 000 = 10^{6}$
p	Pico	$0.000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-12}$	k	kilo	$1\ 000 = 10^{3}$
f	femto	$0.000\ 000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-15}$	h	hecto	$100 = 10^{2}$
a	atto	$0\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-18}$	da	deca	$10 = 10$

3. الظروف العادية والظروف القياسية أو المعيارية

في النظام العالمي يرجع إلى ما يسمى:

- **الظروف العادية** normal conditions, conditions normales (n)

Temperature: 0 °C; pressure: 101.3 kPa = 1033.6 g/cm^2

- **الظروف القياسية أو المعيارية** standard conditions, conditions standard (st)

Temperature: 15 °C; pressure: 101.3 kPa = 1033.6 g/cm^2

في الغاز هذا الفرق له أهمية كبيرة حيث:

1m^3 (n) = 1.057 m^3 (st)

4. قائمة أهم المقاييس المتداولة

Length, longueur, **طول**

1 inch (pouce)	= 2.54 cm	
1 foot (pied)	= 30.48 cm	= 12 inch
1 yard	= 91.44 cm	= 3 foot
1 mile (terrestrial)	= 1.609 km	
1 mile (marine)	= 1.853 km	
1 angström (Å)	= 10^{-10} m	

Area, superficie **مساحة**

1 hectare (ha)	= 10 000 m^2	= 100 are
1 are	= 100 m^2	
1 acre	= 0.405 ha	

Volume, volume **حجم**

1 gallon (US)	= 3.7853 dm^3 (or liters)
1 gallon (imperial)	= 4.5459 dm^3 (or liters)
1 barrel (US)	= 158.984 dm^3 (or liters)

Masse, masse **كتلة**

1 ounce (avoir du poids), (oz)	= 28.35 g
1 pound (livre) (lb)	= 453.59 g
1 tonne (metric)	= 1000 kg
1 ton britan (long ton)	= 1016 kg
1 ton american (short ton)	= 907 kg

Temperature, température, **درجة الحرارة**

Temperature Celcius (°C)	= K - 273
	$= \frac{5(°F - 32)}{9}$
Temperature Fahreheit (°F)	= 1.8 (°C+32)
Temperature Rankine (°R)	= 1.8 K

Pressure, pression, ضغط

1 bar	= 10^5 Pa
1 atmosphère (atm)	= 1.01325 x 10^5 Pa
1 atmosphère (atm)	= 760 mm Hg
1 pound per square inch (psi)	= 0.0689 bar = 6890 Pa
1 pound per square foot (psf)	= 47.89 x 10^{-5}

Energy, work, heath

Energie, travail, quantité de chaleur طاقة، عمل،كمية الحرارة

1 kilocalorie (kcal)	= 4.186 kJ
1 thermie	= 4.186 MJ
1 British thermal unit (BTU)	= 1.055 kJ
1 kilowatt hour (kWh)	= 3600 kJ

Calorific value, pouvoir calorifique, قيمة حرارية

1BTU/lb	= 2.326 kJ/kg
1 BTU/lb	= 0.555 kcal/kg

Power, puissance, قدرة

1 cheval-vapeur (CV)	= 0.736 kW
1 horse power (HP)	= 0.745 kW

Concentration, concentration, تركيز

1 ppm = 1 part per million	= 10^{-6}
1 ppb = 1 part per billion (milliard)	= 10^{-9}

6. وحدات شائعة مستعملة في الصناعة البترولية والغازية

1 ton (metric) of crude oil	= 7.3 barrels
1 barrel (US)	= 0.14 ton (metric)
1 barrel/day (b/j)	= 50 000 tons/year 1000
1 million tons /year	= 20 000 barrels /day
1 m^3 liquefied natural gas (LNG)	= 600 m^3 gas
1 m^3 natural gas	= 1 kg crude oil = 10 000 kcal
	= 41 860 kJ energetic equivalence

Conversion of units, conversion entre unites تحويل بين الوحدات

Ton oïl equivalent (TOE), Tonne équivalent pétrole (TEP), طن مكافئ نفط

1 TOE	= 41.868 GJ
1 TOE	= 39.68 MBtu
1 TOE	= 11 628 kWh

1 TOE = 1 000 m^3 gas (تكافؤ اصطلاحي من الوجهة الطاقوية)

1 TOE = 7.33 barrels oï (تكافؤ اصطلاحي من الوجهة الطاقوية)

7. تكافؤ طاقوي Equivalence énergétique

Petroleum products, produits pétroliers, منتجات بترولية

1 ton crude oil, pétrole brut	نفط خام = 1 ton oil equivalent (toe)
1 ton gas oil, gasoil,	زيت الغاز = 1 toe
1 ton domestic fuel, fuel oil domestique	زيت الوقود المنزلي = 1 toe
1 ton LPG, GPL	غاز البترول المسال = 1.095 toe
1 ton gasoline or jet fuel	وقود الطائرات النفاثة = 1.048 toe
1 ton heavy fuel, fuel lourd	زيت وقود ثقيل = 0.952 toe

Natural gas, gaz naturel, غاز طبيعي

1 ton	= 1.2 toe
1 mega watt hour (MWh) (PCS), (Q_g)	= 0.072 toe

Coal, charbon, فحم

1 ton oïl coke, coke de pétrole	كوك البترول = 0.762 toe
1 ton coal, charbon	فحم = 0.619 toe

Physical constants Constantes physiques بعض الثوابت الفيزيائية

Constants	Symbol	Value
Avogadro number	N_A	6.02252 x 10^{23}/ mole
Acceleration of gravity	g	9.81 m/s^2 32.18 ft/s^2
Volume of ideal gas, standard (15°C)	V_n	22.4136 litres/g-mole 379 cu.ft/lb-mole
Gas constant, universal (PV = nRT)	R	8.314 J/(mol.°K) 62.36 mm Hg l/g-mole°K (n= g-mole) l: litre 82.057 atm l/ mole°K (n = kg-mole) l: litre 0.7302 atm cu ft lb-mole °R (n = lb-mole

الملحقات

TABLE DE CONVERSION DE TEMPÉRATURE

	°C	°F	°R	°K
°C	1	1,8 (°C) + 32	1,8(°C)+491,7	°C+273,2
°F	(°F-32)/1,8	1	°F+459,7	(°F+459,7)/1,8
°R	(°R-491,7)/1,8	°R—459,7	1	°R/1,8
°K	°K—273,2	1,8(°K)-459,7	1,8 °K	1

NOTE - La température à convertir est celle qui figure dans la colonne centrale. Pour obtenir la conversion en centigrades, lire dans la colonne de gauche. Pour la conversion en Fahrenheit, lire dans la colonne de droite.

°C		°F	°C		°F	°C		°F	°C		°F
-273	-459,4		- 33.9	- 29	-20.2	1.1	34	93.2	36.1	97	206.6
-268	-450		- 33.3	- 28	-18.4	1.7	35	95.0	36.7	98	208.4
-262	-440		- 32.8	- 27	-16.6	2.2	36	96.8	37.2	99	210.2
-257	-430		- 32.2	- 26	-14.8	2.8	37	98.6	37.8	100	212.0
-251	-420		- 31.7	- 25	-13.0	3.3	38	100.4	38.3	101	213.8
-246	-410		- 31.1	- 24	-11.2	3.9	39	102.2	38.9	102	215.6
-240	-400		- 30.6	- 23	- 9.4	4.4	40	104.0	39.4	103	217.4
-234	-390		- 30.0	- 22	- 7.6	5.0	41	105.8	40.0	104	219.2
-229	-380		- 29.4	- 21	- 5.8	5.6	42	107.6	40.6	105	221.0
-223	-370		- 28.9	- 20	- 4.0	6.1	43	109.4	41.1	106	222.8
-218	-360		- 28.3	- 19	- 2.2	6.7	44	111.2	41.7	107	224.6
-212	-350		- 27.8	- 18	- 0.4	7.2	45	113.0	42.2	108	226.4
-207	-340		- 27.2	- 17	1.4	7.8	46	114.8	42.8	109	228.2
-201	-330		- 26.7	- 16	3.2	8.3	47	116.6	43.3	110	230.0
-196	-320		- 26.1	- 15	5.0	8.9	48	118.4	43.9	111	231.8
-190	-310		- 25.6	- 14	6.8	9.4	49	120.2	44.4	112	233.6
-184	-300		- 25.0	- 13	8.6	10.0	50	122.0	45.0	113	235.4
-179	-290		- 24.4	- 12	10.4	10.6	51	123.8	45.6	114	237.2
-173	-280		- 23.9	- 11	12.2	11.1	52	125.6	46.1	115	239.0
-169	-273	-459,4	- 23.3	- 10	14.0	11.7	53	127.4	46.7	116	240.8
-168	-270	-454	- 22.8	- 9	15.8	12.2	54	129.2	47.2	117	242.6
-162	-260	-436	- 22.2	- 8	17.6	12.8	55	131.0	47.8	118	244.4
-157	-250	-418	- 21.7	- 7	19.4	13.3	56	132.8	48.3	119	246.2
-151	-240	-400	- 21.1	- 6	21.2	13.9	57	134.6	48.9	120	248.0
-146	-230	-382	- 20.6	- 5	23.0	14.4	58	136.4	49.4	121	249.8
-140	-220	-364	- 20.0	- 4	24.8	15.0	59	138.2	50.0	122	251.6
-134	-210	-346	- 19.4	- 3	26.6	15.6	60	140.0	50.6	123	253.4
-129	-200	-328	- 18.9	- 2	28.4	16.1	61	141.8	51.1	124	255.2
-123	-190	-310	- 18.3	- 1	30.2	16.7	62	143.6	51.7	125	257.0
-118	-180	-292	- 17.8	0	32.0	17.2	63	145.4	52.2	126	258.8
-112	-170	-274	- 17.2	1	33.8	17.8	64	147.2	52.8	127	260.6
-107	-160	-256	- 16.7	2	35.6	18.3	65	149.0	53.3	128	262.4
-101	-150	-238	- 16.1	3	37.4	18.9	66	150.8	53.9	129	264.2
- 96	-140	-220	- 15.6	4	39.2	19.4	67	152.6	54.4	130	266.0
- 90	-130	-202	- 15.0	5	41.0	20.0	68	154.4	55.0	131	267.8
- 84	-120	-184	- 14.4	6	42.8	20.6	69	156.2	55.6	132	269.6
- 79	-110	-166	- 13.9	7	44.6	21.1	70	158.0	56.1	133	271.4
- 73	-100	-148	- 13.3	8	46.4	21.7	71	159.8	56.7	134	273.2
- 68	- 90	-130	- 12.8	9	48.2	22.2	72	161.6	57.2	135	275.0
- 62	- 80	-112	- 12.2	10	50.0	22.8	73	163.4	57.8	136	276.8
- 57	- 70	- 94	- 11.7	11	51.8	23.3	74	165.2	58.3	137	278.6
- 51	- 60	- 76	- 11.1	12	53.6	23.9	75	167.0	58.9	138	280.4
- 45.6	- 50	- 58.0	- 10.6	13	55.4	24.4	76	168.8	59.4	139	282.2
- 45.0	- 49	- 56.2	- 10.0	14	57.2	25.0	77	170.6	60.0	140	284.0
- 44.4	- 48	- 54.4	- 9.4	15	59.0	25.6	78	172.4	60.6	141	285.8
- 43.9	- 47	- 52.6	- 8.9	16	60.8	26.1	79	174.2	61.1	142	287.6
- 43.3	- 46	- 50.8	- 8.3	17	62.6	26.7	80	176.0	61.7	143	289.4
- 42.8	- 45	- 49.0	- 7.8	18	64.4	27.2	81	177.8	62.2	144	291.2
- 42.2	- 44	- 47.2	- 7.2	19	66.2	27.8	82	179.6	62.8	145	293.0
- 41.7	- 43	- 45.4	- 6.7	20	68.0	28.3	83	181.4	63.3	146	294.8
- 41.1	- 42	- 43.6	- 6.1	21	69.8	28.9	84	183.2	63.9	147	296.6
- 40.6	- 41	- 41.8	- 5.6	22	71.6	29.4	85	185.0	64.4	148	298.4
- 40.0	- 40	- 40.0	- 5.0	23	73.4	30.0	86	186.8	65.0	149	300.2
- 39.4	- 39	- 38.2	- 4.4	24	75.2	30.6	87	188.6	65.6	150	302.0
- 38.9	- 38	- 36.4	- 3.9	25	77.0	31.1	88	190.4	66.1	151	303.8
- 38.3	- 37	- 34.6	- 3.3	26	78.8	31.7	89	192.2	66.7	152	305.6
- 37.8	- 36	- 32.8	- 2.8	27	80.6	32.2	90	194.0	67.2	153	307.4
- 37.2	- 35	- 31.0	- 2.2	28	82.4	32.8	91	195.8	67.8	154	309.2
- 36.7	- 34	- 29.2	- 1.7	29	84.2	33.3	92	197.6	68.3	155	311.0
- 36.1	- 33	- 27.4	- 1.1	30	86.0	33.9	93	199.4	68.9	156	312.8
- 35.6	- 32	- 25.6	- 0.6	31	87.8	34.4	94	201.2	69.4	157	314.6
- 35.0	- 31	- 23.8	0.0	32	89.6	35.0	95	203.0	70.0	158	316.4
- 34.4	- 30	- 22.0	0.6	33	91.4	35.6	96	204.8	70.6	159	318.2

TABLE DE CONVERSION DE TEMPÉRATURE (suite)

°C		°F	°C		°F	°C		°F	°C		°F
71,1	160	320,0	101,1	214	417,2	221	430	806	521	970	1778
71,7	161	321,8	101,7	215	419,0	227	440	824	527	980	1796
72,2	162	323,6	102,2	216	420,8	232	450	842	532	990	1814
72,8	163	325,4	102,8	217	422,6	238	460	860	538	1000	1832
73,3	164	327,2	103,3	218	424,4	243	470	878	543	1010	1850
73,9	165	329,0	103,9	219	426,2	249	480	896	549	1020	1868
74,4	166	330,8	104,4	220	428,0	254	490	914	554	1030	1886
75,0	167	332,6	105,0	221	429,8	260	500	932	560	1040	1904
75,6	168	334,4	105,6	222	431,6	266	510	950	566	1050	1922
76,1	169	336,2	106,1	223	433,4	271	520	968	571	1060	1940
76,7	170	338,0	106,7	224	435,2	277	530	986	577	1070	1958
77,2	171	339,8	107,2	225	437,0	282	540	1004	582	1080	1976
77,8	172	341,6	107,8	226	438,8	288	550	1022	588	1090	1994
78,3	173	343,4	108,3	227	440,6	293	560	1040	593	1100	2012
78,9	174	345,2	108,9	228	442,4	299	570	1058	599	1110	2030
79,4	175	347,0	109,4	229	444,2	304	580	1076	604	1120	2048
80,0	176	348,8	110,0	230	446,0	310	590	1094	610	1130	2066
80,6	177	350,6	110,6	231	447,8	316	600	1112	616	1140	2084
81,1	178	352,4	111,1	232	449,6	321	610	1130	621	1150	2102
81,7	179	354,2	111,7	233	451,4	327	620	1148	627	1160	2120
82,2	180	356,0	112,2	234	453,2	332	630	1166	632	1170	2138
82,8	181	357,8	112,8	235	455,0	338	640	1184	638	1180	2156
83,3	182	359,6	113,3	236	456,8	343	650	1202	643	1190	2174
83,9	183	361,4	113,9	237	458,6	349	660	1220	649	1200	2192
84,4	184	363,2	114,4	238	460,4	354	670	1238	654	1210	2210
85,0	185	365,0	115,0	239	462,2	360	680	1256	660	1220	2228
85,6	186	366,8	115,6	240	464,0	366	690	1274	666	1230	2246
86,1	187	368,6	116,1	241	465,8	371	700	1292	671	1240	2264
86,7	188	370,4	116,7	242	467,6	377	710	1310	677	1250	2282
87,2	189	372,2	117,2	243	469,4	382	720	1328	682	1260	2300
87,8	190	374,0	117,8	244	471,2	388	730	1346	688	1270	2318
88,3	191	375,8	118,3	245	473,0	393	740	1364	693	1280	2336
88,9	192	377,6	118,9	246	474,8	399	750	1382	699	1290	2354
89,4	193	379,4	119,4	247	476,6	404	760	1400	704	1300	2372
90,0	194	381,2	120,0	248	478,4	410	770	1418	710	1310	2390
90,6	195	383,0	120,6	249	480,2	416	780	1436	716	1320	2408
91,1	196	384,8	121	250	482	421	790	1454	721	1330	2426
91,7	197	386,6	127	260	500	427	800	1472	727	1340	2444
92,2	198	388,4	132	270	518	432	810	1490	732	1350	2462
92,8	199	390,2	138	280	536	438	820	1508	738	1360	2480
93,3	200	392,0	143	290	554	443	830	1526	743	1370	2498
93,9	201	393,8	149	300	572	449	840	1544	749	1380	2516
94,4	202	395,6	154	310	590	454	850	1562	754	1390	2534
95,0	203	397,4	160	320	608	460	860	1580	760	1400	2552
95,6	204	399,2	166	330	626	466	870	1598	766	1410	2570
96,1	205	401,0	171	340	644	471	880	1616	771	1420	2588
96,7	206	402,8	177	350	662	477	890	1634	777	1430	2606
97,2	207	404,6	182	360	680	482	900	1652	782	1440	2624
97,8	208	406,4	188	370	698	488	910	1670	788	1450	2642
98,3	209	408,2	193	380	716	493	920	1688	793	1460	2660
98,9	210	410,0	199	390	734	499	930	1706	799	1470	2678
99,4	211	411,8	204	400	752	504	940	1724	804	1480	2696
100,0	212	413,6	210	410	770	510	950	1742	810	1490	2714
100,6	213	415,4	216	420	788	516	960	1760	816	1500	2732

TABLE D'INTERPOLATION

°C	0,56	1,11	1,67	2,22	2,78	3,33	3,89	4,44	5	5,56	6,11	6,67	7,22	7,78	8,33	8,89	9,44	10	10,6	11
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
°F	1,8	3,6	5,4	7,2	9	10,8	12,6	14,4	16,2	18	19,8	21,6	23,4	25,2	27	28,8	30,6	32,4	34,2	36

CORRESPONDANCE SPECIFIC GRAVITY-DEGRE API

Degrés	*Dixièmes de degré A.P.I.*									
A.P.I.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1.0760	1.0752	1.0744	1.0735	1.0727	1.0719	1.0711	1.0703	1.0695	1.0687
1	1.0679	1.0671	1.0663	1.0655	1.0647	1.0639	1.0631	1.0623	1.0615	1.0607
2	1.0599	1.0591	1.0583	1.0575	1.0567	1.0559	1.0551	1.0543	1.0536	1.0528
3	1.0520	1.0512	1.0504	1.0497	1.0489	1.0481	1.0473	1.0465	1.0458	1.0450
4	1.0443	1.0435	1.0427	1.0419	1.0412	1.0404	1.0396	1.0389	1.0381	1.0373
5	1.0366	1.0358	1.0351	1.0343	1.0336	1.0328	1.0320	1.0313	1.0305	1.0298
6	1.0291	1.0283	1.0275	1.0268	1.0261	1.0253	1.0246	1.0238	1.0231	1.0224
7	1.0217	1.0209	1.0201	1.0194	1.0187	1.0179	1.0172	1.0165	1.0157	1.0150
8	1.0143	1.0136	1.0128	1.0121	1.0114	1.0107	1.0099	1.0092	1.0085	1.0078
9	1.0071	1.0064	1.0056	1.0049	1.0042	1.0035	1.0028	1.0021	1.0014	1.0007
10	1.0000	0.9993	0.9986	0.9979	0.9972	0.9965	0.9958	0.9951	0.9944	0.9937
11	0.9930	0.9923	0.9916	0.9909	0.9902	0.9895	0.9888	0.9881	0.9874	0.9868
12	0.9861	0.9854	0.9847	0.9840	0.9833	0.9826	0.9820	0.9813	0.9806	0.9799
13	0.9792	0.9786	0.9779	0.9772	0.9765	0.9759	0.9752	0.9745	0.9738	0.9732
14	0.9725	0.9718	0.9712	0.9705	0.9698	0.9692	0.9685	0.9679	0.9672	0.9665
15	0.9659	0.9652	0.9646	0.9639	0.9632	0.9626	0.9619	0.9613	0.9606	0.9600
16	0.9593	0.9587	0.9580	0.9574	0.9567	0.9561	0.9554	0.9548	0.9542	0.9535
17	0.9529	0.9522	0.9516	0.9509	0.9503	0.9497	0.9490	0.9484	0.9478	0.9471
18	0.9465	0.9459	0.9452	0.9446	0.9440	0.9433	0.9427	0.9421	0.9415	0.9408
19	0.9402	0.9396	0.9390	0.9383	0.9377	0.9371	0.9365	0.9359	0.9352	0.9346
20	0.9340	0.9334	0.9328	0.9322	0.9315	0.9309	0.9303	0.9297	0.9291	0.9285
21	0.9279	0.9273	0.9267	0.9260	0.9254	0.9248	0.9242	0.9236	0.9230	0.9224
22	0.9218	0.9212	0.9206	0.9200	0.9194	0.9188	0.9182	0.9176	0.9170	0.9165
23	0.9159	0.9153	0.9147	0.9141	0.9135	0.9129	0.9123	0.9117	0.9111	0.9106
24	0.9100	0.9094	0.9088	0.9082	0.9076	0.9071	0.9065	0.9059	0.9053	0.9047
25	0.9042	0.9036	0.9030	0.9024	0.9018	0.9013	0.9007	0.9001	0.8996	0.8990
26	0.8984	0.8978	0.8973	0.8967	0.8961	0.8956	0.8950	0.8944	0.8939	0.8933
27	0.8927	0.8922	0.8916	0.8911	0.8905	0.8899	0.8894	0.8888	0.8883	0.8877
28	0.8871	0.8866	0.8860	0.8855	0.8849	0.8844	0.8838	0.8833	0.8827	0.8822
29	0.8816	0.8811	0.8805	0.8800	0.8794	0.8789	0.8783	0.8778	0.8772	0.8767
30	0.8762	0.8756	0.8751	0.8745	0.8740	0.8735	0.8729	0.8724	0.8718	0.8713
31	0.8708	0.8702	0.8697	0.8692	0.8686	0.8681	0.8676	0.8670	0.8665	0.8660
32	0.8654	0.8649	0.8644	0.8639	0.8633	0.8628	0.8623	0.8618	0.8612	0.8607
33	0.8602	0.8597	0.8591	0.8586	0.8581	0.8576	0.8571	0.8565	0.8560	0.8555
34	0.8550	0.8545	0.8540	0.8534	0.8529	0.8524	0.8519	0.8514	0.8509	0.8504
35	0.8498	0.8493	0.8488	0.8483	0.8478	0.8473	0.8468	0.8463	0.8458	0.8453
36	0.8448	0.8443	0.8438	0.8433	0.8428	0.8423	0.8418	0.8413	0.8408	0.8403
37	0.8398	0.8393	0.8388	0.8383	0.8378	0.8373	0.8368	0.8363	0.8358	0.8353
38	0.8348	0.8343	0.8338	0.8333	0.8328	0.8324	0.8319	0.8314	0.8309	0.8304
39	0.8299	0.8294	0.8289	0.8285	0.8280	0.8275	0.8270	0.8265	0.8260	0.8256
40	0.8251	0.8246	0.8241	0.8236	0.8232	0.8227	0.8222	0.8217	0.8212	0.8208
41	0.8203	0.8198	0.8193	0.8189	0.8184	0.8179	0.8174	0.8170	0.8165	0.8160
42	0.8156	0.8151	0.8146	0.8142	0.8137	0.8132	0.8128	0.8123	0.8118	0.8114
43	0.8109	0.8104	0.8100	0.8095	0.8090	0.8086	0.8081	0.8076	0.8072	0.8067
44	0.8063	0.8058	0.8053	0.8049	0.8044	0.8040	0.8035	0.8031	0.8026	0.8022
45	0.8017	0.8012	0.8008	0.8003	0.7999	0.7994	0.7990	0.7985	0.7981	0.7976
46	0.7972	0.7967	0.7963	0.7958	0.7954	0.7949	0.7945	0.7941	0.7936	0.7932
47	0.7927	0.7923	0.7918	0.7914	0.7909	0.7905	0.7901	0.7896	0.7892	0.7887
48	0.7883	0.7879	0.7874	0.7870	0.7865	0.7861	0.7857	0.7852	0.7848	0.7844
49	0.7839	0.7835	0.7831	0.7826	0.7822	0.7818	0.7813	0.7809	0.7805	0.7800
50	0.7796	0.7792	0.7788	0.7783	0.7779	0.7775	0.7770	0.7766	0.7762	0.7758
51	0.7753	0.7749	0.7745	0.7741	0.7736	0.7732	0.7728	0.7724	0.7720	0.7715
52	0.7711	0.7707	0.7703	0.7699	0.7694	0.7690	0.7686	0.7682	0.7678	0.7674
53	0.7669	0.7665	0.7661	0.7657	0.7653	0.7649	0.7645	0.7640	0.7636	0.7632
54	0.7628	0.7624	0.7620	0.7616	0.7612	0.7608	0.7503	0.7599	0.7595	0.7591
55	0.7587	0.7583	0.7579	0.7575	0.7571	0.7567	0.7563	0.7559	0.7555	0.7551
56	0.7547	0.7543	0.7539	0.7535	0.7531	0.7527	0.7523	0.7519	0.7515	0.7511
57	0.7507	0.7503	0.7499	0.7495	0.7491	0.7487	0.7483	0.7479	0.7475	0.7471
58	0.7467	0.7463	0.7459	0.7455	0.7451	0.7447	0.7443	0.7440	0.7436	0.7432
59	0.7428	0.7424	0.7420	0.7416	0.7412	0.7408	0.7405	0.7401	0.7397	0.7393
60	0.7389	0.7385	0.7381	0.7377	0.7374	0.7370	0.7366	0.7362	0.7358	0.7354
61	0.7351	0.7347	0.7343	0.7339	0.7335	0.7332	0.7328	0.7324	0.7320	0.7316
62	0.7313	0.7309	0.7305	0.7301	0.7298	0.7294	0.7290	0.7286	0.7283	0.7279
63	0.7275	0.7271	0.7268	0.7264	0.7260	0.7256	0.7253	0.7249	0.7245	0.7242
64	0.7238	0.7234	0.7230	0.7227	0.7223	0.7219	0.7216	0.7212	0.7208	0.7205

CORRESPONDANCE SPECIFIC GRAVITY-DEGRE API (suite)

Degrés	*Dixièmes de degré A.P.I.*									
A.P.I.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	0.7201	0.7197	0.7194	0.7190	0.7186	0.7183	0.7179	0.7175	0.7172	0.7168
66	0.7165	0.7161	0.7157	0.7154	0.7150	0.7146	0.7143	0.7139	0.7136	0.7132
67	0.7128	0.7125	0.7121	0.7118	0.7114	0.7111	0.7107	0.7103	0.7100	0.7096
68	0.7093	0.7089	0.7086	0.7082	0.7079	0.7075	0.7071	0.7068	0.7064	0.7061
69	0.7057	0.7054	0.7050	0.7047	0.7043	0.7040	0.7036	0.7033	0.7029	0.7026
70	0.7022	0.7019	0.7015	0.7012	0.7008	0.7005	0.7001	0.6998	0.6995	0.6991
71	0.6988	0.6984	0.6981	0.6977	0.6974	0.6970	0.6967	0.6964	0.6960	0.6957
72	0.6953	0.6950	0.6946	0.6943	0.6940	0.6936	0.6933	0.6929	0.6926	0.6923
73	0.6919	0.6916	0.6912	0.6909	0.6906	0.6902	0.6899	0.6896	0.6892	0.6889
74	0.6886	0.6882	0.6879	0.6876	0.6872	0.6869	0.6866	0.6862	0.6859	0.6856
75	0.6852	0.6849	0.6846	0.6842	0.6839	0.6836	0.6832	0.6829	0.6826	0.6823
76	0.6819	0.6816	0.6813	0.6809	0.6806	0.6803	0.6800	0.6796	0.6793	0.6790
77	0.6787	0.6783	0.6780	0.6777	0.6774	0.6770	0.6767	0.6764	0.6761	0.6757
78	0.6754	0.6751	0.6748	0.6745	0.6741	0.6738	0.6735	0.6732	0.6728	0.6725
79	0.6722	0.6719	0.6716	0.6713	0.6709	0.6706	0.6703	0.6700	0.6697	0.6693
80	0.6690	0.6687	0.6684	0.6681	0.6678	0.6675	0.6671	0.6668	0.6665	0.6662
81	0.6659	0.6656	0.6653	0.6649	0.6646	0.6643	0.6640	0.6637	0.6634	0.6631
82	0.6628	0.6625	0.6621	0.6618	0.6615	0.6612	0.6609	0.6606	0.6603	0.6600
83	0.6597	0.6594	0.6591	0.6588	0.6584	0.6581	0.6578	0.6575	0.6572	0.6569
84	0.6566	0.6563	0.6560	0.6557	0.6554	0.6551	0.6548	0.6545	0.6542	0.6539
85	0.6536	0.6533	0.6530	0.6527	0.6524	0.6521	0.6518	0.6515	0.6512	0.6509
86	0.6506	0.6503	0.6500	0.6497	0.6494	0.6491	0.6488	0.6485	0.6482	0.6479
87	0.6476	0.6473	0.6470	0.6467	0.6464	0.6461	0.6458	0.6455	0.6452	0.6449
88	0.6446	0.6444	0.6441	0.6438	0.6435	0.6432	0.6429	0.6426	0.6423	0.6420
89	0.6417	0.6414	0.6411	0.6409	0.6406	0.6403	0.6400	0.6397	0.6394	0.6391
90	0.6388	0.6385	0.6382	0.6380	0.6377	0.6374	0.6371	0.6368	0.6365	0.6362
91	0.6360	0.6357	0.6354	0.6351	0.6348	0.6345	0.6342	0.6340	0.6337	0.6334
92	0.6331	0.6328	0.6325	0.6323	0.6320	0.6317	0.6314	0.6311	0.6309	0.6306
93	0.6303	0.6300	0.6297	0.6294	0.6292	0.6289	0.6286	0.6283	0.6281	0.6278
94	0.6275	0.6272	0.6269	0.6267	0.6264	0.6261	0.6258	0.6256	0.6253	0.6250
95	0.6247	0.6244	0.6242	0.6239	0.6236	0.6233	0.6231	0.6228	0.6225	0.6223
96	0.6220	0.6217	0.6214	0.6212	0.6209	0.6206	0.6203	0.6201	0.6198	0.6195
97	0.6193	0.6190	0.6187	0.6184	0.6182	0.6179	0.6176	0.6174	0.6171	0.6168
98	0.6166	0.6163	0.6160	0.6158	0.6155	0.6152	0.6150	0.6147	0.6144	0.6141
99	0.6139	0.6136	0.6134	0.6131	0.6128	0.6126	0.6123	0.6120	0.6118	0.6115
100	0.6112	0.6110	0.6107	0.6105	0.6102	0.6099	0.6096	0.6094	0.6091	0.6089
101	0.6086	0.6083	0.6081	0.6078	0.6076	0.6073	0.6070	0.6068	0.6065	0.6062
102	0.6060	0.6057	0.6055	0.6052	0.6050	0.6047	0.6044	0.6042	0.6039	0.6037
103	0.6034	0.6032	0.6029	0.6026	0.6024	0.6021	0.6019	0.6016	0.6014	0.6011
104	0.6009	0.6006	0.6003	0.6001	0.5998	0.5995	0.5993	0.5991	0.5988	0.5985
105	0.5983	0.5981	0.5978	0.5976	0.5973	0.5970	0.5968	0.5966	0.5963	0.5960
106	0.5958	0.5955	0.5953	0.5950	0.5948	0.5945	0.5943	0.5940	0.5938	0.5935
107	0.5933	0.5930	0.5928	0.5926	0.5923	0.5920	0.5918	0.5916	0.5913	0.5911
108	0.5908	0.5906	0.5903	0.5901	0.5898	0.5896	0.5893	0.5891	0.5889	0.5886
109	0.5884	0.5881	0.5879	0.5876	0.5874	0.5871	0.5869	0.5867	0.5864	0.5862
110	0.5859	0.5857	0.5854	0.5852	0.5849	0.5847	0.5845	0.5842	0.5840	0.5838
111	0.5835	0.5833	0.5830	0.5828	0.5825	0.5823	0.5821	0.5818	0.5816	0.5813
112	0.5811	0.5809	0.5806	0.5804	0.5802	0.5799	0.5797	0.5794	0.5792	0.5790
113	0.5787	0.5785	0.5783	0.5780	0.5778	0.5776	0.5773	0.5771	0.5768	0.5766
114	0.5764	0.5761	0.5759	0.5756	0.5754	0.5752	0.5750	0.5747	0.5745	0.5743
115	0.5740	0.5738	0.5736	0.5733	0.5731	0.5729	0.5726	0.5724	0.5722	0.5719
116	0.5717	0.5715	0.5713	0.5710	0.5708	0.5706	0.5703	0.5701	0.5699	0.5696
117	0.5694	0.5692	0.5690	0.5687	0.5685	0.5683	0.5681	0.5678	0.5676	0.5674
118	0.5671	0.5669	0.5667	0.5665	0.5662	0.5660	0.5658	0.5656	0.5653	0.5651
119	0.5649	0.5646	0.5644	0.5642	0.5640	0.5638	0.5635	0.5633	0.5631	0.5628
120	0.5626	0.5624	0.5622	0.5620	0.5617	0.5615	0.5613	0.5611	0.5608	0.5606
121	0.5604	0.5602	0.5599	0.5597	0.5595	0.5593	0.5591	0.5589	0.5586	0.5584
122	0.5582	0.5580	0.5578	0.5575	0.5573	0.5571	0.5569	0.5566	0.5564	0.5562
123	0.5560	0.5558	0.5555	0.5553	0.5551	0.5549	0.5547	0.5545	0.5543	0.5540
124	0.5538	0.5536	0.5534	0.5532	0.5530	0.5527	0.5525	0.5523	0.5521	0.5519
125	0.5517	0.5514	0.5512	0.5510	0.5508	0.5506	0.5504	0.5502	0.5499	0.5497
126	0.5495	0.5493	0.5491	0.5489	0.5487	0.5484	0.5482	0.5480	0.5478	0.5476
127	0.5474	0.5472	0.5470	0.5467	0.5465	0.5463	0.5461	0.5459	0.5457	0.5455
128	0.5453	0.5451	0.5448	0.5446	0.5444	0.5442	0.5440	0.5438	0.5436	0.5434
129	0.5432	0.5430	0.5428	0.5426	0.5423	0.5421	0.5419	0.5417	0.5415	0.5413

TABLE
VALEURS DE *L*, *D* ET *H* EN FONCTION DE LA VISCOSITÉ CINÉMATIQUE

Viscosité cinématique à 100 °C mm²/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*	Viscosité cinématique à 100 °C mm²/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*
2.00	7.994	1.600	6.394	7.50	88.85	34.87	53.98
2.10	8.640	1.746	6.894	7.60	91.04	35.94	55.09
2.20	9.309	1.898	7.410	7.70	93.20	37.01	56.20
2.30	10.00	2.056	7.944	7.80	95.43	38.12	57.31
2.40	10.71	2.219	8.496	7.90	97.72	39.27	58.45
2.50	11.45	2.390	9.063	8.00	100.0	40.40	59.60
2.60	12.21	2.567	9.647	8.10	102.3	41.57	60.74
2.70	13.00	2.748	10.25	8.20	104.6	42.72	61.89
2.80	13.80	2.937	10.87	8.30	106.9	43.85	63.05
2.90	14.63	3.132	11.50	8.40	109.2	45.01	64.18
3.00	15.49	3.334	12.15	8.50	111.5	46.19	65.32
3.10	16.36	3.540	12.82	8.60	113.9	47.40	66.48
3.20	17.26	3.753	13.51	8.70	116.2	48.57	67.64
3.30	18.18	3.971	14.21	8.80	118.5	49.75	68.79
3.40	19.12	4.196	14.93	8.90	120.9	50.96	69.94
3.50	20.09	4.428	15.66	9.00	123.3	52.20	71.10
3.60	21.08	4.665	16.42	9.10	125.7	53.40	72.27
3.70	22.09	4.909	17.19	9.20	128.0	54.61	73.42
3.80	23.13	5.157	17.97	9.30	130.4	55.84	74.57
3.90	24.19	5.415	18.77	9.40	132.8	57.10	75.73
4.00	25.32	5.756	19.56	9.50	135.3	58.36	76.91
4.10	26.50	6.129	20.37	9.60	137.7	59.68	78.08
4.20	27.75	6.546	21.21	9.70	140.1	60.87	79.27
4.30	29.07	7.017	22.05	9.80	142.7	62.22	80.46
4.40	30.48	7.560	22.92	9.90	145.2	63.54	81.67
4.50	31.96	8.156	23.81	10.0	147.7	64.86	82.87
4.60	33.52	8.806	24.71	10.1	150.3	66.22	84.08
4.70	35.13	9.499	25.63	10.2	152.9	67.56	85.30
4.80	36.79	10.22	26.57	10.3	155.4	68.90	86.51
4.90	38.50	10.97	27.53	10.4	158.0	70.25	87.72
5.00	40.23	11.74	28.49	10.5	160.6	71.63	88.95
5.10	41.99	12.53	29.46	10.6	163.2	73.00	90.19
5.20	43.76	13.32	30.43	10.7	165.8	74.42	91.40
5.30	45.53	14.13	31.40	10.8	168.5	75.86	92.65
5.40	47.31	14.94	32.37	10.9	171.2	77.33	93.92
5.50	49.09	15.75	33.34	11.0	173.9	78.75	95.19
5.60	50.07	16.55	34.32	11.1	176.6	80.20	96.45
5.70	52.64	17.36	35.29	11.2	179.4	81.65	97.71
5.80	54.42	18.16	36.26	11.3	182.1	83.13	98.97
5.90	56.20	18.97	37.23	11.4	184.9	84.63	100.2
6.00	57.97	19.78	38.19	11.5	187.6	86.10	101.5
6.10	59.74	20.57	39.17	11.6	190.4	87.61	102.8
6.20	61.52	21.38	40.15	11.7	193.3	89.18	104.1
6.30	63.32	22.19	41.13	11.8	196.2	90.75	105.4
6.40	65.18	23.03	42.14	11.9	199.0	92.30	106.7
6.50	67.12	23.94	43.18	12.0	201.9	93.87	108.0
6.60	69.16	24.92	44.24	12.1	204.8	95.47	109.4
6.70	71.29	25.96	45.33	12.2	207.8	97.07	110.7
6.80	73.48	27.04	46.44	12.3	210.7	98.66	112.0
6.90	75.72	28.21	47.51	12.4	213.6	100.3	113.3
7.00	78.00	29.43	48.57	12.5	216.6	101.9	114.7
7.10	80.25	30.63	49.61	12.6	219.6	103.6	116.0
7.20	82.39	31.70	50.69	12.7	222.6	105.3	117.4
7.30	84.53	32.74	51.78	12.8	225.7	107.0	118.7
7.40	86.66	33.79	52.88	12.9	228.8	108.7	120.1

TABLE

VALEURS DE *L*, *D* ET *H* EN FONCTION DE LA VISCOSITÉ CINÉMATIQUE (*suite*)

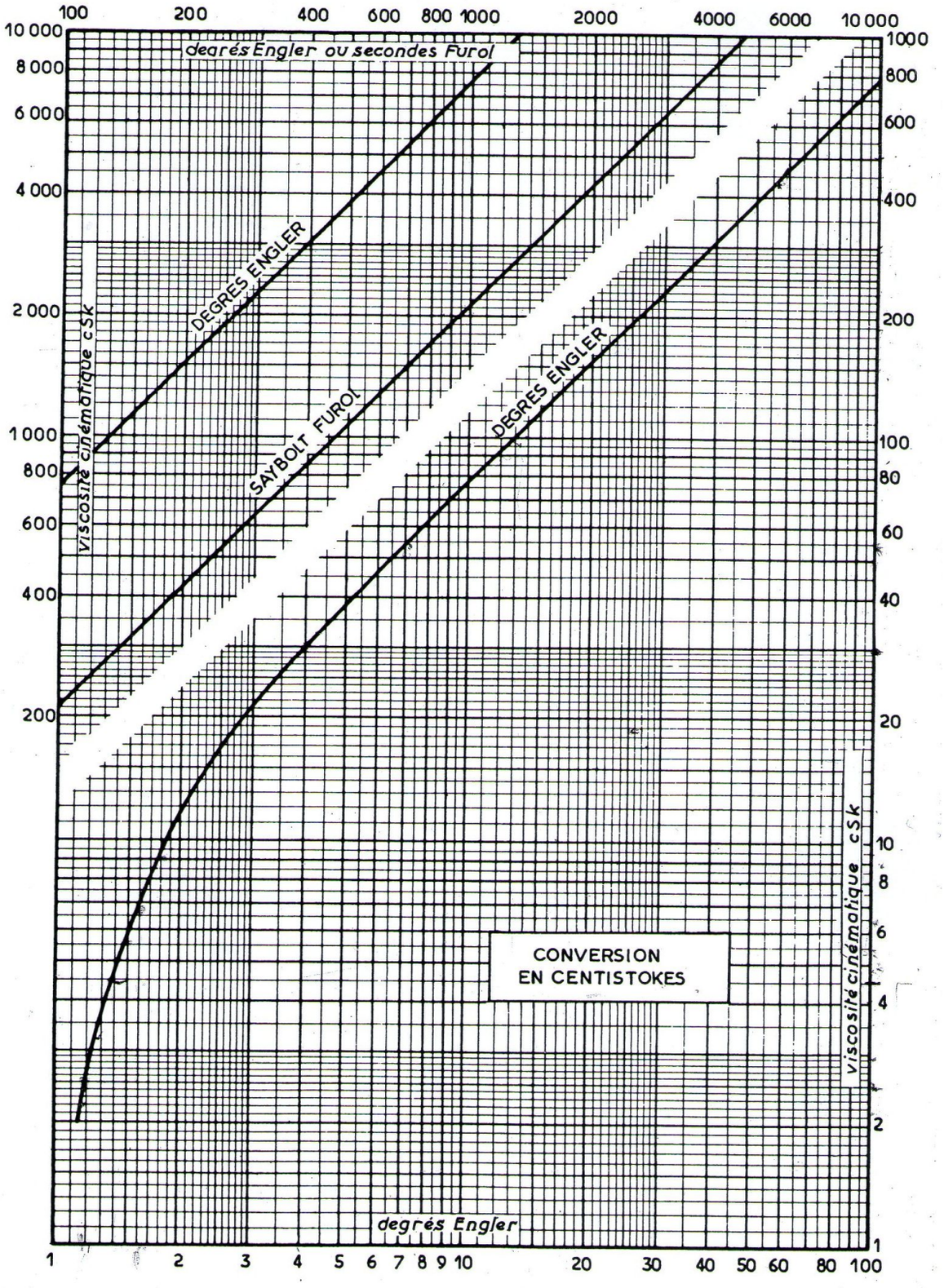
Viscosité cinématique à 100 °C mm²/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*	Viscosité cinématique à 100 °C mm²/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*
13.0	231.9	110.4	121.5	18.5	429.0	224.7	204.3
13.1	235.0	112.1	122.9	18.6	433.2	227.2	205.9
13.2	238.1	113.8	124.2	18.7	437.3	229.7	207.6
13.3	241.2	115.6	125.6	18.8	441.5	232.3	209.3
13.4	244.3	117.3	127.0	18.9	445.7	234.7	211.0
13.5	247.4	119.0	128.4	19.0	449.9	237.3	212.7
13.6	250.6	120.8	129.8	19.1	454.2	239.8	214.4
13.7	253.8	122.6	131.2	19.2	458.4	242.3	216.1
13.8	257.0	124.4	132.6	19.3	462.7	245.0	217.7
13.9	260.1	126.2	134.0	19.4	467.0	247.6	219.4
14.0	263.3	128.0	135.4	19.5	471.3	250.2	221.1
14.1	266.6	129.8	136.8	19.6	475.7	252.9	222.8
14.2	269.8	131.6	138.2	19.7	479.7	255.2	224.5
14.3	273.0	133.5	139.6	19.8	483.9	257.8	226.2
14.4	276.3	135.3	141.0	19.9	488.6	260.9	227.7
14.5	279.6	137.2	142.4	20.0	493.2	263.7	229.5
14.6	283.0	139.1	143.9	20.2	501.5	268.5	233.0
14.7	286.4	141.1	145.3	20.4	510.8	274.4	236.4
14.8	289.7	142.9	146.8	20.6	519.9	279.8	240.1
14.9	293.0	144.8	148.2	20.8	528.8	285.3	243.5
15.0	296.5	146.8	149.7	21.0	538.4	291.3	247.1
15.1	300.0	148.8	151.2	21.2	547.5	296.8	250.7
15.2	303.4	150.8	152.6	21.4	556.7	302.6	254.2
15.3	306.9	152.8	154.1	21.6	566.4	308.6	257.8
15.4	310.3	154.8	155.6	21.8	575.6	314.1	261.5
15.5	313.9	156.9	157.0	22.0	585.2	320.2	264.9
15.6	317.5	158.9	158.6	22.2	595.0	326.4	268.6
15.7	321.1	161.0	160.1	22.4	604.3	332.0	272.3
15.8	324.6	163.0	161.6	22.6	614.2	338.4	275.8
15.9	328.3	165.2	163.1	22.8	624.1	344.5	279.6
16.0	331.9	167.3	164.6	23.0	633.6	350.3	283.3
16.1	335.5	169.4	166.1	23.2	643.4	356.6	286.8
16.2	339.2	171.5	167.7	23.4	653.8	363.3	290.5
16.3	342.9	173.7	169.2	23.6	663.3	369.0	294.4
16.4	346.6	175.8	170.7	23.8	673.7	375.7	297.9
16.5	350.3	178.1	172.3	24.0	683.9	382.1	301.8
16.6	354.1	180.3	173.8	24.2	694.5	388.9	305.6
16.7	358.0	182.5	175.4	24.4	704.2	394.8	309.4
16.8	361.7	189.7	177.0	24.6	714.9	401.9	313.0
16.9	365.6	187.0	178.6	24.8	725.7	408.8	317.0
17.0	369.4	189.2	180.2	25.0	736.5	415.6	320.9
17.1	373.3	191.5	181.7	25.2	747.2	422.4	324.9
17.2	377.1	193.8	183.3	25.4	758.2	429.5	328.8
17.3	381.0	196.1	184.9	25.6	769.3	436.6	332.7
17.4	384.9	198.4	186.5	25.8	779.7	443.0	336.7
17.5	388.9	200.8	188.1	26.0	790.4	449.8	340.5
17.6	392.7	203.0	189.7	26.2	801.6	457.2	344.4
17.7	396.7	205.3	191.3	26.4	812.8	464.4	348.4
17.8	400.7	207.7	192.9	26.6	824.1	471.8	352.3
17.9	404.6	210.0	194.6	26.8	835.5	479.1	356.4
18.0	408.6	212.4	196.2	27.0	847.0	486.6	360.5
18.1	412.6	214.8	197.8	27.2	857.5	492.9	364.6
18.2	416.7	217.3	199.4	27.4	869.0	500.6	368.3
18.3	420.7	219.7	201.0	27.6	880.6	508.3	372.3
18.4	424.9	222.2	202.6	27.8	892.3	515.9	376.4

TABLE

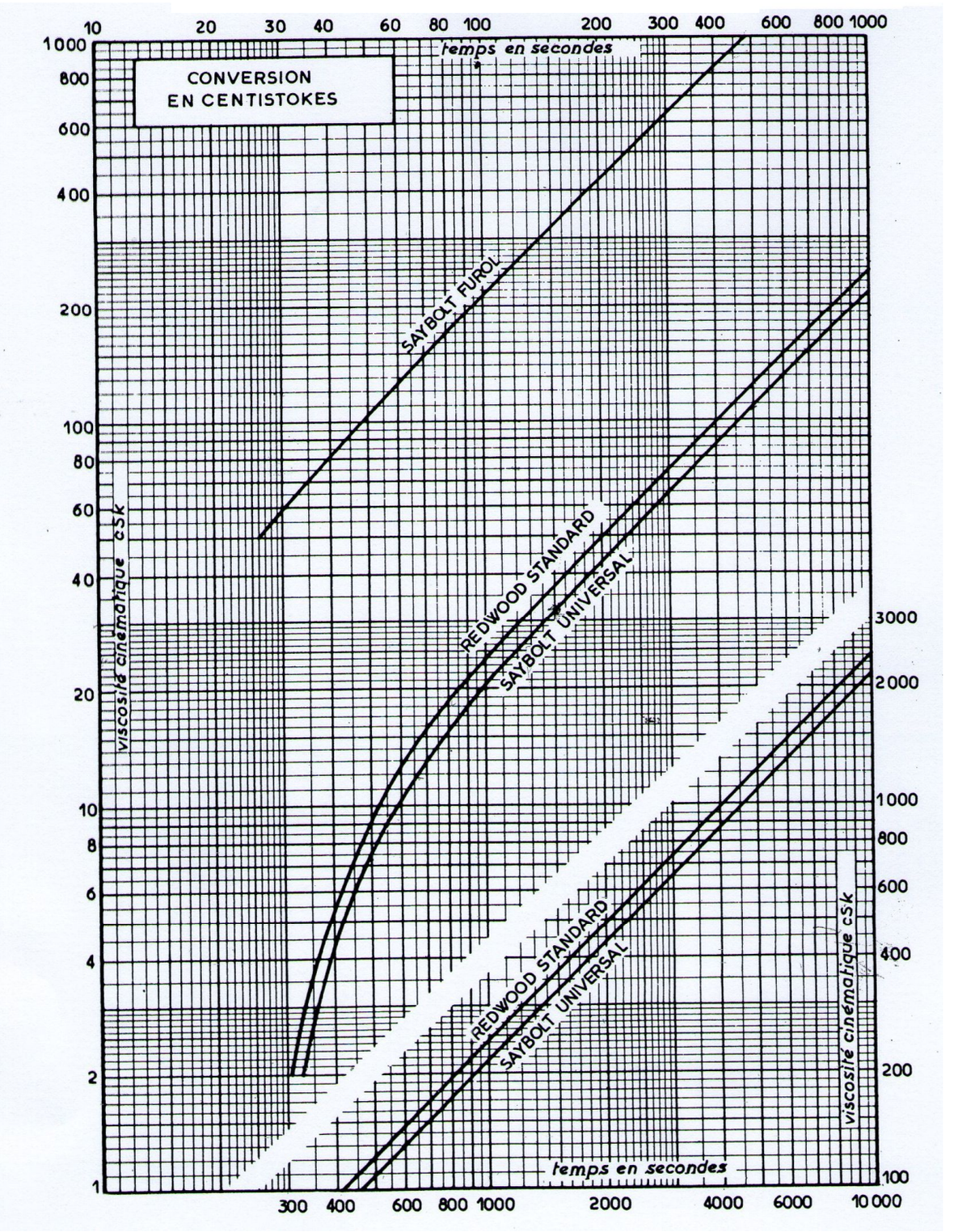
VALEURS DE *L*, *D* ET *H* EN FONCTION DE LA VISCOSITÉ CINÉMATIQUE (*in*)

Viscosité cinématique à 100 °C mm^2/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*	Viscosité cinématique à 100 °C mm^2/s	*L*	*D* = (*L* − *H*)	*H*
28.0	904.1	523.5	380.6	47.5	2 380	1 530	849.2
28.2	915.8	531.2	384.6	48.0	2 426	1 563	863.0
28.4	927.6	538.8	388.8	48.5	2 473	1 596	876.9
28.6	938.6	545.7	393.0	49.0	2 521	1 630	890.9
28.8	951.2	554.5	396.6	49.5	2 570	1 665	905.3
29.0	963.4	562.3	401.1	50.0	2 618	1 699	919.6
29.2	975.4	570.1	405.3	50.5	2 667	1 733	933.6
29.4	987.1	577.6	409.5	51.0	2 717	1 769	948.2
29.6	998.9	585.3	413.5	51.5	2 767	1 804	962.9
29.8	1 011	593.4	417.6	52.0	2 817	1 839	977.5
30.0	1 023	601.6	421.7	52.5	2 867	1 875	992.1
30.5	1 055	622.3	432.4	53.0	2 918	1 911	1 007
31.0	1 086	643.2	443.2	53.5	2 969	1 947	1 021
31.5	1 119	664.5	454.0	54.0	3 020	1 984	1 036
32.0	1 151	686.0	464.9	54.5	3 073	2 022	1 051
32.5	1 184	708.0	475.9	55.0	3 126	2 060	1 066
33.0	1 217	730.2	487.0	55.5	3 180	2 098	1 082
33.5	1 251	752.8	498.1	56.0	3 233	2 136	1 097
34.0	1 286	776.8	509.6	56.5	3 286	2 174	1 112
34.5	1 321	799.9	521.1	57.0	3 340	2 213	1 127
35.0	1 356	823.4	532.5	57.5	3 396	2 253	1 143
35.5	1 391	847.2	544.0	58.0	3 452	2 293	1 159
36.0	1 427	871.2	555.6	58.5	3 507	2 332	1 175
36.5	1 464	896.5	567.1	59.0	3 563	2 372	1 190
37.0	1 501	921.8	579.3	59.5	3 619	2 413	1 206
37.5	1 533	946.8	591.3	60.0	3 676	2 454	1 222
38.0	1 575	972.3	603.1	60.5	3 734	2 496	1 238
38.5	1 613	998.3	615.0	61.0	3 792	2 538	1 254
39.0	1 651	1 024	627.1	61.5	3 850	2 579	1 270
39.5	1 691	1 052	639.2	62.0	3 908	2 621	1 286
40.0	1 730	1 079	651.8	62.5	3 966	2 664	1 303
40.5	1 770	1 106	664.2	63.0	4 026	2 707	1 319
41.0	1 810	1 133	676.6	63.5	4 087	2 751	1 336
41.5	1 851	1 162	689.1	64.0	4 147	2 795	1 392
42.0	1 892	1 191	701.9	64.5	4 207	2 858	1 369
42.5	1 935	1 220	714.9	65.0	4 268	2 882	1 386
43.0	1 978	1 250	728.2	65.5	4 329	2 927	1 402
43.5	2 021	1 280	741.3	66.0	4 392	2 973	1 419
44.0	2 064	1 310	754.4	66.5	4 455	3 018	1 436
44.5	2 108	1 340	767.6	67.0	4 517	3 064	1 454
45.0	2 152	1 371	780.9	67.5	4 580	3 110	1 471
45.5	2 197	1 403	794.5	68.0	4 645	3 157	1 488
46.0	2 243	1 434	808.2	68.5	4 709	3 204	1 506
46.5	2 288	1 466	821.9	69.0	4 773	3 250	1 523
47.0	2 333	1 498	835.5	69.5	4 839	3 298	1 541
				70.0	4 905	3 346	1 558

CONVERSION DE VISCOSITE



CONVERSION DE VISCOSITE



معجم المصطلحات عربي، فرنسي، إنجليزي

أ عربي	فرنسي	إنجليزي
أبراج (ج. برج) النـزع (التعرية)	Colonnes de stripage	Stripping Columns
أبراج إعادة التقطير	Colonnes de rectification	Rectifying column
أبراج التقطير	Colonnes de distillation	Distillation column
أبعاد (ج.بعد)	Dimensions	Dimensions
أبعاد البرج	Dimensions de colonne	Column dimensions
اتجاه الجزيئات	Tendance des molécules	Tendency of molecules
اتزان سائل- بخار	Equilibre liquide - vapeur	Liquid - vapor equilibrium
اتـزان نظري	Equilibre théorique	Theoretical equilibrium
اتساخ أو تقذر-انسداد بالأقذار المتجمعة	Encrassement	Fouling
اتقاد أو اشتعال موجه بالشرارة	Allumage commandé par étincelle	Spark ignition
أثيرات	Ethers	Ethers
إثيل بنزن	Ethylbenzol	Ethylbenzol
إثيل تيريت بوتيل إثير ETBE	Ethyl Tertio Butyl Ether	Ethyl Tertio Butyl Ether
إثيل سيكلوبنتان	Ethyl cyclopentane	Ethyl cyclopentane
إثيل مركبتان	Ethyl mercaptan	Ethyl mercaptan
إجراء أو طريقة	Procédé	Process
إجهاد القص	Contrainte de cisaillement	Shearing stress
أجهزة (ج. جهاز)	Equipement	Equipment
أجهزة (ج.جهاز) الإنذار بالخطر	Appareils d'alarme	Alarm devices
أجهزة قياس	Appareils de mesure	Measuring instrument
أجهزة متحركة	Equipements mobiles	Movable fitting-up
أجهزة مراقبة	Appareils de contrôle	Control instrument
أحادي التكافؤ	Monovalent	Monovalent
أحادي الفلز	Monométallique	Monometallic
احتراق	Combustion	Combustion
احتراق داخلي	Combustion interne	Internal combustion
احتكاك داخلي	Frottement interne	Internal friction
احتياجات (ج. احتياج)	Besoin	Need
احتياجات (ج. احتياج) السوق	Besoins du marché	Market needs
احتياطات (ج احتياطي)	Réserves	Reserves
احتياطي عالمي	Réserve mondiale	Global reserve
احتياطي مؤكد	Réserve prouvée	Proved reserve
إحداثي السيني الأفقي (الفواصل)	Abscisse	Abscissa

Ordinate	Ordonnée	إحداثي الصادي العمودي (التراتيب)
Critical coordinates	Coordonnées critiques	إحداثيات حرجة
Pseudo critical coordinates	Coordonnées pseudo critiques	إحداثيات حرجة كاذبة أو شبه الحرجة
Statistics	Statistiques	إحصائيات (ج.إحصاء)
Free acids	Acides libres	أحماض حرة
Naphthenic acides	Acides naphténiques	أحماض نافثينية
Penetration test	Test de pénétration	اختبار الإختراقية أو النفاذية
Doctor test	Doctor test (essai au plombite de soude)	اختبار الطبيب
Lamp method	Méthode de lampe	اختبار المصباح
Ductility test	Test de ductilité	اختبار المطيلية أو السحوبية
Silica tube test (Grote)	Essai de tube en quartz (Grote)	اختبار أنبوب الكوارتز (لجروت)
Strip copper test	Essai de la lame de cuivre	اختبار صفيحة النحاس
Bombe calorimeter	Bombe calorimètre	اختبار مسعر التفجير أو المسعر القنبلي
Edwin Drake	Edwin Drake	أدوين دريك
Aryl phenol	Phénol aryle	أريل فينول
Isomerisation	Isomérisation	أزمرة أو تماكب
Substitution	Substitution	استبدال
Emusification	Emulsification	استحلاب
Solvent extraction	Extraction par solvant	استخلاص بالمذيب
Exploitation	Exploitation	استغلال
Stabilization	Stabilisation	استقرار أو تثبيت
Exploration	Exploration	استكشاف
Interpolation	Interpolation	استكمال
Stranglehold	Mainmise	استيلاء
Acetylene or ethyne	Acétylène ou éthyne	أستيلين أو إيثين
Cylinder	Cylindre	أسطوانة
Cylinder flash distillation	Cylindre de distillation de flash	أسطوانة التقطير الومضي
Flash drum	Ballon de détente, de flash	أسطوانة التقطير الومضي
Perpendicular cylinder	Cylindre perpendiculaire	أسطوانة عمودية
Navy fleet for the transportation of LNG	Flotte marine pour le transport du GNL	أسطول لنقل الغاز الطبيعي المسال
Asphaltenes	Asphaltènes	أسفالتين
Bottom column	Fond de colonne	أسفل البرج أو قاع البرج
Asphalt	Asphalte	أسفلت
Fertilizers	Engrais	أسمدة (ج. سماد)

Asphalt cement	Ciment asphaltique	إسمنت أسفلتي
Domestic markets	Marchés intérieurs ou locaux	أسواق (ج.سوق) محلية
Exportation market	Marchés à l'exportation	أسواق تصدير
Carbon black	Noir de carbone	أسود الكربون
Spark ignition	Allumage par étincelle,	اشتعال بالشرر
Spontaneous combustion	Combustion spontanée	اشتعـال تلقائي أو ذاتي
Self-ignition, spontaneous ignition	Auto-allumage, allumage spontané	اشتعال ذاتي أو تلقائي
Catalytic reforming	Reforming catalytique	إصلاح بالوسيط الحفاز
Gums	Gommes	أصماغ (ج.صمغ)
Existing gums	Gommes actuelles	أصماغ حالية
Potentiel gums	Gommes potentielles	أصماغ كامنة
Lighting	Eclairage	إضاءة
Additives	Additifs	إضافات
Dispersants	Additifs dispersants	إضافات التشتيت
Extreme pressure additives	Additifs extrême pression	إضافات الضغط الأقصى
Anti wear additives	Additifs anti-usure	إضافات ضد البلى
Antistatic additives	Additifs antistatiques	إضافات مانعة تراكم الكهربائية الساكنة أو المستقرة
Antioxidant additives	Additifs anti-oxydants	إضافات مانعة التأكسد
Anti corrosive additives	Additifs anti-corrosion	إضافات مانعة التآكل
Anti-foam additives	Additifs anti-mousse	إضافات مانعة الرغوة
Rust-proof additives	Additifs anti-rouille	إضافات مانعة الصدأ
Biocide additives	Additifs Biocide	إضافات بيوسيد لمنع نمو البكتيريا
Detergency additives	Additifs détergents	إضافات منظفـة
Antidetonating additives	Additifs anti-détonation	إضافات مانعة للدق لتحسين العدد الأوكتاني
Additives improving the cetane number of diesel	Additifs améliorant l'indice de cétane du gazole	إضافات لتحسين العدد السيتاني لزيت الغاز
Additives improving combustion	Additifs améliorant la combustion	إضافات لتحسين الاحتراق
Additives reducing smoke and soot emissions	Additifs réduisant les émissions de fumées et de suies	إضافات مخفضة الدخان والسناج
Additives improving cold flow	Additifs améliorant l'écoulement à froid	إضافات لتحسين الجريان عند انخفاض الحرارة
Lube oil additives	Additifs pour huile lubrifiante	إضافـات زيوت التزييت
Additives improving the viscosity index	Additifs améliorant l'indice de viscosité	إضافات تحسين معامل اللزوجة
Antifreeze additives	Additif anti-congelant	إضافات مانعة التجمد

Overthrow	Renversement	إطاحة
Lusts	Convoitises	أطماع (ج.طمع)
Reboiling	Rebouillage	إعادة الغليان
Essential considerations	Considérations essentielles	اعتبارات (ج. اعتبار) أساسية
Preparation of crude oil to refining	Préparation du pétrole brut pour le raffinage	إعداد النفط الخام للتكرير
Oven	Four	أفران (ج. فرن) التسخين
Horizontal tube stills	Fours à tubes horizontaux	أفران أنبوبية أفقية
Economy	Economie	اقتصاد
Nitrogen oxides	Oxydes d’azote	أكاسيد الأزوت NOx
Discovery	Découverte	إكتشاف
Acridine	Acridine	أكريدين
Tool	Outil	آلات (ج.آلة)
Electrode	Electrode	إلكترودات (ج.إلكترود)، قطب
Self-ignition, spontaneous ignition	Auto-inflammation, inflammation spontanée	التهاب ذاتي أو تلقائي
Alkylation	Alkylation	ألكلة
Alkene or alkyn	Alcène ou alcyne	ألكين أو ألسين
Aluminium	Aluminium	ألومينيوم
Alumina gel	Gel d’aluminium	ألومينا جال
Adsorption	Adsorption	امتزاز أو ادمصاص
.Pressure Swing Adsorption (P.S.A)	Adsorption à pression basculée	امتزاز تحت ضغط متأرجح
Absorption	Absorption	امتصاص
latente heat absorption	Absorption de chaleur latente	امتصاص الحرارة الكامنة
Inorganic salts	Sels non organiques	أملاح لا عضوية
Amine	Amine	أمين:
Monoethanolamine	Monoethanolamine	أحادي الإيثانول
Primary amine	Amine primaire	أولية
Tertiary amine	Amine tertiaire	ثالثية
Secondary amine	Amine secondaire	ثانوية
Diethanolamine	Diéthanolamine	ثنائي الإيثانول
Triethanoloamine	Triéthanoloamine	ثالثي الإيتانول
Emissions	Emissions	انبعاثات
Test tube	Tube à essai	أنبوب اختبار
Exhaust pipe	Tuyau d’échappement	أنبوب الانفلات أو مأسورة العادم
Capillary tube	Tube capillaire	أنبوب شعري
Water line	Conduite d'eau	أنبوب مائي

Enthalpie or heat content	Enthalpie	أنتالبي أو محتوى حراري
Antracene	Anthracène	أنتراسين
Selection	Sélection	انتقائية
Pyrolysis	Pyrolyse	انحلال حراري
Coalescence	Coalescence	اندماج
benzopyrrole or Indol	Indol ou benzopyrrole	إندول أو بنزوبايرول
Obstruction of pipes and valves	Bouchage des pipes et des vannes	انسداد الأنابيب والصمامات
Melting	Fusion	انصهار
Exhaust particles	Echappement des particules	انفلات جزيئات
Type, manner	Type, manière	أنماط (ج.نمط) نوع
Sulphur trioxide	Acide sulfurique anhydre	أنهيدريد الكبريتيك أو ثالث أكسيد الكبريت SO_3
Sulphur dioxide	Anhydride sulfureux	أنهيدريد كبريتي أو ثاني أكسيد الكبريت SO_2
Ubbelhod	Ubbelhod	أوبلهود
Orthoxylene	Ortho xylène	أورثو زيلين
Ozokerite, ozocerite	Ozocérite, Ozokérite	أوزوكيريت
Octene	Octène	أوكتين
Lead monoxide, litharge	Monoxyde de plomb, litharge	أول أوكسيد الرصاص، ليترج
Olefins	Oléfines	أوليفينات
Diolefines	Dioléfines	أوليفينات ثنائية
Polyolefines	Polyoléfines	أوليفينات متعددة
Ethane	Ethane	إيثان
Ethanol	Ethanol	إيثانول
Bio-Ethanol	Bioéthanol	إيثانول حيوي
Cellulosic ethanol	Ethanol cellulosique	إيثانول سليلوزي
Ethylene or ethyne	Ethylène ou ethène	إيثيلين أو إيثين
Iso Amilene, Isopentene	Iso Amylène, Isopenténe	إيزوأميلين أو إيزوبنتين
Isooctane	Isooctane	إيزوأوكتان
Isoparaffine	Iso paraffine	إيزوبرافين
Isopropyl benzene or cumene	Isopropylbenzène ou cumène	إيزوبروبيل بنزول أو كومين
Isoprene	Isoprène	إيزوبرين
Isopentane	Iso pentane	إيزوبنتان
Isobutane	Isobutane	إيزوبوتان
Isobutene	Iso butène	إيزوبوتين

Isomers	Isomères	إيزوميرات
isohexene	isohexene	إيزوهكسين
Elastomer	Elastomère	إيلاستومر

ب

Well	Puits	بئر (ج, آبار)
Ship	Navire	باخرة
Prefix	Préfixe	بادئة الاسم (بنتـ...)
Paraxylene	Paraxylène	بارا زيلين
Car efficiency parameter (CEP)	Paramètre du rendement du véhicule	بارامتر كفاية المركبة
Parameters	Paramètres	بارامترات (معالم)
Earth's core	Noyau terrestre	باطن الأرض
Pyrrole	Pyrrole	بايرول
Petrochemistry	Pétroléochimie ou pétrochimie	بتروكيمياء
Petrolatum	Petrolatum vaseline	بترولاتوم أو هولام
Vapour	Vapeur	بخار
Water vapour	Vapeur d’eau	بخار الماء
Dry steam	Vapeur sèche	بخار جاف
Superheated steam	Vapeur surchauffée	بخار محمص أو مفرط الإحماء
Saturated vapour	vapeur saturée	بخار مشبع
Cold starting	Démarrage à froid	بدء تشغيل المحرك على البارد
Alternatives	Alternatifs	بدائل
Paraflow	Paraflow	برافلو
Wax, paraffin	Paraffine	برافين
Equivalent normal paraffine	Paraffine normale équivalente	برافين عادي مكافئ
Bright stock	Bright stock	برايستوك
Deisopentanization column, déisopentanizer	Colonne de déisopentanisation, déisopentaniseur	برج إزالة الإيزوبنتان
Stabilization tower or column	Tour ou colonne de stabilisation	برج أو عمود تثبيت
Packed tower or column	Tour ou colonne à garnissage	برج أو عمود محشو
Babylone tower	Tour de Babylone	برج بابل
Lateral stripper column	Colonne de rectification ou de stripage latérale	برج تعرية جانبي
Distillation column	Colonne de distillation	برج تقطير
Atmospheric distillation column	Colonne de distillation atmosphérique	برج تقطير جوي

Vacuum distillation column	Colonne de distillation sous vide	برج تقطير فراغي
Predistillation column	Colonne de prédistillation	برج تقطير مبدئي أو تقطير أول
De-ethanization column; de-ethanizer	Colonne d'éthanisation, dééthaniser	برج فصل الإيثان
Depropanization column, depropanizer	Colonne de dépropanisation, dépropaniseur	برج فصل البروبان
Debutanisation column, debutanizer	Colonne de débutanisation, débutaniseur	برج فصل البيوتان
Barrel	Baril	برميل
Proalcool	Proalcool	برنامج الكحول
Propane	Propane	بروبان
Commercial propane	Propane commercial	بروبان تجاري
Cyclopropane	Cyclopropane	بروبان حلقي أو سيكلوبروبان
Propylene or propene	propylène ou propène	بروبيلين أو بروبين
British Petroleum	British Petroleum	بريتيش بتروليوم
Slowdown in discovery	Ralentissement dans les découvertes	بطء في الاكتشافات
Platinum	Platine	بلاتين
Reaching its highest degree	Atteindre son plus haut degré	بلغ منتهاه
Polymerization	Polymérisation	بلمرة
Cationic polymerization	Polymérisation cationique	بلمرة كاتيونية
Radical polymerization	Polymérisation radicale	بلمرة جذرية
Crystal	Cristal	بلور أو بلورة
Sodium leaded	Plombite de Sodium	بلومبيت الصودا
Wear	Usure	بلي
Normal pentane	Normal pentane	بنتان العادي
Cyclopentane	Cyclopentane	بنتان حلقي أو سيكلوبنتان
Pentene	Pentène	بنتين
Benzene or benzol	Benzène	بنزن أو سائل البنـزول
Benzothiophene	Benzothiophène	بنـزوتيوفين
Isomerisation gasoline	Essence d'isomerisation	بنزين الأزمرة
Catalytic reforming gasoline	Essence de reforming catalytique	بنزين الإصلاح الوساطي
Alkylation gasoline	Essence d'alkylation	بنزين الألكلة
Polymerisation gasoline	Essence de polymérisation	بنزين البلمرة
Coking gasoline	Essence de cokéfaction	بنزين التفحم
Catalytic cracking gasoline	Essence de craquage catalytique	بنزين التكسير الوساطي
Aviation gasoline	Essence d'aviation	بنـزين الطائرات

Straight run gasoline	Essence de distillation directe	بنزين المستقطر المباشر
Gasoline without lead	Essence sans plomb	بنزين بدون رصاص
Unleaded gasoline	Essence sans plomb	بنزين خالي من الرصاص
Viscosity breaking or visbreaking gasoline	Essence de réducteur de viscosité	بنزين خفض اللزوجة
Regular grade gasoline	Essence ordinaire	بنزين عادي
Oxygenous gazoline	Essence oxygénée	بنزين مؤكسج
Super gasoline	Supercarburant	بنزين ممتاز
Crystalline structure	Structure cristalline	بنية بلورية
Special infrastructure	Infrastructure spéciale	بنية تحتية متخصصة
Molecular structure	Structure moléculaire	بنية جزيئية
Chemical structure	Structure chimique	بنية كيماوية
Giant tankers	Navires géants	بواخر عملاقة
Poise	Poise : unité de mesure viscosité dynamique	بواز: وحدة قياس الزوجة الديناميكية
Bupro	Bupro	بوبرو
Butadiene- 3,1	Butadiène-3,1	بوتاديين- 1،3
Cyclobutane	Cyclobutane	بوتان حلقي أو سيكلوبوتان
Porcelaine crucible	Creuset en porcelaine	بوتقة خزفية (من الصيني)
Butylene or butene	Butylène ou butène	بوتيلين أو بوتين
Butene-1	Butène-1	بوتين-1
Butene-2 cis	butène-2cis	بوتين- 2- زيس
Butene-2	Butène-2	بوتين-2
Butene-2 trans	butène-2 trans	بوتين-2- ترانس
Polyisobutylene	Polyisobutylène	بوليمر ازوبوتين
Glycol polyethylene	Polyéthylène glycol	بولي الإيتيلين غليكول
Polyalkylmethacrylate	Polyalkylméthacrylate	بولي ألكيل ميتاكربلات
Polyalkylnaphtalène	Polyalkylnaphtalène	بولي ألكيل نفتالين
Polypropylphenol	Polypropylphénol	بولي بروبيل فينو
Hydrocarbon polymer	Polymère hydrocarboné	بوليمير هيدروكربوني
Co-polymer	Copolymère	بوليمير اسهامي
Polymer ester functions	Polymère à fonctions esters	بوليمير ذات الوظيفة الأستيرية
Environment	Environnement	بيئة
Straight run asphalt	Bitume de distillation directe	بيتومين التقطير المباشر
Blown bitumen, blown asphalt	Bitume soufflé	بيتومين منفوخ أو مؤكسد
Bitumen	bitumine	بيتومين، قار، حمر

Bitumen of regeneration	Bitumes de régénération	بيتومينات الاسترجاع
Special asphalt	Bitumes spéciaux	بيتومينات خاصة
Slow curing	Séchage long	بيتومينات ذات التجفيف البطئ
Rapid curing (RC)	Séchage rapid	بيتومينات ذات التجفيف السريع
Medium curing (MC)	Séchage moyen	بيتومينات ذات التجفيف المتوسط
Industrial asphalt	Bitumes industriels	بيتومينات صناعية
Normal asphalt	Bitumes courants, normaux	بيتومينات عادية أو الصافية
Clear bitumens	Bitumes clairs	بيتومينات فاتحة
Road asphalt	Bitumes routiers	بيتومينات لتعبيد الطرق
Emulsifiable Bitumen	Bitume émulsionnable	بيتومينات مستحلبة
Pigment Bitumen	Bitumes pigmentables	بيتومينات مصبوغة
Fluxed bitumen	Bitumes fluxés	بيتومينات مصهورة أو مسيلة
Modified asphalt	Bitumes modifiés	بيتومينات معدلة
Cut back bitumen	Bitumes fluidifiés	بيتومينات مميعة
Peroxides	Peroxydes	بيروكسيدات هيدروكربونية
Butane	Butane	بيوتان
Commercial butane	Butane commercial	بيوتان تجاري
Cyclobutane	Cyclobutane	بيوتان حلقي أو سيكلوبوتان

ت

Perturbation	Perturbation	اضطراب
Corrosion	Corrosion	تآكل
Equipments corrosion	Corrosion des équipements	تآكل الأجهزة
Nationalization	Nationalisation	تأميم
Static evaporation	Evaporation statique	تبخر إستاتي
Gas evaporation	Evaporation du gaz	تبخر الغاز
Vaporization, evaporation	Vaporisation, évaporation	**تبخر أو تبخير**
Partial vaporization	Vaporisation partielle	تبخر جزئي
Flash vaporization	Vaporisation par détente isenthalpique	تبخير فجائي أو ومضي
Crystallization	Cristallisation	تبلور
Extraction crystallization	Cristallisation par extraction	تبلور استخلاصي
Wetting	Mouillage	تبليل أو ترطيب
Tetralene or tetrahydronaphtalene	Tetralène ou tétrahydronaphtalène	تترالين- تتراهيدرونفتالين
Gazoline stabilization	Stabilisation de l'essence	تثبيت البنزين
Stabilization	Stabilisation	تثبيت أو استقرار

Crude oil stabilization	Stabilisation de pétrole brut	تثبيت أو تركيز النفط الخام
Fractionation	Fractionnement	تجزئة
Drying of natural gas	Séchage du gaz naturel	تجفيف الغاز الطبيعي
Freezing	Congélation	تجمد
Gasoline pool	Pool d'essence	تجميع (حوض) البنزين
Stirring	Agitation	تحريك أو تقليب
Up Grading (improvement of grade)	Amélioration de la qualité, grade	تحسين النوع أو الدرجة
Hydrolysis	Hydrolyse	تحلل بالماء أو تحليل
Sweetening	Adoucissement	تحلية
Salt hydrolysis	Hydrolyse des sels par l'eau	تحليل الأملاح بالماء
Chemical analysis	Analyse chimique	تحليل كيماوي
Hydroconversion	Hydroconversion	تحولات هيدروجينية
Conversion	Conversion	تحويل
Storage	Stockage	تخزين
Overlap	Chevauchement (overlap)	تداخل تقطيري
Temprature gradient	Gradient de température	تدرج (أو الممال) الحراري
Velocity gradient	Gradient de vitesse	تدرج السرعة
Heating	Chauffage	تدفئة
Sediments	Sédiments	ترسبات ، رواسب
Asphalt deposits	Dépôts d’asphalte	ترسبات إسفلتية
Coke lay	Dépôts de coke	ترسبات الكوك
Sédimentation	Sédimentation	ترسيب
Splashing	Barbotage	ترشـاش أو بقبقة البخار
Filtering	Filtration	ترشيح
Synthesis ethers	Synthèse d'éthers	تركيب الأثيرات
Chemical composition	Composition chimique	تركيب كيميائي
Concentration of heavy elements	Concentration des éléments lourds	تركيز العناصر الثقيلة
Molecular concentration	Concentration moléculaire	تركيز جزيئي
Decantation or settling	Décantation	ترويق أو تصفيق
Supply of remote area	Fournir les régions éloignées	تزويد المناطق البعيدة
Total lubrication	Lubrification totale	تزييت أو تزليق
Acceleration of gravity	Accélération de la pesanteur	تسارع الجاذبية
Sublimation	Sublimation	تسامي أو تصعيد
Heating	Chauffage	تسخين

Preheating	Préchauffage	تسخين مسبق
Hydraulic leak	Fuite hydraulique	تسرب هيدرولي
Poisoning of catalysts	Empoisonnement des catalyseurs	تسمم الوسائط المحفزة
Variety of products	Variété de produits	تشكيلة منتجات
Collision of droplet	Collision des gouttelettes	تصادم القطرات الصغيرة أو القطيرات
Correction	Correction	تصحيح
Exportation	Exportation	تصدير
Engine design	Conception du moteur	تصميم المحرك
Classification of crude oil	Classification du pétrole brut	تصنيف النفط الخام
Volatility	Volatilité	تطاير
Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT)	Test de durcissement du bitume	تعتيق البيتومين أي التصلب بمرور الزمن
Erosion of the internal surfaces of pipelines	Erosion des surfaces internes des canalisations	تعرية السطوح الداخلية لخطوط الأنابيب
Engine fuel feed	Alimentation du moteur en carburant	تغذية المحرك بالوقود
Gasification	Gazéification	تغويز أي تحويل إلى غاز
Change of state	Changement d'état	تغير الحالة
Reaction	Réaction	تفاعل
Slow reaction	Réaction lente	تفاعل بطيء
Exothermic reaction	Réaction exothermique	تفاعل طارد للحرارة
Claus process	Procédé de Claus	تفاعل كلوس، إجراء كلوس
Coking	Cokéfaction	تفحيم
Intersection	Intersection	تقاطع
Distillation	Distillation	تقطير
Gasoline distillation & gas separation	Distillation des essences et séparation des gaz	تقطير البنزينات وفصل الغازات
Fractional distillation	Distillation fractionnée	تقطير إنتقائي أو تقطير تجزيئي أو تفاصلي
Topping	Distillation primaire	تقطير أولي
Simple progressive vaporization	Vaporisation progressive simple	تقطير بواسطة التبخير التدريجي
Flash distillation	Distillation flash	تقطير بواسطة التبخير الفجائي
Distillation by repeated vaporization	Distillation par vaporisations répétées	تقطير بواسطة التبخير المتكرر
Simple progressive distillation	Distillation progressive simple	تقطير تدريجي بسيط
Fractional distillation	Distillation fractionnée	تقطير تفاصلي
Destructive distillation	Distillation destructive	تقطير تفككي
Secondary distillation or vacuum distillation	Distillation secondaire ou distillation sous vide	تقطير ثانوي أو فراغي أو خوائي
Atmospheric distillation, Topping	Distillation atmosphérique	تقطير جوي

"Dry" vacuum distillation	Distillation sous vide "sèche"	تقطير فراغي "جاف"
"Semi wet" vacuum distillation	Distillation sous vide "semi humide"	تقطير فراغي "نصف رطب"
"Wet" vacuum distillation	Distillation sous vide "humide"	تقطير فراغي "رطب"
Batch distillation	Distillation discontinue	تقطير قطاعي أو غير المستمر
ASTM distillation	Distillation ASTM	تقطير قياسي أو تقطير ASTM
Straight run distillation	Distillation directe	تقطير مباشر
Continuous distillation, direct run distillation	Distillation continue	تقطير مستمر
Deflection	Courbage	تقوس
Rectification	Rectification	تكرير التقطير
Hydrorefining	Hydroraffinage	تكرير هيدروجيني
Catalytic cracking	Craquage catalytique	تكسير (محفز) بالوسيط المساعد
Catalytic cracking	Craquage catalytique	تكسير بالوسيط
Steam cracking, pyrolysis	Vapocraquage, pyrolyse	تكسير بخاري
Fluid catalytic cracking (FCC)	Craquage catalytique fluide (à lit fluidisé)	تكسير بطريقة السرير الانسيابي أو السائلي
Thermofor catalytic cracking	Craquage catalytique termofor	تكسير ترموفور وساطي
Thermal cracking	Craquage thermique	تكسير حراري
Hydrocracking	Hydrocraquage	تكسير هيدروجيني
Fixed-bed catalytic cracking	Craquage catalytique à lit fixe	تكسير وساطي بطريقة السرير الثابت
Moving bed catalytic cracking	Craquage catalytique à lit mobile	تكسير وساطي بطريقة السرير المتحرك
Houdry process catalytic cracking	Procédé Houdry de craquage catalytique	تكسير وساطي بطريقة هودري
Fluid coking	Cokéfaction fluide	تكويك انسيابي أو سائلي
Delayed coking	Cokéfaction retardée	تكويك مؤجل
Formation of petroleum	Formation du pétrole	تكوين النفط
Intimate contact	Contact intime	تلامس وثيق
Environmental pollution	Pollution de l'environnement	تلوث البيئة
Expansion of volume gas	Détente du volume gazeux	تمدد الحجم الغازي
Free expansion	Détente libre	تمدد حر
Incompatibility	Incompatibilité	تنافر
Epuration	Epuration	تنقية
Detergency	Détergence	تنظيف (القدرة على التنظيف)
Threat	Menace	تهديدات (ج. تهديد)
Catalytic reforming	Reforming catalytique	تهذيب بالوسيط المساعد
Steam reforming	Vaporéformage	تهذيب بخاري بالوسيط المساعد

Equilibrium	Equilibre	توازن
Thermodynamic equilibrium	Equilibre Thermodynamique	توازن ثرموديناميكي
Interfacial tension	Tension interfaciale ou superficielle	توتر سطحي
Standardization	Normalisation	توحيد قياسي أو تقييس
Toluol or toluene	Toluène	تولوول
Counter flow, counter current	Contre courant	تيار معاكس
Cross current	Courant croisé	تيار معترض
Methyl Ether Tertio Amyl	Methyl Ether Tertio Amyl	تيريت أميل ميثيل إيثير (TAME)
Thiophene	Thiophène	تيوفين
Thiols or Mercaptans	Thiols ou Mercaptans	تييول أو المركبتان، كحول كبريتي

ث

Equilibrium constant	Constante d’équilibre	ثابت الاتزان
Integral constant	Constante d’intégrale	ثابت التكامل
Universal ideal gas constant	Constante universelle des gaz parfaits	ثابت عام للغازات المثالية
Perfect gas constant	Constante des gaz parfait	ثابتة الغازات المثالية
Nitrogen dioxide	Bioxyde d'azote	ثاني أكسيد الأزوت (NO_2)
Sulphur dioxide	Acide sulfureux, anhydride sulfureux	ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)
Carbon dioxide	Dioxyde de carbone	ثاني أكسيد الكربون (CO_2)
Disulphide	Disulfure	ثاني كبريتيد
Viscosity-Gravity Constant	Viscosité-Gravité Constante	ثبات اللزوجة والكثافة
Thermal stability	Stabilité thermique	ثبات حراري
Oxidation stability	Stabilité à l’oxydation	ثبات ضد التأكسد
Thermodynamic	Thermodynamique	ثرموديناميكي أو دينامي حراري
Three alternate double bonds	Trois double-liaisons alternées	ثلاث روابط ثنائية متناوبة
Divalent	Bivalent	ثنائي التكافؤ
Bimetallic	Bimétallique	ثنائي الفلز
Dipole	Dipôle	ثنائي القطب
Redwood Second (RS)	Secondes Redwood (SR)	ثواني ريدوود (SR)
Saybolt Second Furol (SSF)	Secondes Saybolt Furol (SSF)	ثواني سايبولت فورول (SSF)
Saybolt Second Universal (SSU)	Secondes Saybolt Universel (SSU)	ثواني سايبولت يونفرسال (SSU)

ج

Gravity	Gravité	جاذبية

Economical side	Coté économique	جانب اقتصادي
Flame front	Front de flamme	جبهة الشعلة أو الإلتبهاب
Alkyl radical	Radical alkyl	جذر ألكيلي
Solid particle	Particules solides	جسيمات صلبة
Flow	Dédit	جريان
Lower part	Partie inférieure	جزء سفلي
Micelle	Micelle	جزيء أو أيون غروي
Jatte	Jatte	جفنه
Gel	Gel	جل
Ice	Glace	جليد (ماء)
Society of Automotive Engineers (SAE)	Société des Ingénieurs d'Automobile	جمعية مهندسي السيارات
High -tension or high voltage	Haute tension ou haut voltage	جهد أو (توتر) عال فوق 650 فلطا
Electric potential	Potentiel électrique	جهد كهربائي
Quality	Qualité	جودة أو نوعية
Fractionating quality	Qualité de fractionnement	جودة التجزئة
Quality of product	Qualité du produit	جودة المنتج

ح

Equilibrium liquid-vapor state	Etat d'équilibre liquide-vapeur	حالة اتزان سائل- بخار
Acid	Acide	حامض
Acetic acid	Acide acétique	حامض الخليك أو الخل
Fatty acids	Acides gras	حامض دهني
Sulphuric acid	Acide sulfurique	حامض الكبريتيك
Sulphuric acid	Acide sulfurique	حامض الكبريتيك H_2SO_4
chlorhydric acid , hydrogen chloride	Acide chlorhydrique	حامض الكلوريدريك HCl
Hydrofluoric acid	Acide fluorhydrique	حامض الهيدروفلوريك HF
Chlorhydric acid , hydrogen chloride	Acide chlorhydrique	حامض الهيدروكلوريك
Carboxyl acid cyclopentane	Acide carboxylique cyclopentane	حامض سيكلوبنتان الكربوكسيل
Carboxyl acid cyclohexane	Acide carboxylique cyclohexane	حامض سيكلوهكسان الكربوكسيل
Erode	Eroder	حت
Volume of investments	Volume des investissements	حجم الاستثمارات
Stroke capacité of cylinder	Volume du cylindre, cylindrée	حجم الاسطوانة الشوطي، الحجم الشوطي
Constant volume	Volume constant	حجم ثابت

Molecular volume	Volume moléculaire	حجم جزيئي
Volume gram-molecule	Volume molécule-gramme	حجم غرام مول
Reduced volume	Volume réduit	حجم مختزل
Molal volume	Volume molaire	حجم مولي
Lower limit of explosivity	Limite inférieure d'explosivité	حد أدنى للانفجارية
Upper limit of explosivity	Limite supérieure d'explosivité	حد أقصى للانفجارية
Limits of explosivity	Limites d'explosivité	حدا الانفجارية
Iron	Fer	حديد (Fe)
Latent heat of fusion	Chaleur latente de fusion	حرارة الانصهار الكامنة
Latente heat of vaporization	Chaleur latente de vaporisation	حرارة التبخر الكامنة
Latent heat of crystallization	Chaleur latente de cristallisation	حرارة التبلور الكامنة
Latent heat of sublimation	Chaleur latente de sublimation	حرارة التصعيد أو التسامي الكامنة
Latent heat of solidification	Chaleur latente de solidification	حرارة التصلب الكامنة
Latent heat of condensation	Chaleur latente de condensation	حرارة التكاثف الكامنة
Condensation heat	Chaleur de condensation	حرارة التكثيف أو التكاثف
Molecular latent heat	Chaleur latente moléculaire	حرارة كامنة جزيئية
Sensible heat	Chaleur sensible	حرارة محسوسة
Specific heat	Chaleur spécifique	حرارة نوعية
Molecular specific heat	Chaleur spécifique moléculaire	حرارة نوعية جزيئية
True specific heat	Chaleur spécifique vraie	حرارة نوعية حقيقية
Medium specific heat	Chaleur spécifique moyenne	حرارة نوعية متوسطة
Thermic	Thermique	حراري
Mobility of lubricating oil	Mobilité de l'huile lubrifiante	حركية الزيت
Packing	Garnissage	حشو
Drilling	Forage	حفر
Field	Champ	حقل (ج .حقول)
Offshore field	Au large des côtes	حقل بحري، حقل مغمور
Oil field	Champ de pétrole	حقل نفطي
Closed fields	Champs fermés	حقول مغلقة
Aromatic cycle	Cycle aromatique	حلقة أرومانية
Naphthenic cycle	Cycle naphténique	حلقة نافثينية

Oil Bath	Bain à huile	حمام أو مغطس زيتي
Wather bath or laboratory	Bath Bain- marie	حمام أو مغطس مائي
Constant temperature water bath	Bain thermostatique	حمام أو مغطس مائي ثابت درجة الحرارة
Overload	Surcharge	حمل زائد
Baffle	Chicanes	حواجز اعتراضية
Incidents,	Incidents	حوادث (ج.حادثة)
Fuel vat	Cuve d’essence	حوض البنزين
Expansion chamber	Chambre d’expansion ou à air	حيز التمدد أو غرفة الهواء

خ

Critical property	Propriété critique	خاصية حرجة
Surfactant	Agent tensio-actif	خافض للتوتر السطحي
Water free	Exempt d’eau	خاليا من الماء
Condensats balloon	Ballon des condensats	خـزان المكثفات
desalting reservoir	Dessaleur	خزان مزيل الأملاح
Reservoir	Réservoir	خزانات (ج. خزان)
Depositing out tank, gun barrel	Réservoir de décantation	خزانات الترقيد، التصفيق، الترسيب
Water tank	Réservoirs d'eau	خزانات المياه
Great loss	Grande perte	خسارة كبيرة
Wood	Bois	خشب
Heat transfer line	Ligne de transfert de chaleur	خط التبادل الحراري
Transméditéranien	Transméditerranéen	خط أنبوب عابر للمتوسط
Gaz Maghreb Europe	Gaz Maghreb Europe	خط أنبوب غاز مغرب أوروبا
Perpendicular line	Ligne perpendiculaire	خط عمودي
Straight line	Ligne droite	خط مستقيم
Parallel line	Ligne parallèle	خط مواز
Throttle	Etranglement	خنق
Thermal properties	Propriétés thermiques	خواص حرارية
Specific properties	Propriétés spécifiques	خواص نوعية
Synthetic fibers	Fibres synthétiques	خيوط (ج.خيط) اصطناعية

د

Increased funtion	Fonction croissante	دالة تصاعدية
Dyne	Dyne	داين
Smoke	Fumée	دخان
Volumetric boiling point	Températures d'ébullition volumétrique	درجات الغليان الحجمية

Degree Engler	Degrés Engler	درجات إنغلر
Temperature	Température	درجة الحرارة
Baumé degree	Degré Baumé	درجة بومي
Self ignition temperature	Température d'auto-allumage	درجة حرارة الاشتعال الذاتي (العفوي)
Bubble temperature	Température de bulle	درجة حرارة التفقع
Pseudo-critical temperature	Température pseudo-critique	درجة حرارة حرجة كاذبة
Absolute Kelvin temperature	Température absolue de Kelvin	درجة حرارة كلفن المطلقة
Reduced temperature	Température réduite	درجة حرارة مختزلة
Centrifugal	Centrifuge	دفع مركزي
Knock	Cliquetis	دق أو خبط
Neutralization number	Indice de neutralité	دليل الحموضة الكلية (أو رقم التعادل)
Diesel index	Indice diesel	دليل (قرينة) الديزل
Viscosité index	Indice de Viscosité	دليل (قرينة) اللزوجة
Blending index	Indice du mélange	دليل المزج
Handbook of Natural Gas Engineering	Guide d'études du gaz naturel	دليل هندسة الغاز الطبيعي
Strategic roll	Rôle stratégique	دور استراتيجي
Thermodynamic refrigeration cycle	Cycle de réfrigération thermodynamique	دورة التبريد الثرمودناميكي
Engine cycle	Cycle du moteur	دورة المحرك
Four - stroke cycle	Cycle à quatre temps	دورة رباعية الأشواط
Standard balloon (flask)	Ballon standard	دورق قياسي
Distillation flask	Ballon à distiller	دورق للتقطير
Western consumers	Pays occidentaux consommateurs	دول غربية مستهلكة
Imported countries	Pays importateurs	دول مستوردة
Producing countries	Pays producteurs	دول منتجة
Dibenzofurane	Dibenzofurane	ديبنزفيوران
Decyl cyclohexane	Decyl cyclohexane	ديسيل سيكلوهكسان
Diphenylmethane	Diphènylmethane	ديفنيل ميتان
Diphenyl	Diphényle	ديفينيل
Decalin	Decaline	ديكالين

ذ

Carbon's atom	Atomes de carbone	ذرات الكربون
Hydrogen's atom	Atomes d'hydrogène	ذرات الهيدروجين

ر

Well head	Tête de puits	رأس البئر

Bond	Liaison	رابطة:
Single bond	Liaison simple	أحادية
Double bond	Liaison double	ثنائية
Triple bond	Liaison triple	ثلاثية
Carbon bond	Liaison carbonée	كربون-كربون أو ترابط كربوني
Column head	Tête de colonne	رأس البرج
Filtrate	Filtrat	راشح
Resin	Résine	راتنجات
Tetra butyl Alcool (TBA)	Tetra butyl Alcool (TBA)	رباعي بوتيل الكحول
Firemans	Pompiers	رجال الإطفاء
Reflux	Reflux	رجع (سائل معاد)
Internal reflux	Reflux interne	رجع داخلي
Cold refluix	Reflux froid	رجع بارد
Hot reflux	Reflux chaud	رجع حار أي ساخن
Intermediate circulating reflux	Reflux circulanr intermédiaire	رجع دوار وسطي
Internal circulating reflux	Reflux circulant interne	رجع دوار داخلي
Internal circulating reflux	Reflux circulant interne	رجع دوار داخلي
Diagram, chart	Diagramme, abaque	رسم بياني
Oil sands	Sable pétrolière	رمال زيتية
Technological rent	Rente technologique	ريع تكنولوجي
Tetravalent, quadrivalent	Tétravalent	رباعي التكافؤ
Effluents	Effluents	روافد (ج.رافد)
Wight spirit	Wight spirit	روح أبيض(ال)
Nuclear magnetic resonance	Résonance magnétique nucléaire	رنـين مغناطيسي نووي

ز

Slope	Pente	زاوية الميل أو الإنحدار
Efflux time	Temps d’écoulement	زمن التدفـق
Oil	Huile	زيت
Bright stock	Bright stock	زيت البريستوك
Solar or gas oil	Huile solaire ou gasoil	زيت السولار (زيت الغـاز)
Oil shale	Schiste bitumineux	زيت الطَّفـل أو زيت الحجري (القـيريّ)
Gas oil	Gasoil	زيت الـغاز

Vacuum Gas-oil	Gasoil sous vide	زيت الغاز الفراغي
Clarified Oil (CLO)	Huile clarifiée	زيت المصفى أو المروق
Fuel oil	Fuel oil	زيت الوقـود
Domestic fuel oil	Fuel oil domestique	زيت الوقـود المنـزلي
Light oil	Huile légère	زيت خفـيـف
Light cycle oil	Huile légère reraffinée	زيت خفيف معاد تكريره
Slurry	Huile épaisse	زيت رخو
Oil in water emulsion	Huile dans eau	زيت في الماء
DeAsphalted Oil (DAO)	Huile désasphaltée	زيت متـروع الإسفـلت
Heavy Neutral Oil, Neutral Viscous Oil	Huile neutre lourde, huile neutre visqueuse	زيت متعادل ثقيل
Light Neutral oil, spindle oil	Huile neutre légère, huile à broches, huile spindle	زيت متعادل خفيف أو زيت متعادل للمغازل
Medium Neutral Oil	Huile neutre moyenne ou semi fluide	زيت متعادل متوسط
Medium oil	Huile moyenne	زيت متوسط
Slop cut	Slop cut	زيت مقتطع
Bright stock	Bright stock, huile lubrifiante à haute viscosité	زيت ناصع (عالي اللزوجة) أو البرايت ستوك
Oiliness, lubricity	Onctuosité, pouvoir lubrifiant	زيتية أو دبقية
Xylene or xylol	Xylène	زيلين أو زيلول
Base stock, stock oil	Huiles de base	زيوت الأساس
Cylinder oil	Huiles à cylindre	زيوت الأسطوانات
Lubricating oils	Huiles lubrifiantes	زيوت التزييت أو التزليق
Motor oils, crankcase oils	Huiles moteur	زيوت المحركات
Diester oils	Diester oils (lubrifiant synthétique)	زيوت ثنائيات الأستر
Heavy lubricatings oils	Huiles lubrifiantes épaisses	زيوت اتزليف كثيفة
Particular oihs	Huiles particulières	زيوت خاصة
Industrial oils	Huiles industrielles	زيوت صناعية
Insulating oils, electrical insulating oils	Huiles isolantes	زيوت عازلة
Metal cuting oils	Huiles de coupe des métaux	زيوت قطع المعادن
Heavy oils	Huiles lourdes	الزيوت الثقيلة
Paraffino-paraffinic oils	Huiles paraffino-paraffiniques	زيوت برافينية/ برافينية
Paraffino-naphthenic oils	Huiles paraffino-naphténiques	زيوت برافينية/ نافثينية
Naphteno-parafinic oils	Huiles naphténo-paraffiniques	زيوت نافثينية/ برافينية
Naphteno-naphtenic oils	Huiles naphténo-naphténiques	زيوت نافثينية/ نافثينية

Zeolite	Zéolite	زيوليت

س

Liquid	Liquide	سائل
Liquid -vapor	Liquide - vapeur	سائل – بخار
Ethyl fluid	Fluide d’éthyle	سائل الإيثـيل
overflow	Trop plein	سائل فائض
Saturated liquid	Liquide saturé	سائل مشبع
Spectrometer	Spectromètre	سبكترومتر أو مقياس الطيف
Mass spectrometer	Spectromètre de masse	سبكترومتر كتلي أو مقياس طيف الكتلة
Stoke: measurement unit	Stoke: unité de mesure	ستوك: وحدة قياس اللزوجة الكينيماتية
Speed or Velocity	Vitesse	سرعة
Settling velocity	Vitesse de décantation	سرعة الترويق
Linear speed or velocity	Vitesse linéaire	سرعة خطية
Rotating speed	Vitesse de rotation	سرعة الدوران
Interface	Interface	سطح التماس أو سطح بيني
Plane	Plan	سطح مستو
Heat capacity	Capacité calorifique	سعة حرارية
Specific heat capacity	Capacité calorifique spécifique	سعة حرارية نوعية
closed capacity	Capacité fermée	سعة مغلقة
Cyclopentadiene	Cyclopentadiene	سكلوبنتديين
Ction	Chaîne de liquéfaction du gaz naturel	سلسلة إسالة الغاز الطبيعي
Chain :	Chaîne :	سلسلة:
Branched chain	Chaîne ramifiée	متشعبة أو متفرعة
Linear chain	Chaîne linéaire	مستقيمة
Logarithmic scale	Echelle logarithmique	سلم اللوغاريتمات
Scale Reference	Echelle de référence	سلم مرجعي
Silica (silicon dioxide)	Silice (bioxyde de silicium)	سليكا (ثاني أكسيد السليكون)
Silica gel	Gel de silice	سليكاجال
Headspace	Ciel gazeux	سماء غازي
Centipoise	Centipoise	سنتي بواز
Centistoke	Centistoke	سنتي ستوك
Centimètre-gramme-seconde (C.G.S)	Centimètre-gramme-seconde (C.G.S)	سنتيمتر–غرام–ثانية (س.غ.ث)

Cyanide	Cyanure	سيانير
Domination	Domination	سيطرة
Cycloparaffin	Alcanes cycliques ou Cycloalcanes	سيكلانات أو ألكانات حلقية
Aluminium silicate	Silicate d'aluminium	سيليكات الألمنيوم

ش

Sulphide ion	ion de sulfure	شاردة (أيون) كبريتية ذرة ذات شحنة كهربائية
Network of pipe-line	Réseau de pipeline	شبكة الخطوط الأنابيب
Foam products network	Réseau de produits à mousse	شبكة المواد الرغوية
Semi solid	Semi-solide	شبه صلب
Well head, Christmas tree	Tête de puits, Arbre de Noël	شجرة رأس البئر
Negative charges	Charges négatives	شحنات (ج.شحنة) سالبة
Satatic electric charge	Charge électrique statique	شحنات كهربائية استاتية
Positive charges	Charges positives	شحنات موجبة
Lubricating grease	Graisse lubrifiantes	شحوم التزليق
Electric spark	Etincelle électrique	شرارة كهربائية
American Society of Testing Materials (ASTM)	Société Américaine pour l'Essai des Matériaux	شركة أمريكية لاختبارات المواد (ال)
Operative conditions	Conditions opératoires	شروط تشغيلية
Ray	Rayon	شعاع
Circle ray	Rayon du cercle	شعاع الدائرة
Paralyze the economy	Paralyser l’économie	شل الاقتصاد
Paraffin wax	Paraffine solide, paraffine	شمع أبيض
Wax	Cire	شمع أصفر
Ignition plug	Bougie d’allumage	شمعة الاشتعال
Impurities	Impuretés	شوائب (ج. شائبة)
Organic impurities	Impuretés organiques	شوائب عضوية
Non organic impurities	Impuretés non organiques	شوائب غير عضوية
Mechanicals impurities	Impuretés mécaniques	شوائب ميكانيكية
Combustion- expansion stroke	Temps de combustion-expansion	شوط الاحتراق-التمدد
Compression-ignition stroke	Temps d'allumage par compression	شوط الاشتعال بالانضغاط
Exhaust stroke	Temps d’échappement	شوط الانفلات أو التنفيس
Intake stroke	Temps d’admission	شوط السحب

ص

Sheet metal	Toles metalliques	صفائح (ج. صفيحة) معدنية
Absolute zero	Zéro absolu	صفر مطلـق
Sol	Sol	صل
Valve	Soupape	صمام
Exhaust valve	Soupape d’échappement	صمام الانفلات أو صمام العادم
Mixing tap or mixing valve	Vanne de mélange ou vanne mélangeuse	صمام الخلط أو المزج
Intake valve	Soupape d’admission	صمام السحب
Diffuser valve	Clapet diffuseur	صمام النشر
Relief valve	Vanne de détente	صمام تصريف
Level control valve	Vanne de contrôle du niveau	صمام مراقبة المستوى
Petrochemical industry	Industrie pétrochimique	صناعة بتروكيمياوية
Storage tank	Réservoir de stockage	صهاريج التخزين
Tank	Réservoir	صهريج
Theoritical trays	Plateaux théoriques	صواني (ج. صينية) نظرية
Bubble-cap trays	Plateaux à calottes ou à cloches	صواني ذات طواقي فقاعية
Valve trays	Plateaux à clapets	صواني صمامية أي ذات الصمامات
Uniflux trays	Plateaux Uniflux	صواني صمامية أي ذات الصمامات
Down comerless trays	Plateaux sans déversoir	صواني غير مزودة بمواسير التصريف
Sieve trays	Plateaux à tamis	صواني مثقبة أو منخلية
Down comer trays	plateaux à déversoir	صواني مزودة بمواسير التصريف
Ray	Rayon	شعاع
Circle ray	Rayon du cercle	شعاع الدائرة
Paralyze the economy	Paralyser l’économie	شل الاقتصاد
Paraffin wax	Paraffine solide, paraffine	شمع أبيض
Wax	Cire	شمع أصفر
Ignition plug	Bougie d’allumage	شمعة الاشتعال
Impurities	Impuretés	شوائب (ج. شائبة)
Organic impurities	Impuretés organiques	شوائب عضوية
Non organic impurities	Impuretés non organiques	شوائب غير عضوية
Mechanicals impurities	Impuretés mécaniques	شوائب ميكانيكية
Combustion- expansion stroke	Temps de combustion-expansion	شوط الاحتراق-التمدد

Compression-ignition stroke	Temps d'allumage par compression	شوط الاشتعال بالانضغاط
Exhaust stroke	Temps d’échappement	شوط الانفلات أو التنفيس
Intake stroke	Temps d’admission	شوط السحب

ص

Sheet metal	Toles metalliques	صفائح (ج. صفيحة) معدنية
Absolute zero	Zéro absolu	صفر مطلـق
Sol	Sol	صل
Valve	Soupape	صمام
Exhaust valve	Soupape d’échappement	صمام الانفلات أو صمام العادم
Mixing tap or mixing valve	Vanne de mélange ou vanne mélangeuse	صمام الخلط أو المزج
Intake valve	Soupape d’admission	صمام السحب
Diffuser valve	Clapet diffuseur	صمام النشر
Relief valve	Vanne de détente	صمام تصريف
Level control valve	Vanne de contrôle du niveau	صمام مراقبة المستوى
Petrochemical industry	Industrie pétrochimique	صناعة بتروكيمياوية
Storage tank	Réservoir de stockage	صهاريج التخزين
Tank	Réservoir	صهريج
Theoritical trays	Plateaux théoriques	صواني (ج. صينية) نظرية
Bubble-cap trays	Plateaux à calottes ou à cloches	صواني ذات طواقي فقاعية
Valve trays	Plateaux à clapets	صواني صمامية أي ذات الصمامات
Uniflux trays	Plateaux Uniflux	صواني صمامية أي ذات الصمامات
Down comerless trays	Plateaux sans déversoir	صواني غير مزودة بمواسير التصريف
Sieve trays	Plateaux à tamis	صواني مثقبة أو منخلية
Down comer trays	plateaux à déversoir	صواني مزودة بمواسير التصريف
Jet trays	Plateaux à jet	صواني نافورية
Soda	Soude	صودا
Caustic soda, sodium hydroxide	Soude caustique, hydroxyde de sodium	صودا كاوية، هيدروكسيد الصوديوم
Sodium	Sodium	صوديوم (Na)
Formula	Formule	صيغة:
General formula	Générale	عامة
Developed formula	Développée	منشورة
Real ou fonctional plate	Plateau fonctionnel ou reel	صينية عملية أوحقيقية
Theoretical plate	Plateau théorique	صينية نظرية

ض

Ajustement carburetion	Réglage de la carburation	ضبط الكربنة
Noise	Bruit	ضجيج
Damage	Dégât, détérioration	ضرر
Pressure	Pression	ضغط
Partial vapor pressure	Tension de vapeur partielle	ضغط البخار الجزئي
True vapor pressure	Tension de vapeur vraie	ضغط البخار الحقيقي
Total vapor pressure	Tension de vapeur totale	ضغط البخار الكلي
Saturated vapor pressure	Tension de vapeur saturante	ضغط البخار المشبع
Vapor pressure "Reid"	Tension de vapeur "Reid"	ضغط البخار بطريقة "ريد"
Differential pressure	Pression différentielle	ضغط تفاضلي أو ضغط فرقي
Constante pressure	Pression constante	ضغط ثابت
Partial pressure	Pression partielle	ضغط جزئي
Atmospheric pressure	Pression atmosphérique	ضغط جوي
Critical pressure	Pression critique	ضغط حرج
True critical pressure	Pression critique vraie	ضغط حرج حقيقي
Pseudo-critical pressure	Pression-pseudo critique	ضغط حرج كاذب
Reduced pressure	Pression réduite	ضغط مختزل
Absolute pressure	Pression absolue	ضغط مطلق

ط

Aircraft	Avion	طائرة
Renewable energies	Energies renouvelables	طاقات متجددة
Energy	Energie	طاقة
Nuclear energy	Energie nucléaire	طاقة نووية
Wind Energy	Energie éolienne	طاقة الرياح
Reffinery capacity	Capacité de raffinage	طاقة تكريرية
Refinery capacity	Capacité de raffinage	طاقة تكريرية
Global refinery capacity	Capacité globale de raffinage	طاقة تكريرية إجمالية
Thermal energy	Energie thermique	طاقة حرارية
Geothermal energy	Energie géothermique	طاقة حرارية جوفية
Solar energy	Energie solaire	طاقة شمسية
Latent or potential energy	Energie latente ou potentielle	طاقة كامنة
Hydropower	Energie hydraulique	طاقة مائية

Preferred energy	Energie préférée	طاقة مفضلة
Clean energy	Energie propre	طاقة نظيفة
Layer, stratum	Couche	طبقة
Chemical nature	Nature chimique	طبيعة كيميائية
Naturally	Naturellement	طبيعيا
Ejection	Expulsion	طرد
Centrifugal separation	Séparation par centrifugation	طرد مركزي
Graphical -analytical methods	Methodes grapho-analytiques	طرق تخطيطية تحليلية
Electrical methods	Méthodes électriques	طرق كهربائية
Chemical methods	Méthodes chimiques	طرق كيماوية
Mechanical methods	Méthodes mécaniques	طرق ميكانيكية
Methods of evaluation and testing	Méthodes d'évaluation et d'essai	طرق(ج. طريقة) تقويم واختبار
Capillary tube	Tube capillaire	طريقة الأنبوب الشعري
Trial and error method	Methode d'approximations successives	طريقة التجربة والخطأ
Ring and Ball method	Méthode bille et anneau	طريقة الحلقة والكرة
Electronique density	Densité electronique	طريقة الكثافة الإلكترونية
Hydrometer	Hydromètre	طريقة المكثاف
.Obryadtchikov, Smidovicht method	Méthode de.Obryadtchikov, Smidovicht	طريقة أوبرياتشكوف – سميدوفيتش
Bender Method	Methode Bender	طريقة بندر
Piroomov & Beiswenger method	Methode de Piroomov & Beiswenger	طريقة بيروموف و بيسونغر
Dean-Stark method	Méthode de Dean-Stark	طريقة دين ستارك
Specific gravity bottel or Picnometer	Picnomètre	طريقة قنينة الكثافة
Merox Method (Mercaptan Oxidation)	Méthode Merox	طريقة ميروكس
W.L. Nelson, R.J. Harvey method	Méthode de W.L. Nelson, R.J. Harvey	طريقة نلسون وهارفي
Road test	Esai sur route	طريق الطريق
Motor octane number (MON)	Indice d'octane moteur	طريقة المحرك أو الرقم الأكتاني الحركي
Research Octane Number (RON)	Indice d'octane recherche	طريقة البحث أو الرقم الأكتاني المخبري
Tonne, ton	Tonne	طن
Caps	Calottes, cloches	طواقي (ج طاقية)
Vapor phase	Phase vapeur	طور بخاري
Liquid phase	Phase liquide	طور سائل
Gas phase	Phase gazeuse	طور غازي
Dispersed phase	Phase dispersée	طور مبعثر (بفتح الثـاء)

Continuous phase	Phase continue	طور مبعثر (بكسر الثـاء)
Length	Longueur	طول
Activated clay	Terre activée	طين منشطة

ظ

Joule-Thomson effect	Effet de Joule- Thomson	ظاهرة جول – تومسون
Operative conditions	Conditions opératoires	ظروف التشغيل
Atmospheric conditions	Conditions atmosphériques	ظروف جوية
Geological and chemical conditions	Conditions géologiques et chimiques	ظروف جيولوجية وكيميائية
Dynamic conditions	Conditions dynamiques	ظروف ديناميكية أي حراكية
Normal conditions	Conditions normales	ظروف عادية
Standard conditions	Conditions normalisées	ظروف قياسية أو معيارية
Tangent	Tangent	ظل الزاوية، مماس
Natural phenomenon	Phénomène naturel	ظواهر (ج. ظاهرة) فيزيائية

ع

Intercontinental	Intercontinental	عابر للقارات
Heat insulator	Calorifuge, Isolement thermique	عازل حراري
Gas separators	Séparateurs de gaz	عازلات أو فواصل الغـاز
Suspended in gas	en suspension dans le gaz	عالقة في الغاز
Gelling agent	Agent gélifiant	عامل إجماد أو مساعد تجلتن
Emulsifying agent	Agent émulsionnant, émulsifiant	عامل استحلاب أو مستحلب (بكسر اللام)
Characterization factor	Facteur de caractérisation	عامل التخصيص أو التمييز
Fluxing agent	Fondant	عامل الصهر، الصَهور
Protection agent	Agent de protection	عامل الوقاية
Molecule number	Nombre de molécules	عدد الجزيئات
Cetane number	Nombre de cétane	عدد السيتان
Plate number	Nombre de plateaux	عدد الصواني
Effective plates number	Nombre de plateaux réels	عدد الصواني الحقيقية
Theoretical plates number	nombre de plateaux théoriques	عدد الصواني النظرية
Mole number	Nombre de moles	عدد المولات
Octane number	Nombre ou indice d’octane	عدد أو رقم أوكتاني
Aromatics-aromatic products	Aromatiques-produits aromatiques	عطريات أو مواد أروماتية
Mechanical damage	Détérioration mécanique	عطل أوضرر ميكانيكي
Needle of manometer	Aiguille de manomètre	عقرب المانوميتر

Reversible	Réversible	عكسي
Correlation	Corrélation	علاقات متبادلة أو ترابط
Correlation	Corrélation	علاقة ترابطية
Reciprocal relation	Relation réciproque	علاقة عكسية
Molecular rearrangement processes	Procédés de réarrangement moléculaire	عمليات إعادة تشكيل الجزيئات الهيدروكربونية
Production operations	Opérations de production	عمليات الإنتاج
Sweetening processes	Procédés d'adoucissement	عمليات التحلية
Conversion processes	Procédés de conversion	عمليات التحويل
Secondary conversion processes	Procédés de conversion secondaire	عمليات التحويل الثانوية
Chemical conversion processes	Procédés de conversion chimique	عمليات التحويل الكيميائي
Chemical treatment processes	Procédés de traitement chimique	عمليات التحويل الكيميائي
Tankage	Opérations de stockage	عمليات التخزين
Drilling operations	Opérations de forage	عمليات التنقيب
Epuration processes	Procédés d'épuration	عمليات التنقية
Physical separation processes	Procédés de séparation physique	عمليات الفصل الفيزيائي
Finishing treatment processes	Procédés de traitement de finition	عمليات المعالجة النهائية (التكميلية)
Improvement properties processes	Procédés d'amélioration de propriétés	عمليات تحسين الخصائص
Environment protection processes	Procédés pour la protection de l'environnement	عمليات خاصة بحماية البيئة
Operations:	Opérations	عمليات: (ج.عملية)
Desalting process	Procédé de dessalage	عملية إزالة الأملاح
Dehydratation process	Opération de déshydratation	عملية إزالة الماء
Contrôle operation	Opération de contrôle	عملية التحكم
Atomisation operating	Opération d’atomisation	عملية التذرية
Lubrication operating	Opération de lubrification	عملية التزييت
Degassing operation	Opération de dégazage	عملية عزل الغازات
Opération, method, process	Opération, méthode, procédé	عملية، طريقة، إجراء
Packed column or tower	Colonne ou tour à garnissage	عمود أو برج محشو
Element sulphur	Element de soufre	عنصر الكبريت
Free element	Elément libre	عنصر حر
Baffles	Chicanes	عوارض (ج.عارضة) أو حواجز
Float	Flotteur	عوامة

غ

Combustion gas; blue gas	Gaz de combustion	غازات الاحتراق أو غاز المداخن
Fuel gas	Gaz combustible	غاز الوقود
Light vacuum gas-oil	Gas-oil sous vide léger	غاز أويل فراغي الخفيف
Vacuum gas-oil	Gas-oil sous vide	غاز أويل فراغي أو زيت الغاز الفراغي
Real gas	gaz réel	غاز حقيقي/ غازات حقيقية
Liquefied natural gas (LNG)	Gaz naturel liquéfié	غاز طبيعي مسال
Gas	Gaz	غاز:
Exhaust gas	Gaz d'échappement	العادم
Perfect gas (ideal)	Gaz parfait (idéal)	مثالي
Synthesis gas	Gaz de synthèse	اصطناعي
Naturel gas	gaz naturel	طبيعي
Free gas	Gaz libre	طليق
Non ideal gas	Gaz non idéal	غير مثالي
Dissolved gas	Gaz dissous	مذاب
Liquefied petroleum gases (LPG)	Gaz de pétrole liquéfiés	غازات البترول المسيلة
Cracked gases	Gaz de craquage	غازات التكسير
Refinery gases	Gaz de raffineries	غازات المصافي
liquefied refinery gases (LRG)	Gaz de raffinerie liquéfiés (GRL)	غازات المصافي المسيلة
Industrial gases	Gaz industriels	غازات صناعية
Natural gases	Gaz naturels	غازات طبيعية
Unsaturatedes gases	Gaz non saturés	غازات غير مشبعة
Noncondensable gases	Gas incondensables	غازات غير مكثفة
Condensable gases	Gaz condensables	غازات قابلة للتكاثفِ
Saturated gases	Gaz saturés	غازات مشبعة
Associated gases; Casinghead gases (USA)	Gaz associés au pétrole	غازات مصاحبة للبترول
Heavy vacuum gas-oil	Gas-oil sous vide lourd, distillat sous vide lourd	غازأويل الفراغي الثقيل أو قطارة فراغية ثقيلة
Medium vacuum gas-oil	Gas-oil sous vide moyen, distillat sous vide moyen	غازأويل الفراغي الوسطي أو قطارة فراغية وسطية
Motor Spirit or motor gazoline	Essence pour moteurs	غازولين أو (بنزين) محركات السيارات
Molecular sieves	Tamis moléculaires	غرابيل (ج.غربال) جزيئية
Water wash	Lavage avec de l'eau	غسل بالماء
Membrane of manometer	Membrane du manomètre	غشاء المانوميتر

Boiler	Chaudière	غلايات (ج.غلاية)
Boiling	Ebullition	غليان
Heteregeneous	Hétérogène	غير متجانس التركيب
Gas chromatography	Chromatographie en phase gazeuse	كروماتوغرافيا غازية

ف

Gap	Gap	فجوة تقطيرية
Induction period	Période d'induction	فترة التخلق الصمغي
Coal	Coke coal	فحم حجري
Mattress metal	Matelas métallique	فرش معدني
Hypothesis (pl. hypotheses)	Hypothèse	فرضية
Avogadro hypothesis	Hypothèse d'Avogadro	فرضية أفوقادرو
Overheating	Surchauffe	فرط الإحماء
Overflash	Overflash	**فرط التبخير**
Detonation,	Détonation	فرقعة
Transient knock	Détonation transitoire	فرقعة عابرة أو مؤقتة
Pipe still furnace, tube still furnace	Four tubulaire	فرن أنبوبي
Topping furnace	Four de distillation atmosphérique	فرن تقطير جوي
Vaccum furnace distillation	Four de distillation sous vide	فرن تقطير فراغي
Depropanation, depropanization	Séparation du propane	فصل البروبان
Gas space	Espace gazeux	فضاء غازي
Bubble	Bulle	فقاعة
Steam bubbles	Bulles de vapeur	فقاقيع (ج. فقاعة) البخار
Loss of pressure	Perte de charge	فقد الضغط
Heat loss	Perte de chaleur	فقد حراري
Vanadium	Vanadium	فناديوم Va
Phenantrene	Phenantrène	فيننترين
Phénol	Phénol	فينول
Phenyl	Phènyl	فينيل
Furane	Furane	فيوران
Phenyl mercaptan	Phenyl mercaptan	مركبتان

ق

Booster ejector	Ejecteur booster	قاذف الضغط المعزز
Steam ejector	Ejecteur à vapeur	قاذف بخاري
Additivity rule	Règle d'additivité	قاعدة الجمع

Low of corresponding states	Loi des états correspondants	قاعدة الحالات المتناظرة
Law	Loi	قانون
Dalton's law	loi de Dalton	قانون دالتون
Raoult's law	Loi de Raoult	قانون راؤولت
Stokes' Law	Loi de Stokes	قانون ستكوس
Cocote-minute	Cocote-minute	قدر مضغوط
Brick	Brique	قرميده
Light distillats	Distillat légers	قطارات (ج.قطارة) خفيفة أو مستقطرات
Heavy distillats	Distillat lourds	قطارات ثقيلة
Medium distillats	Distillat moyens	قطارات متوسطة
Distillat	Distillat	قطارة
Petroleum fractions	Fractions pétrolières	قطفات نفطية
Scarcity of investment	Rareté des investissements	قلة الاستثمارات
Head	Culasse	قلنسوة المحرك
Picnometer	Picnomètre	قنينة
Single physical laws	Lois physiques simples	قوانين فيزيائية بسيطة
Force	Force	قوة
Force of attraction	Force d'attraction	قوة التجاذب
Brake horse power (BHP)	Puissance au frein (en chevaux)	قوة حصانية مكبحية
Centrifugal force	Force centrifuge	قوة طاردة مركزية
Forces of attraction	Forces d’attraction	قوى الجذب
Standards	Normes	قياسات (ج. قياس)
Market value	Valeur marchande	قيمة تجارية
Calorific value	Pouvoir calorifique	قيمة حرارية
Net calorific value, net heating value	Pouvoir calorifique inférieur	قيمة حرارية دنيا أو صافية
High calorific value	Grande valeur calorifique	قيمة حرارية عالية
Gross Calorific Value	Pouvoir calorifique supérieur	قيمة حرارية عليا أو إجمالية

ك

Demulsifier	Désémulsifiant	كاسر أو مفكك المستحلب
Calcium	Calcium	كالسيوم Ca
Aluminum sulphate	Sulfate d'alumunium	كبريتات (سلفات) الألومنيوم
Iron sulphate	Sulfate de fer	كبريتات (سلفات) الحديد
Lead sulphate	Sulfate de plomb	كبريتات (سلفات) الرصاص
Zinc sulphate	Sulfate de zinc	كبريتات (سلفات) الزنك

Barium sulfate or sulphate	Sulfate de baryum	كبريتات أو سلفات الباريوم
Hydrogen sulphide H2S	Hydrogène sulfuré	كبريتيد (كبريتور) الهيدروجين H_2S
Iron sulphide	Sulfure de fer	كبريتيد الحديد FeS
Sulphide	Sulfure	كبريتيد أو كبريتور
Cyclic-sulphides	Sulfures cycliques	كبريتيدات حلقية
Masse	Masse	كتلة
Density	Masse volumique	كتلة حجمية
Real gas density	Densité des gaz reels	كثافة الغازات الحقيقية
API degree	Degré API	كثافة قياسية للمعهد الأمريكي للبترول
Standard density	Densité standard	كثافة معيارية
Relative density	Densité relative	كثافة نسبية
Specific gravity	Densité	كثافة نوعية أو الوزن النوعي
Density or specific gravity	Densité	كثافة:
Intermediate gravity crude	Huile de densité intermédiaire	زيت متوسط الكثافة
High gravity crude	Huile de densité supérieure	زيت مرتفع الكثافة
Low gravity crude	Huile de densité faible	زيت منخفض الكثافة
Alcohol	Alcool	كحول
Carbazole	Carbazole	كربازول
Carbazol or dibenzopyrrole	Carbazol ou dibenzopyrrole	كربازول أو بنزوبايرول الثنائي
Carbenes	Carbènes	كربينات
Carboxyl	Carboxyle	كربوكسيلي
Carbon residue	Carbone résiduel	كربون متبقي أو متخلف
Ramsbottom carbon Residue	Résidu de carbone Ramsbottom	كربون متبقي بطريقة رامسبوتم
Conradson carbon résidu	Résidu de Carbone Conradson	كربون متبقي بطريقة كونرادسون
Activated carbon	Charbon activé	كربون منشط
Molal fraction	Fraction molaire	كسر مولي أوكسر جزيئي
Efficiency	Efficacité ou rendement	كفاية
Plate efficiency	Efficacité ou rendement du plateau	كفاية الصينية
Ammonium chloride	Chlorure d'ammonium	كلوريد الأمونيوم
Iron chloride	Chlorure de fer	كلوريد الحديد $FeCl_2$
Sodium chloride	Chlorure de sodium	كلوريد الصوديوم NaCl
Calcium chloride	Chlorure de calcium	كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$
Magnesium chloride	Chlorure de magnésium	كلوريد المغنسيوم $MgCl_2$
Cupric Chloride	Chlorure de cuivre, (cuivrique)	كلوريد النحاس (نحاس ثنائي التكافؤ)
Coppery Chloride	Chlorure Cuivreux	كلوريد النحاسي (نحاس أحادي التكافؤ)

Quantity	Quantité	كمية
Static electricity	Electricité statique	كهربائية ساكنة أو الإستاتئية
Cobalt	Cobalt	كوبلت (Co)
Copolymer ethylene oxide	Copolymère oxyde d'éthylène	كوبوليمير أوكسيد الإيتيلين
Copolymer porpylene oxide	Copolymère oxyde de propylène	كوبوليمير أوكسيد البروبيلين
Metallurgical coke	Coke métallurgique	كوك التعدين
Electrode coke	Coke électrode	كوك إلكترود
Combustible coke	Coke combustible	كوك وقود
Kerosene	Kérosène	كيروسين
Lamp oil	Pétrole lampant	كيروسين الإنارة
Kg-mole (kilogram-molecule)	Kg-mole (kilogramme molécule)	كيلوغرام مول
Quinoline	Quinoleine	كينونيل

ل

Irreversible	Irréversible	لا عكوس
Suffix	Suffixe	لاحقة الاسم (آن)
Viscosity	Viscosité	لزوجة:
Absolute viscosity	Viscosité absolue	مطلقة
Relative viscosity	Viscosité relative	نسبية
Dynamic viscosity	Viscosité dynamique	دينامكية
Kinematic viscosity	Viscosité cinématique	كينماتية
Feed, feeding	Alimentation	لقيم أو تغذية
List	Liste	لوائح (ج.لائحة)
Colour; color	Couleur	لون

م

Cooling water	Eau de refroidissement	ماء التبريد
Wash water	Eau de lavage	ماء الغسيل
Free water	Eau libre	ماء حر
Water in oil emulsion	Eau sous forme d'émulsion,	ماء على شكل مستحلب
Liquid distillated water	Eau distillée liquide	ماء مقطر سائل
Real fluid	Fluide réel	مائع حقيقي غاز أوسائل
Product	Produit	مادة
Toxic substance	Substance toxique	مادة سامة
Transparent substance	Substance transparente	مادة شفافة
Odorless substance	Substance inodore	مادة عديم الرائحة

Uncolored substance	Substance incolore	مادة عديمة اللون
Down spot	Goulotte de déversement	مأسورة التصريف
Downcomer	Déversoir	مأسورة نازلة
Maxwell	Maxwell	ماكسويل
Corrosion inhibitor	inhibiteur de corrosion	مانع التآكل
Heat exchangeur	Echangeur de chaleur	مبادلات (ج. مبادل) حرارية
Rheology	Rhéologie	مبحث الانسياب : المرونة واللزوجة واللدانة
Evaporator	Evaporateur	مبخرات (ج.مبخر)
Principle of heat	Principe de chaleur	مبدأ الحرارة
Refrigerant, cooler	Réfrigérant	مبردات (ج.مبرد)
Insecticides	Insecticides	مبيدات الحشرات
overflash	Excès de vapeur	متبخر زائد أو فرط التبخير
Vacuum residue	Résidu sous vide	متبقي أو متخلف فراغي
Homogeneous	Homogène	متجانس التركيب
Meter-kilogram-hour (M.K.H)	Mètre-kilogramme-heure (M.K.H)	متر-كيلوغرام- ساعة (م.ك.س)
Polysulphide	Polysulfure	متعدد الكبريتيد
Medium density	Densité moyenne	متوسط الكثافة
Temperature Mean Average	Température moyenne pondérée	متوسط معدل نقطة الغليان
Mean average	Moyenne pondérale	متوسط معدلات
Emulsion stabilizer	Stabilisateur d'émulsion	مثبت المستحلب (بفتح اللام)
2- methyl pyridine	2- méthyle pyridine	مثيل بيريدين-2
Alternating electric current field	Champ du courant électrique alternatif	مجال التيار الكهربائي المتردد
Alternating current field	Champ électrique alternatif	مجال كهربائي متردد
Splitter	Colonne de séparation	مجزئ أو برج للتجزئة
Integrated industrial assemblies	Ensembles industriels intégrés	مجمعات صناعية متكاملة
Salt content	Teneur en sels	محتوى الأملاح
Paraffin content	Teneur en paraffines	محتوى البرافين
Medium paraffin content	Teneur moyenne en paraffines	محتوى البرافين متوسط
High paraffin content	Teneur haute en paraffines	محتوى البرافين مرتفع
Low paraffin content	Teneur basse en paraffines	محتوى البرافين منخفض
Sediments content	Teneur en sédiments	محتوى الترسبات
Ash content	Teneur en cendres	محتوى الرماد
Gums content	Teneur en gommes	محتوى الصمغ
Sulphur content	Teneur en soufre	محتوى الكبريت
Total content of sulphur	Teneur totale en soufre	محتوى الكبريت الكلي

High sulphur content	Teneur haute en soufre	محتوى الكبريت عال
Medium sulphur content	Teneur moyenne en soufre	محتوى الكبريت متوسط
Low sulphur content	Teneur basse en soufre	محتوى الكبريت منخفض
Water content	Teneur en eau	محتوى الماء
Water and sediments content	Teneur en eau et sédiments	محتوى الماء والترسبات
	Teneur en produits distillés	محتوى من المنتجات المقطرة
	Teneur en huiles de base	محتوى من زيوت التزييت الأساس
Thermometer	Thermomètre	محرار
Diesel engine	Moteur Diesel	محرك الديزل
Explosion engine	Moteur à explosion	محرك انفجاري
Petrol engine, gasoline engine	Moteur à essence	محرك بنـزين
Turbo-jet engine	Turboréacteur	محرك توربيني نفاث (للطائرات)
Thermal engine or heat engine	Moteur thermique	محرك حراري
Internal combustion engine	Moteur à combustion interne	محرك ذات احتراق داخلي
Piston engine	Moteur à piston	محرك ذو مكبس
C.F.R.engine (Coordinating fuel research)	Moteur C.F.R (Comité de recherche sur les carburants)	محرك (لجنة الأبحاث للوقود) محرك معياري
Standard engine	Moteur standard	محرك قياسي
Turbo-prop engine	Turbo propulseur	محرك مروحي توربيني
Degassing stations	Stations de dégazage	محطات (ج.محطة) عزل الغاز
Discharge water stations	Stations d'évacuation des eaux	محطات لتفريغ المياه
Caustic soda solution	Solution de soude caustique	محلول الصودا الكاوية
Sodium hydroxide solution NaOH	Solution hydroxyde de sodium NaOH	محلول القلوي الكاو أي هيدروكسيد الصوديوم
Ideal solution	Solution idéale	محلول مثالي
Axis of abscissas	Axe des abscisses	محور أفقي أو محور السنيات
Axis of ordinates	Axe des ordonnées	محور عمودي أو محور الصادات
Catalytic Oxidation Converters		محولات الأكسدة المحفزة
Abel closed tester	Appaeil Abel	مخبار آبل
Pensky- Martens closed teste	Appareil de Pensky Martens à creuset fermé	مخبار بنسكي- مارتنز
Cleveland open cup tester	Appareil Cleveland à creuset ouvert	مخبار كليفلاند
Control Laboratory	Laboratoire de contrôle	مختبرات (ج. مختبر) المراقبة
Diagram, chart	Diagramme, abaque	مخطط بياني
Equilibrium diagram	Diagramme d'équilibre	مخطط بياني إتزاني
Scheibel & Jenny diagram	Diagramme de Scheibel & Jenny	مخطط شيبل و جاني

Cox chart	Diagramme de Cox	مخطط كوكس
Moline Gourvish diagrame	Diagramme de Moline et Gourvitch	مخطط مولين قورفيتش
Diluent	Diluant	مخفف الدهان
Two component mixture	Mélange binaire	مخلوط (خليط، مزيج) ثنائي التركيب
Complex mixture	Mélange complexe	مخلوط معقد التركيب
Fugacity	Fugacité	مدلول التطاير
Solvent	Solvant	مذيبات (ج.مذيب)
Utility	Utilité	مرافق (ج. مرفق)
Transport facilities	Moyens de transport	مرافق نقل
Yield	Rendement	مردود
Overall efficiency	Rendement global	مردود أو كفاية إجمالية
Real cycle efficiency	Rendement du cycle réel	مردود أو كفاية الدورة الحقيقية للمحرك
Theoretical thermodynamic yield	Rendement théorique thermodynamique	مردود أو كفاية ثرموديناميكية نظرية
Mechanical efficiency	Rendement mécanique	مردود أو كفاية ميكانيكية
oxygen compounds	Composés oxygénés	مركبات أوكسجينية
Organic compounds	Composés organiques	مركبات عضوية
Organic heterogenious compounds	composes organiques hétérogène	مركبات عضوية غير متجانسة
Organo metallic Compounds	Composés organométalliques	مركبات عضوية فلزية
Colloidal components	Composés colloïdaux	مركبات غروية
sulphur compounds	Composés sulfurés	مركبات كبريتية
Nitrogenous compounds	Composés azotés	مركبات نيتروجينية
Mercaptan	Mercaptan, sulphur alcool, thio alcool	مركبتان أو كحول كبريتي
Rich mixture	Mélange riche	مزج الوقود بالهواء
Mixture	Mélange	مزج أو مخلوط
Thermocouple	Thermocouple	مزدوجة حرارية
Tray down-spout	Déversoir	مزراب عمودي
De-ethanizer	Dééthaniseur	مزيل الإيتان
Deisopentanizer	déisopentaniseur	مزيل الإيزوبنتان
Depropanizer	Dépropaniseur	مزيل البروبان
Debutanizer	Débutaniseur	مزيل البيوتان
Area	Surface	مساحة
Emulsion	Emulsion	مستحلب
Water in oil emulsion	Emulsion eau dans huile	مستحلب الماء في البترول
Stable emulsion	Emulsion stable	مستحلب ثابت

Petroleum or oil emulsions	Emulsions de pétrole ou d'huile	مستحلبات بترولية أو زيتية
Hydrophobic emulsion	Emulsion hydrophobe	مستحلبات هيدروفوبية
Hydrophilic emulsion	Emulsion hydrophile	مستحلبات هيدروفيلية
Regenerator	Régénérateur	مسترجع
Distillate	Distillat	مستقطر، قطارة
Level control	Contrôle de niveau	مسيطر مستوى السوئل
Fossil resources	Ressources fossiles	مصادر أحفرية
Alternating power supplys	Sources d'énergie alternative	مصادر الطاقة البديلة
Simple Refineries	Raffineries simples	مصافي التكرير البسيطة
White Product Refineries	Raffineries des produits blancs	مصافي المنتجات البيضاء
Petrochemicals refineries	Raffineries pétrochimiques	مصافي بتروكيميائية
Lubricant Oil Refineries	Raffineries des huiles lubrifiantes	مصافي زيوت التزييت
Fuel Oil Refineries	Raffineries des fuels	مصافي زيوت الوقود
Refinery	Raffinerie	مصفاة أو معمل التكرير
Proportioning pump	Pompe doseuse	مضخة تنسيب
On test	Conforme aux spécifications	مطابقة للمواصفات
Ductile or malleable	Ductile ou malléable	مطيل (التطريق) أي قابل للسحب
Ideal gas equation	Equation des gaz idéals	معادلة الغازات المثالية
Linear Equation	Equation linéaire	معادلة خطية
Van der Wals equation	Equation de Van der Wals	معادلة فان درفالز
Kay equation	Equation de Kay	معادلة كاي
Kaigue equation	Equation de Kraigue	معادلة كريك
Clapyeron equation	Equation de Clapeyron	معادلة كلابيرون
Mendeleiv equation	Equation de Mendeleïev	معادلة مندلييف
Acid gas treating	Traitement des gas acides	معالجة الغازات الحامضية
Hydrotreating	Hydrotraitement	معالجة بالهدرجة الوساطية
Chemical treating	Traitement chimique	معالجة بوسائل كيميائية
Thermal coefficient	Coefficient thermique	معامل حراري
Coefficient of friction	Coefficient de frottement	معامل الاحتكاك
Coefficient of heat transfer, heat transfer coefficient	coefficient du transfert de chaleur	معامل الانتقال الحراري
Compressibility factor	Facteur de compressibilité	معامل الانضغاطية
Index of refraction	Indice de réfraction	معامل الانكسار
Constante d'étalonnage tube	Calibration constante tube	معامل المعايرة للأنبوب
Proportional coefficient	Coefficient de proportionnalité	معامل نسبي

Criteria (criterion)	Critères	معايير (معيار)
Vaporization ratio	Taux de vaporisation	معدل التبخر
Molal average boiling point	Température moléculaire moyenne	معدل جزيئي نقطة الغليان
Volume average boiling point	Température volumétrique moyenne	معدل حجمي نقطة الغليان
Average boiling point	Température moyenne d'ébullition	معدل درجة الغليان
Weight average boiling point	Température pondérale moyenne	معدل وزني نقطة الغليان
Data (pl.of datum)	Données (pl.de donnée)	معطيات
Experimental data	Données expérimentales	معطيات تجريبية
Reboiler	Rebouilleur	معيد الغليان أو مرجل إعادة الغليان أوالتبخير
Aircraft engine	Réacteur d'avion	مفاعل الطائرة
Co-reagents	Co réactifs	مفاعلات كيميائية إسهاميه
Demulsifier	Désémulsifiant	مفكك المستحلب
Resistance	Résistance	مقاومة
Corrosion resistance	Résistance à la corrosion	مقاومة التآكل
Scale	mesure	مقاييس (ج.مقياس)
Distillate rich in early elements (light)	Distillat riche en premiers éléments (légers)	مقطر أكثر إغناءا بالعناصر الأولى (الخفيفة)
Piston	Piston	مكبس
National Bureau of Standards	Bureau National de Standardisation	مكتب الوطني الأمريكي للمقاييس (ال)
Barometric condenseur	Condenseur barométrique	مكثف بارومتري
Water cooler	Réfrigérant à eau	مكثف مائ
Condenser	Condenseur	مكثفات (ج. مكثف)
Carburator	Carburateur	مكربن أومفحم
Mechanization	Mécanisation	مكننة
physical and chemical componets	Composants physiques et chimiques	مكونات طبيعية وكيميائية
Maltenes	Maltènes	ملثين
Viscosimeter	Viscosimètre :	ملزاج:
Ostwald viscosimeter	Viscosimètre d'Ostwald	أستوالد
Engler viscosimeter	Viscosimètre Engler	إنغلر
Ubbelohde viscosimeter	Viscosimètre de Ubbelohde	أوبلوهد
Redwoo viscosimeter	Viscosimètre Redw	ريدوود
Canon-Fenske viscosimeter	Viscosimètre de Canon-Fenske	كانون– فانسك
Saybolt universal viscosimter	Viscosimètre Saybolt universel	سايبولت يونفرسال

Gradient	Gradient	ممال أو تدرج التوتر الكهربائي
Products	Produits	منتجات (ج. منتوج)
Final refineries	Produits finis	منتجات (ج. منتوج) نهائية
Petoleum products	Produits pétroliers	منتجات بترولية
White products	Produits blancs	منتجات بيضاء
Finished products	Produits finis	منتجات تامة الصنع
Trade products	Produits commerciaux	منتجات تجارية
By-products	Sous-produits	منتجات ثانوية
Heavy end tail	Produits lourds	منتجات ثقيلة
Products of gas	Produits gazeux	منتجات غازية
Clear products	Produits clairs	منتجات فاتحة
Products for energy	Produits à des fins énergétiques	منتجات لأغراض طاقوية
Products for non-energy	Produits à des fins non énergétiques	منتجات لأغراض غير طاقوية
Condensates	Produits de condensation	منتجات متكثفة
Intermediate products	Produits intermédiaires	منتجات وسطية
Isobar curve	Courbe d'isobare	منحنى الإيزوبار
Simple progressive distillation curve	Courbe de vaporisation progressive simple	منحنى التبخر التدريجي
Various pressions flash curve	Courbe de flash à différentes pressions	منحنى التبخير الفجائي عند ضغوط مختلفة
Correction curve	Courbe de correction	منحنى التصحيح
Distillation curve	Courbe de distillation	منحنى التقطير
Flash curve	Courbe de flash	منحنى التقطير الفجائي أو الومضي
Residue flash curve	Courbe de flash du résidu	منحنى التقطير الفجائي أو الومضي للمتبقي
ASTM curve	Courbe de distillation ASTM	منحنى التقطير القياسي
Ebullition curve	Courbe d’ébullition	منحنى الغليان
Bubble point curve	Courbe de bulle	منحنى الفقاقيع
Dew point curve	Courbe de rosée	منحنى الندى
Distillation curve	Courbe de distillation	منحنى تقطير
Vapour pressure curve	Courbe de tension de vapeur	منحنى ضغط البخار
True boiling point curve "TBPC"	Courbe des points d'ébullition vrais	منحنى نقاط الغليان الحقيقية
Storage installations	Installations de stockage	منشاءات تخزين
Giant (gigantic) plants	Installations géantes	منشآت عملاقة
Fixed plants	Installations fixes	منشآت مثبتـة
Exhausting section	Zone d'épuisement	منطقة الإنضاب أوالنزع أو التعرية
Flash vaporisation zone	Zone de vaporisation instantanée	منطقة التبخر الفجائي

Feed zone	Zone d'alimentation	منطقة التغذية أو اللقيم
Expansion zone	Zone d'expansion	منطقة التمدد
Flash zone	Zone de flash,	منطقة الوميض
Rectification zone	Zone de rectification, concentration	منطقة تكرير المقطر أو التركيز
International Organisation for Standardisation ISO	Organisation Internationale de Normalisation OIN	منظمة العالمية لتوحيد المقاييس (ال)
Cooling system	Système de refroidissement	منظومة التبريد
Vacuum system	Système de vide	منظومة الفراغ
Temprrature system	Système de température	منظومة درجة الحرارة
Nozzle	Gicleur	منفث أو فواهة
Raw material	Matière première	مواد أولية
Protein products	Produits protéiques	مواد بروتينية
Plastic products	Produits plastiques	مواد بلاستيكية أو لدائن
Cleaning products (detergents)	Détergents	مواد تنظيفية
Resinous substances	Matières résineuses	مواد راتينجية
Non condensable products, non condensables	Produits non condensables, incondensables	مواد غير قابلة للتكثيف
Rubber Products	Produits caoutchouc	مواد مطاطية
Specifications	Spécifications	مواصفات
Administrative specifications	Spécifications administratives	مواصفات إدارية
Trade specifications	Spécifications commerciales	مواصفات تجارية
Custom specifications	Spécifications douanières	مواصفات جمركية
Internal specifications for an oil company	Spécifications internes à un groupe pétrolier	مواصفات داخلية لمجموعة نفطيين
Internationational specifications	Spécifications internationales	مواصفات دولية
Intersyndicat specifications	Spécifications intersyndicales	مواصفات ما بين النقابات
Local specifications	Spécifications locales	مواصفات محلية
export and reception harbour	Port pour exportation et réception	موانى للتصدير والإستقبال
Base ressource	Ressource de base	مورد أساسي
Natural ressource	Ressource naturelle	مورد طبيعي
Distributer	Distributeur	موزع
Mole gram-molecule	Mole, molécule-gramme	مول- جزيء غرامي أي الوزن الجزيئي المعبر بالغرام
Molybdenum	Molybdène	موليبدان (Mo)
Metaxylene	Meta xylène	ميتا زيلين
Charte	Charte	ميثاق

Methane	Méthane	ميثان
Methanol	Méthanol	ميثانول
Methyl cyclopropane	Méthyle cyclopropane	ميثيل بروبان حلقي أو ميثيل سيكلوبروبان
Methyl Tertio Butyl Ether	Méthyle Tertio Butyle Ether	ميثيل تيريت بوثيل إيثير MTBE
Methyl mercaptan	Méthyle mercaptan	ميثيل مركبتان
Thermometer	Thermomètre	ميزان (مقياس) حرارة، محرار
Energy balance	Bilan énergétique	ميزان الطاقة

ن

Naphtalene	Naphtalène	نافتالين
Naphthene tetracyclique	Naphtène tétracyclique	نافثين رباعي الحلقات
Naphthenes	Naphtènes	نافثينات
Sulpho naphtenats		نافثينات كبريتية
Copper	Cuivre	نحاس (Cu)
Hydrodenitrification	Hydrodénitrification	نزع الأزوت (النيتروجين) بالهيدروجين
Hydrodeoxygenation	Hydrodéoxygenation	نزع الأكسجين بالهيدروجين
Hydrodesulfuration	Hydrodésulfuration	نزع الكبريت بالهيدروجين
Hydrodemetallization	Hydrodémétallisation	نزع المعادن بالهيدروجين
Salt ratio	Taux de salinité	نسبة الأملاح
Compression ratio	Taux de compression	نسبة الانضغاط
Volumetric compression ratio	Taux de compression volumétrique	نسبة الانضغاط الحجمي
Reflux ration	Taux de reflux	نسبة الرجع
Volumetric ratio	Rapport volumétrique	نسبة حجميه
Shear Rate	taux de cisaillement	نسبة القص
Percent (Percentage)	Pourcentage	نسبة مئوية
Partial percent	Pourcentage partiel	نسبة مؤوية جزيئية
Weight percent	Pourcentage pondéral	نسبة مؤوية وزنية
Boiling range	Intervalle de température	نطاق الغليان
System	Système	نظام أو منظومة
Naphtha	Naphta	نفتا
Heavy naphtha	Naphta lourd	نفثا ثقيلة
Crude oil, crude petroleum	Pétrole brut	نفط خام
Asphaltic-base crude	Pétrole à base asphaltique	نفط خام أسفلتي الأساس
Parafinic-base oil	Pétrole à base paraffinique	نفط خام برافيني الأساس
Reduced crude	Brut réduit	نفط خام مختزل
Topped crude	Brut étêté	نفط خام مقطوف

Naphtenic-base crude	Pétrole à base naphténique	نفط خام نافثيني الأساس
Imported petroleum	Pétrole importé	نفط مستورد
Cut points	Points de coupe	نقاط القطع
Inflammation Point	Point d'inflammation	نقطة الاشتعال أوالالتهاب
Pour point, flow point	Point d'écoulement	نقطة الانصباب أو نقطـة الانسكاب
Melting point	Point de fusion	نقطة الانصهار
Aniline Point	Point d'aniline	نقطة الأنيلين
Freezing point	Point de congélation	نقطة التجمد
Cloud point	Point de trouble	نقطة التغيم أو الضباب
Bubble point	Point de bulle	نقطة التـفقع
Cross point, point of intersection	Point d'intersection	نقطة التقاطع
Brittle point	Point de fragilité	نقطة التقصف
Softening Point	Point de ramollissement	نقطة التلين
Initial point	Point initial	نقطة الحرارة الإبتدائية
End Boiling Point (EBP)	Point d'ébullition final	نقطة الحرارة النهائية
Boiling point or boiling temperature	Point ou température d'ébullition	نقطة أو درجة الغليان
Drop point	Point de goutte	نقطة القطرة
Bottom - Dead – Centre (BDC)	Point Mort Bas (PMB)	نقطة الميتة السفلي (ال)
Top -Dead – Centre (TDC)	Point Mort Haut (PMH)	نقطة الميتة العليا (ال)
Dew point	Point de rosée	نقطة الندى أو نقطة التكاثف
Flash Point	Point d'éclair	نقطة الوميض
Initial Boiling Point (IBP)	Point d'ébullition initial	نقطة بداية أو بدء الغليان
Critical point	Point critique	نقطة حرجة
True boiling point "TBP"	Point réel ou vrai d'ébullition	نقطة غليان حقيقية
End point	Point final	نقطة نهاية أو انتهاء الغليان
Quality	Qualité	نوعية، جودة
Nikel	Nikel	نيكل (Ni)
Neopentane	Neopentane	نيوبنتان

هـ

Lower production	Baisse de production	هبوط في الإنتاج
Engine power decline	Baisse de la puissance du moteur	هبوط قدرة المحر
Heptene	Heptène	هبتين
Hydrogenation	Hydrogénation	هدرجة
Hydrogenation of Aromatics	Hydrogénation des aromatiques	هدرجة الهيدروكربونات الأروماتية

Chemical hydrogenation	Hydrogénation chimique	هدرجة كيميائية
Petrolatum	Petrolatum (paraffine amorphe)	هلام البترول (لا شكلي) الفازلين
Cyclohexane	Cyclohexane	هكسان حلقي أو سيكلوهكس
Normal hexane	Hexane normal	هكسان العادي
Hougen, Watson, Smith	Hougen, Watson, Smith	هوقن واتسن سميث
Sodium hypochlorite	Hypochlorite de sodium	هيبوكلوريت الصوديوم (NaClO)
Hydrogen	Hydrogène	هيدروجين
Hydroxyl	Hydroxyle	هيدروكسيل (OH)
Reference hydrocarbon	Hydrocarbure de référence	هيدروكربون مرجعي
Cyclic hydrocarbons	Hydrocarbures cycliques	هيدروكربونات حلقية
Saturated hydrocarbons	Hydrocarbures saturés	هيدروكربونات مشبعة
Polynucler Aromatiques Hydrocrbons (PAH)	Hydrocarbures Polyaromatiques Nucléaires	هيدروكربونات أروماتية متعددة النووي
Clean hydrocarbons	Hydrocarbures propres	هيدروكربونات نقية
Hydrocarbons fictitious	Hydrocarbures fictifs	هيدروكربونات صورية
Hexene	Hexène	هكسين

و

Reliability	Fiabilité	وثوقية
Stabilisation units	Unités de stabilisation du pétrole	وحدات تثبيت الخام
Units to battle with the fire	Unités de lutte contre l'incendie	وحدات مكافحة الحريق
Unit	Unité	وحدة
Desalting unit	Unité de dessalage	وحدة إزالة الأملاح
Regasification unit	Unité de regazéification	وحدة إعادة تحويل الغاز
Unit of liquefied natural gas	Unité de gaz naturel liquéfié	وحدة لتسبيل الغاز الطبيعي
Weight unit	Unité de poids	وحدة وزن
Logarithmical paper	Papier logarithmique	ورق بياني لوغاريتمي
Molecular weight	Poids moléculaire	وزن جزيئي
Average weigt	Poids moyen	وزن متوسط
Specific weight or gravity	Poids spécifique	وزن نوعي
Transport facilities	Opérations de transport	وسائل (ج.وسيلة) النقل
Dispersion medium	Milieu dispersant	وسط التشتيت
Catalyst	Catalyseur	وسيط مساعد أو حافز
Reflux drum	Ballon de reflux	وعاء الرجع
fossil fuel	Combustible fossile	وقود أحفوري
Aviation fuel	Carburant aviation	وقود الطائرات

Aviation turbine fuel	Carburant pour turbomachine d’aviation	وقود الطيران التوربيني
Jet fuel	Carburéacteur	وقود النفاثات
Combustible	Combustible	وقود أو مادة قابلة للاحتراق
Gaseous fuel	Gaz combustible	وقود غازي
Motor fuel	Carburant pour moteur	وقود محركات
Reference fuel	Carburant de référence	وقود معياري

ي

Manual	Manuel	يدوي

المجلس الأعلى للغة العربية

شارع فراكلين روزفيلت / ص.ب : 575 ، ديدوش مراد – الجزائر
الهاتف : 021.23.07.24/25 – الفاكس : 021.23.07.07
www.cslа.dz

2016
9789947821855