

محاضرات كيمياء النفط

2024-2025

م.م. رند علي نجم م. رفح جواد كاظم

مقدمة

ماهو (البترول) النفط (Petroleum)

النّفْطُ مادة طبيعية تستخرج من التكوينات الجيولوجية في جوف الأرض، والتي قد تتجمّع فيها عبر عملية تحوّل بطيئة للمواد العضوية دامت عصورا وحقبات طويلة نسبيا. يعرّف النفط كيميائيا أنّه مزيج معقّد من الهيدروكربونات؛ وهو يختلف في مظهره ولونه وتركيبه بشكل كبير حسب مكان استخراجه؛ ويعدّ من الخامات الطبيعية، وعندما يستخرج من تحت سطح الأرض يسمّى أيضاً نفط خام يخضع النفط الخام لاحقا إلى عملية تكرير للحصول على أنواع مختلفة من المنتجات النفطية؛ أي تجرى عليه تقنياً عملية تقطير بالتجزئة تمكّن من فصله إلى مجموعة من المزائج تتمايز فيما بينها بتدرّجات نقطة الغليان في برج التقطير؛ وتدعى تلك المجموعات عادة باسم قَطَفَات

عاده باستم قطعات البترول (Petroleum) أو زيت الصخر مصطلح لاتيني مكون من (petra) بمعنى صخر (rock) و (oleum) أو زيت الصخر مصطلح لاتيني مكون من (leim) بمعنى (زيت oil) ويطلق على البترول أحيانا "اسم (الذهب الأسود) ، وهو سائل ثقيل القوام (كثافته عالية أسود اللون يميل إلى البني أو الأخضر) ، والبترول سائل قابل للاشتعال لاحتوانه على كثير من المواد المشتعلة . يظهر أحيانا "على سطح الأرض في بعض المناطق على شكل برك نفطية ، حيث عرفه القدماء في صورته الخام ، واستخدموه في بعض الاستخدامات الحياتية كالإضاءة ، والبناء ، وطلاء السفن ، كما استخدم في علاج بعض الأمراض ، وفي تحنيط الموتى ، وفي بعض الصناعات البسيطة ، ويعتبر النفط مصدر مه م للطاقة ، ومصدر غن ي للعديد من المركبات والمنتجات الكيميائية ، كالمذيبات ، والأسمدة ، والمبيدات الحشرية ، والبلاستيك وغيرها .

التركيب (Composition)

يتألف البترول (النفط) من خليط مع قد من غازات وسوائل ومواد صلبة من الهيدروكربونات والمركبات العضوية الأخرى ،ويتفاوت تركيبه بشك $_{,,}$ ل كبير من نوع إلى أخر ،والمركبات العضوية كما هو معروف تتألف من الكربون ، والهيدروجين ، وعناصر أخرى كالأكسجين ، والنيتروجين ، والكبريت ، كما يحتوي النفط على آثار من بعض العناصر المعننية ، كالحديد والفاتاديوم والنيكل . ويش كل الميثان $_{,}$ CH ، والإيثان $_{,}$ والبروبان $_{,}$ $_{,}$ والبيوتان $_{,}$ والبيوتان $_{,}$ الميثان $_{,}$ كالية من الهيدروكربونات المك ونة للبترول.

أولا: نظرية الكاربيد (Carbide Theory) النظرية المعدنية

أفترض العالم مندليف ان أصل البترول نتيجة التفاعلات الكيميائية بين كاربيدات بعض العناصر الموجودة في باطن الأرض مع المياه الجوفية تحت ضغط وحرارة شديدين.

ومما أيد هذه النظرية تحضير بعض الهيدروكربونات بطريقة معملية تحت نفس الظروف حسب المعادلات الأتية:

1 - تكوين الكربيدات

تتفاعل المعادن المنصهرة (الموجوده في باطن الأرض) مع الفحم في درجات حرارة عالية

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

Ca + 2 C
$$\stackrel{\triangle}{\longrightarrow}$$
 CaC₂ (Calcium carbide)

(2) تفاعل الكاربيدات مع بخار الماء

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

$$Al_4C_3 + 12 H_2O \longrightarrow 4 Al(OH)_3 + 3 CH_4$$

$$Methane$$

$$CaC_2 + 2 H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

(3) إختزال الهيدروكربونات الغير مشبعة

Acetylene

تتفاعل الهيدروكربونات الغير مشبعة مع الهيدروجين في وجود عوامل حفازة معدنية و في درجات حرارة عالية لتعطى الهيدروكربونات المشبعة.

$$C_2H_2 + H_2 \longrightarrow C_2H_4$$
 (ethylene)

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$$
 (ethane)

(4) البلمرة

$$3 \text{ CH} \equiv \text{ CH} \longrightarrow \text{ C}_6\text{H}_6$$

Acetylene benzene

 $2 \text{ CH}_2 \equiv \text{ CH}_2 \longrightarrow \text{ CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$

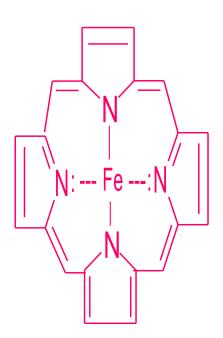
Ethylene 2-Butene

$$3 \text{ CH}_2 = \text{CH}_2 \longrightarrow (\text{CH}_2)_6$$

Ethylene Cyclohexane

الاعتراضات التى واجهت نظرية الكاربيد

- 1- لم يعثر حتى الأن على مستودعات كبيرة من الكاربيدات في باطن الأرض تتناسب مع حجم الإنتاج الضخم من البترول.
 - 2- احتواء البترول على مجموعات متماثلة التركيب من الهيدروكربونات تضم الأعداد الفردية بجانب بعض المركبات النيتروجينية الأخرى والتي لا يمكن تكوينها من تفاعل الكربيدات مع الماء.
 - 3- يتميز البترول الخام بظاهرة النشاط الضوئى (أى مقدرته على إدارة الضوء المستقطب) فى حين الهيدروكربونات المحضرة معمليا لا تعطى هذه الخاصية.
 - 4- إحتواء البترول على مادة البورفيرين (porphyrin) وهذه المادة تتكسر عند درجات الحرارة العالية مما يجزم بأن البترول لم يتكون بهذه الطريقة.

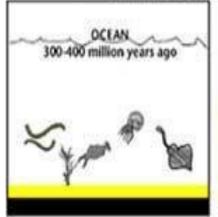


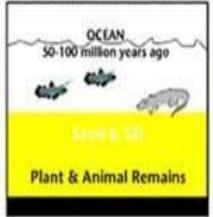
Porphyrin structure

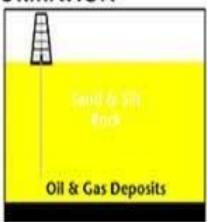
:(Organic Hypotheses [Engler 1900])

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

PETROLEUM & NATURAL GAS FORMATION







- *- تستغرق هذه العملية عشرات الملايين من السنين حتى يتكون البترول ولذا فإن الحقل البترولى الذى ينفذ لا يعوض مرة أخرى.
- *- الحقل البترولى الواحد قد يحتوى على عدة طبقات رسوبية ذات تراكيب بترولية (مصايد) مختلفة في درجة الجودة والمصدر والعمر.
- *- كلما كان البترول أقدم عمرا" كلما كان من النوع البارافيني الأكثر جودة حيث يعطى نسبة عالية من المقطرات الخفيفة والمتوسطة ونسبة أقل من المقطرات الثقيلة والعكس صحيح للبترول الأحدث عمرا".

الحقائق التي أيدت نظريات النشأة العضوية هي:

- 1- وجود البترول الخام في طبقات الصخور الرسوبية و كذلك الصخور النارية نتيجة هجرة البترول.
 - 2- وجود البترول في أماكن دلتا الأنهار المائية و الخلجان وقرب الشواطئ.
 - 3- إحتواء البترول الخام على الأصداف وبقايا الكائنات الحية القديمة.
- 4- إحتواء البترول على ماد البورفيرين مم يدل على ترسيب المواد المكونة للبترول تحت ضغط ودرجة المحتواء البترول قدت ضغط ودرجة المحتواء المحتو
 - حرارةعالية.
 - 5- إمكانية إنتاج سائل يشبه البترول عند تعريض رواسب قاع البحر للضغط ودرجة الحرارة.

التركيب الكيميائى للنفط

يتكون البترول من خليط من المواد العضوية بجانب احتوائه على بعض المعادن موجودة على هيئة متراكبات

1- الهيدروكربونات:-

تكون بنسبة 87-85 % وتشمل الأتى:-

أ- برافينات (الكانات) ذات سلاسل مستقيمة _ برافينات ذات سلاسل متفرعة

CH₃(CH₂)n CH₃

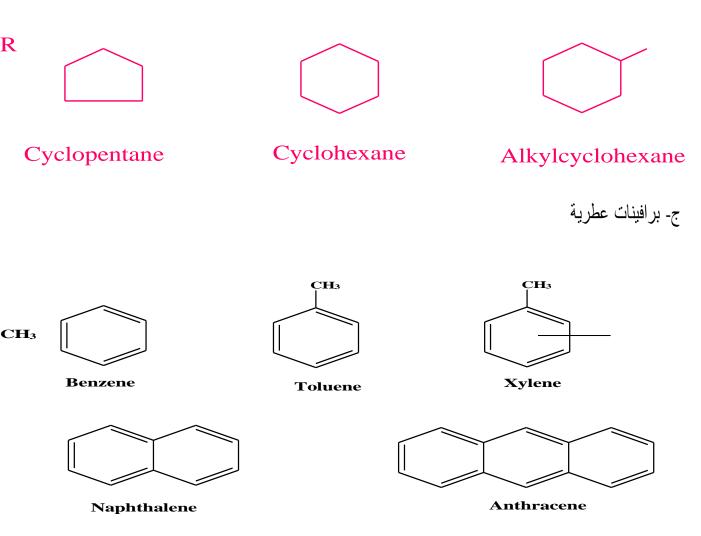
CH₃CH₂CH₂(CH₂)m CH₂CHCH₃

 CH_3

Straight-chain paraffin

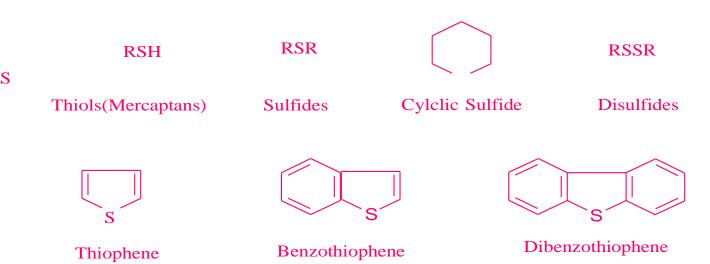
Branched-chain paraffin

C₁-C₄ (Gases), C₅-C₁₅ (Liquids) and C₁₅-C₂₇ (Solids)



2- الغير هيدروكربونات:-

R-S-R و الكبريت R-S-R و المركبتان و عديد R-S-R و الكبريتيدات R(S) الكبريتيدات R(S)



وتزداد نسبة الكبريت بزيادة الوزن الجزيئى و درجة غليان مقطرات البترول وتقل جودة البترول بزيادة نسبة الكبريت فيه.

ب- مركبات نيتروجينية:



وتزداد نسبتها بزيادة درجة الغليان للمقطرات البترولية.

ج- مركبات أكسجينية:

ملحوظة:

لبترول الخام لا يحتوى على الاوليفينات والاسيتيلينات و الكربوهيدرات والكحولات و الالدهيدات والكبونات ولكن تتكون أثناء العمليات البتروكيميائية

تصنيف البترول:

تم تصنيف البترول بأساليب متعددة إم على تركيبه الكيميائي أو على خواصه الطبيعية وعلى سبيل المثال يصنف البترول حسب كثافتة النوعية و لزوجته الى خفيف ومتوسط وثقيل وحسب مكوناته المثال يصنف البيدروكربونية الى بارافيني ونافثيني وأروماتي أو أسفلتي Asphaltic أو الى بارافيني القاعدة أو أسفلتي القاعدة أو مهج القاعدة

Paraffinic, Asphaltic, Mixed or Hybrid Base Oils

و يصنف النفط الخام من قبل المصافي نسبة الى أساسه Base وعلى النحو الاتي:

- 1- النفط الخام ذات الأساس البرافيني: يكون عادة غنيا بالمواد الشمعية وزيوت التشحيم و تحتوي على كميات قليلة من النفثينات و الإسفلت وتكون نسبة مركبات الاوكسجين و الكبريت و النتروجين قليلة جدا.
- 2- النفط الخام ذات الأساس الإسفلتي: تعطي هذه نسبة عالية من المواج القيرية و الاسفلتية و زيوت التشحيم.
- 3- النفط الخام ذات الاساس المختلط: لهذا النوع من البترول خصائص و موا □فات تتوسط تلك الخا □ة بالنفط البرافيني و النفط الاسفاتي الاساس.
- 4- النفط الخام ذات الاساس الاروماتي : يحتوي هذا النوع على كميات كبيرة نسبيا من المركبات الاروماتية ذات الاوزان الجزيئية الواطئة و النفثينات و كميات قليلة من الاسفلت وزيوت التشحيم .

الخواص الطبيعية والكيميائية لخام البترول ومنتجاته

يمكن تحديد نوعية المنتج البترولي وتكوينه الكيميائي بدراسة بعض الخواص الطبيعية والكيميائية مثل:

1- المحتوى البترولي:

تقل جودة خام البترول كلما أزدادت نسبة المركبات الكبريتية والعكس صحيح. الأثار التي تترتب عليها

زيادة نسبة الكبريت في خام البترول:

- أ- تسبب التأكل بصفة مستمرة في كل أجزاء المحركات.
- ب- يتكون غاز SO₂ و SO₃ وبالإتحاد مع الرطوبة الجوية يتكون حمض الكبريتيك والذى يسبب التأكل في المحركات والمواسير الحديدية.
- ج- يعمل على تقليل رقم الأوكتان وخاصة في الجازولين مما يقلل من جودته ويصبح غير صالح كوقود للسيارات.
- د- يقلل من قدرة المركبات العضوية المنتجة من تقطير البترول على الذوبان مما يؤدى الى وجود تفاعلات جانبية أخرى بالإضافة الى التفاعل الأساسي.
- ه- زيادة نسبة الكبريت تساعد على تكوين مركبات أكثر تعقيدا" مما يؤدى لتكوين مركبات صمغية ثقيلة تتركز في المقطرات الثقيلة (المازوت والأسفلت).

2- الكثافة والكثافة النوعية:-

الكثافة هي كتلة وحدة الحجوم.

الكثافة النوعية هي النسبة بين كتلة السائل الى كتلة نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة.

Density = mass / Volume

الوزن النوعي specific gravity

هو نسبة وزن حجم معين من المادة الى وزن نفس الحجم من الماء و نظرا لتغير حجم السوائل بتغيير درجة الحرارة و الضغط عليه يقاس وزن حجم معين من البترول المراد قياس وزنه النوعي عند ظروف قياسية وهي $^{\circ}$ 17 م و ضغط جوي واحد و يستخدم معهد البترول الامريكي API مقياسا خاصا به للتعبير عن الوزن النوعي و قد شاع استعمال هذا المقياس في العالم لسهولة التعامل به حيث يقابل الوزن النوعي للماء النقي البالغ واحدا حسب هذا المقياس ب 1 حسب مقياس API (كلما قل الوزن النوعي زادت قيمة API).

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

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

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

3- نقطة الأنيلين:-

هى أقل درجة حرارة يتم عندها إمتزاج حجمين متساويين من الأنيلين والمادة العضوية البترولية الأخرى. ولها أهمية في تحديد نسبة المركبات الأروماتية أو البارافينية أو النافثينية في خام البترول حيث:

أ- تزداد بزيادة عدد ذرات الكربون في السلسلة الكربونية للبرافينات. ب- تزداد بزيادة الترعات البرافينات. ت- تقل بزيادة نسبة المركبات الأروماتية.

4- درجة الوميض ودرجة الاحتراق-

تمثل اوطا درجة يحترق عندها بخار المشتق النفطي عند تعرضه الى لهب ، تمثل هذه الخاصية من الخصائص المهمة من ناحية اختيار انسب الظروف من حيث السلامة لخزن و نقل و استخدام المشتقات النفطية المختلفة و تستخدم عدة انواع من اجهزة قياس و تصنف حسب تطايرية المشتق النفطي المراد فحصه .

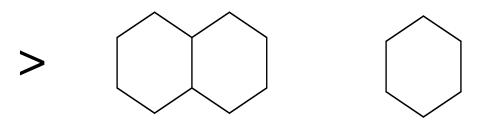
و يستخدم مع بعض المشتقات النفطية عدا الزيوت الوقودية فحص اخر مشابه لدرجة الوميض يعرف بدرجة الحريق والتي تمثل اوطأ درجة حرارية يتبخر عندها المشتق النفطي ليتجمع فوق سطح السائل كمزيج مع الهواء قابلا للاشتعال بشكل مستمر عند اشعاله بمصدر خارجي. و يستخدم فحص اخر مشابه خاص بفحص الكيروسين يعرف بدرجة الاحتراق و التي تمثل اوطأ درجة حرارية تستمر عندها الابخرة المتطايرة من المشتق النفطي و الموجودة في و عاء مفتوح بالاحتراق عند اشعالها بمصدر للنار في موضع قريب من سطح السائل.

5- خاصية اللزوجة:-

هى تحديد الزمن الكافى لسريان أو مرور حجم معين من السائل خلال أنبوبة شعرية عند درجة حرارة الغرفة. ومنها يمكن تحديد التكوين الكيميائي لخام البترول.

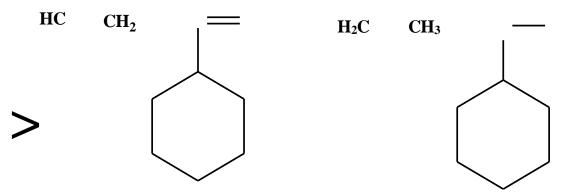
- إذا كان تكوينه الأساسى برافينى تكون لزوجته منخفضة (أى أن الخام جودته عالية) والعكس صحيح.

. تزداد اللزوجة مع زيادة عدد الحلقات.



تزداد اللزوجة مع زيادة التفرعات الجانبية في السلسلة الكربونية للبرافينات عند ثبوت عدد ذرات الكربون.

- تقل اللزوجة كلما أزدادت نسبة الأوليفينات في الخام.



6- نقطة التدفق أو الإنسكاب:-

هى أقل درجة حرارة يبدأ عندها المنتج البترولى فى التدفق أو الإنسكاب. ويتم من خلالها معرفة تحديد التكوين الكيميائى و معرفة نوعية المنتج البترولي.

7- نقطة التجمد (لوقود الطيران):-

هى أقل درجة حرارة التى عندها تتكون بلورات الهيدروكربونات بسبب التجمد ثم تختفى عند ارتفاع درجة الحرارة. المحركات النفاثة لها القدرة على إستيعاب المنتجات البترولية التي تتميز بالطاقة العالية.

- * لا يصلح الجازولين كوقود للطائرات وذلك لتدنى كمية الطَّاقة الحرارية الناتجة عن إحتراقة.
- لا تصلح المنتجات الثقيلة بالرغم من توفر كميات عالية من الطاقة الحرارية عند إحتراقها وذلك لتجمدها عند درجات الحرارة المنخفضة.

ولذلك تستخدم المنتجات المتوسطة والتي تتطاير في مدى غليان الكيروسين.

هناك نوعان من وقود الطائرات:-

- أ- وقود ذو مدى غليان محدد: من خلال مدى غليان الكيروسين (C_8 - C_{15}) (C_8 - C_{15}) ويستخدم لمحركات الطائرات ذات الحمولة العالية ومدى طيران طويل وسرعات متوسطة.
- ب- وقود ذو مدى غليان واسع: من خلال مدى غليان الجازولين (C4-C12) (45-200°) والتى تستبعد منه النهايات الخفيفة للجازولين والتى تتبخر عند الضغوط المنخفضة وتستبعد النهايات الثقيلة للكيروسين والتى تتجمد عند درجات الحرارة المنخفضة ويستخدم لمحركات الطائرات ذات الحمولة الخفيفة ومدى طيران قصير وسرعات عالية كالطائرات الحربية والخاصة.
 - *- الفرق بين وقود السيارات (الجازولين) ووقود الطائرات.
 - الجازولين يحتوى على نسبة كبيرة من البارافينات العادية.
 - وقود الطائرات لابد ان يكون خاليا" تماما" من البارافينات العادية ومركبات الكبريت والمركبات العضوية الغير مشبعة حرصا على عدم تجمدها في طبقات الجو العليا حيث درجة الحرارة المنخفضة.

أنواع عمليات التقطير المستخدمة:

1- التقطير البسيط Simple Distillation -1

وتستخدم هذه الطريقة لفصل السوائل التي لها درجات غليان منخفضة.

2- التقطير التجزيئي Fractional Distillation

وتستخدم لفصل العديد من المركبات والتي تختلف إختلافا" كبيرا" في درجة غليانها فيما بينها (30 درجة على الأقل).

3- التقطير تحت ضغط مخلخل Vacuum Distillation

وتستخدم لفصل السوائل والتى لها درجات غليان عالية وأيضا لتجنب تكسير السوائل قبل درجة غليانها ولذلك تتم عملية التقطير تحت ضغط أقل من الضغط الجوى.

تنقسم نواتج تقطير البترول الى ثلاثة أقسام رئيسية:

- 1- نواتج غازية: مثل الميثان الإيثان البروبان البيوتان وهي تستعمل كوقود غازى و أهمها غاز البيوتان.
 - 2- نواتج سائلة: تضم خليط من المركبات العضوية التى تقع فى المدى (20-400°) وتشمل الجازولين الكيروسين السولار زيت الديزل.
- 3- زيت الوقود: تشمل الجزئ المتبقى بعد فصل كل المنتجات الغازية والسائلة ويضم العديد من المركبات ذات درجات الغليان المرتفعة مثل المركبات النيتروجينية المركبات الكبريتية و المعادن الداخلة في متراكبات مع بعض المركبات العضوية.
 - *- زيت الوقود لا يمكن تقطيره تحت الضغط الجوى و عند درجات الحرارة المرتفعة (أعلى من 300 $^{\circ}$) خوف $^{\circ}$ من التكسيرولكن يتم تقطيرة تحت ضغط منخفض.

خاصية الدق

- أ- عندما يدفع خليط من الوقود والهواء تحت ضغط مكبس داخل إسطوانة المحرك فإن درجة حرارة المخلوط تزداد بزيادة الضغط عليه.
 - ب- إذا كان الوقود المستخدم يتكون من سلاسل مستقيمة فإنه يشتعل قبل ان يصل الى نهاية الأسطوانة.
- ت. إشتعال الوقود مبكرا" يؤدى الى فقد الطاقة الكلية الناتجة من إحتراق الوقود وتظهر خاصية الدق (وهو صوت يشبه صوت الطرق على المعادن).
 - ث- زيادة الدق يعنى زيادة إستهلاك الوقود (لانه يعبر عن فقد في الطاقة).
- ج- تركيب الجزئ في الوقود السائل يلعب دورا" هاما" في إستجابته لخاصية الدق --- كلما كانت سلاسل الكربون بالجزئ مستقيمة كلما زادت خاصية الدق والعكس صحيح (تقل كلما قصرت السلسلة وتفرعت).
- ح- خاصية الدق أقل فى الهيدروكربونات الحلقية عنها فى البرافينات العادية ولهذا يضاف البنزين العطرى الى الجازولين لإقلال خاصية الدق.
 - خ- تضاف بعض المركبات العضوية مثل رابع إيثيل الرصاص (Pb(C₂H₅)₄) لتحسين صفات الوقود ورفع رقم الأوكتان. إلا أنه عند إحتراق رابع إيثيل الرصاص تترسب أكاسيد الرصاص على جدران الة الإحتراق الداخلي لذا يضاف بروميد الإيثيلين (-Br-CH₂-CH₂-CH₂) بنسبة معينة ليعطى بروميد الرصاص (PbBr₂) المتطاير الذي يخرج مع الغازات الناتجة من الإحتراق.

رقم الأوكتان:

- * تستخدم لقياس رقم الأوكتان ألة إحتراق قياسية لقياس عدد الخبطات (الدقات) التي يحدثها الوقود عند إحتراقه.
 - * وقود الهبتان العادى يعطى أكبر عدد ممكن من الخبطات (رقم أوكتان = صفر).
 - * وقود الأيزوأوكتان يعطى أقل عدد ممكن من الخبطات (رقم أوكتان = 100).
- * رقم الأوكتان للوقود يقاس بعدد الخبطات (الدقات) التى يحدثها عند إحتراقه ومساوية لخليط من الهبتان العادى والأيزوأوكتان.

أى أنه يعبر عن نسبة الأيزوأوكتان في المخلوط الذي يعطى نفس عدد الخبطات التي يحدثها الجازولين المقاس.

- * وقود ذو رقم أوكتان 90 يعطى عدد خبطات مساوية لخليط مكون من 90% أيزوأوكتان و 10% هبتان عادى.
 - * مخلوط يتكون من 80% أيزوأوكتان و20% هبتان عادى يعطى رقم أوكتان 80 .
- * رقم الأوكتان يتوقف على التركيب الكيميائي للوقود ونوع الشوائب التي يحويها فالمركبات الكبريتية والبرافينات العدية تعطى رقم أوكتان أقل من المركبات الخالية من الكبريت أو المحتوية على برافينات ذات سلاسل متفرعة.
 - **- يمكن زيادة رقم الأوكتان كالأتى:- أ-

التخلص من المركبات الكبريتية.

- ب- تحويل البرافينات العادية الى برافينات متفرعة السلسلة.
- ت- إضافة بعض المركبات التى تحسن خواص الوقود مثل رابع إيثيل الرصاص ومركبات الماغنيسيوم.

| Compound | Structure | Octane No. |
|------------------------|-----------|------------|
| n-heptane | / | zero |
| 3-methylhexane | | 52 |
| 3-ethylpentane | | 65 |
| 1-methylcyclohexane | | 74.8 |
| 2-methyl-1-hexene | | 90.4 |
| 2,3-dimethylpentane | | 91.1 |
| 2,4-dimethyl-1-pentene | | 99.2 |
| 2,2,3-trimethylbutane | | 100 |
| toluene 18 | | 100 |

*- رقم الأوكتان يزداد بزيادة التفرعات

*- رقم الأوكتان يزداد بزيادة المجموعات الأوليفينية

تأثير المركبات الكبريتية على منتجات البترول:

- *- في الجازولين: -
- 1- مركبات الكبريت لها رقم أوكتيني صغير.
- 2- تقلل من تأثير الرصاص عند إضافته في عمليات التحسين. 3- تسرع من عمليات
 - البلمرة وتكوين الأصماغ.
 - 4- تلعب دورا" خطيرا" في قدرتها على تكوين الصدأ أثناء النقل والتخزين.
- 5- تتحول أثناء حرق الوقود الى SO_3 و SO_3 ويخرج في العادم مما يسبب تلوث الهواء.

*- في الكيروسين:-

تكوين لهب مدخن مما يزيد من التلوث ويسبب أيضا صدأ وتأكل في الموقد.

*- في السولار (وقود الديزل):-

نفس مشاكل التلوث والصدأ. *- في

زيوت التشحيم:-بالإضافة الى المشاكل السابقة فإن المركبات الكبريتية مركبات ذات لزوجة منخفضة وبعضها غير ثابت في درجات الحرارة المرتفعة.

*- في زيت الوقود (المازوت):-

يكون الكبريت بالإضافة الى الفاناديوم والصوديوم مواد صلبة في أنابيب الغليان وخاصة عند درجات الحرارة العالية حيث تقلل كفاءة عملية الانتقال الحراري بجانب المشاكل السابق ذكرها.

عمليات التحلية (Sweetening Processes):

تتلخص هذه العملية في التخلص من مركبات الكبريت وفي البداية يمكن تقليل نسبة H_2S بعملية الغسيل مع القلويات.

$$2NaOH + H_2S \longrightarrow Na_2S + 2 H_2O$$

أهم طرق التحلية هي:

أ- طريقة الدكتور Doctor sweetening process:

تتم معالجة الجازولين بمحلول دكتور (Doctor solution) وهو عبارة عن بلومبات الصوديوم (sodium plumbite) تحول فيها المركبتانات الضارة إلى ثنائي الكبريتيد الأقل ضررا" أو المقبولة والمسموح بوجودها في المنتجات. فبالرغم من أن الكبريت لم تتم إزالته، إلا أن المنتج خضع لعملية تحلية بتحويل المركبتان إلى ثنائي الكبريتيد. وذلك باستخدام محلول الصودا الكاوية مع أكسيد الرصاص وبإضافة كمية محسوبة بعناية من الكبريت. وتتلخص المعالجة في الأتي:

$$2NaOH + PbO \square Na_2PbO_2 + H_2O$$

Sodium plumbite

$$2RSH + Na_2PbO_2 \longrightarrow Pb(SR)_2 + 2NaOH$$

 $Pb(SR)_2 + S \longrightarrow PbS + R_2S_2$

يجب أن تتم إزالة H2S قبل إستخدام طريقة الدكتور.

ولكى يعاد توليد محلول الدكتور فإنه يمرر كبريتيد الرصاص فى محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم يمرر الهواء عند درجة حرارة 70-80 فيتأكسد كبريتيد الرصاص الى كبريتات رصاص الذى يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم ليعطى أكسيد رصاص والذى يتم فصله ومعالجته بهيدروكسيد صوديوم نقى ليكون محلول الدكتور.

$$PbS + O_2 \longrightarrow PbSO_4$$

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

ب- طريقة الهيبوكلوريت:

$$2 RSH + NaOC1 \longrightarrow RSSR + NaC1 + H_2O$$

ج- طريقة التحلية النحاسية:

$$2 \text{ RSH} + 2 \text{ CuCl}_2 \longrightarrow \text{RSSR} + \text{Cu}_2 \text{Cl}_2 + 2 \text{HCl}$$

يجب أن يزال H_2S وعنصر الكبريت قبل إستخدام هذة الطريقة وتطبق هذه الطريقة على الجازولين فقط. ثم يعاد تكوين $CuCl_2$ كالتالى:

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