كيمياء البترول والغاز الطبيعي

باشراف ف. بروسكوريكوف وأ. درابكين

ترجمة
الدكتور عيسى مسوح

دار «مير» للطباعة والنشر
موسكو

Химия нефти и газа

Под редакцией **В. А. Проскурякова**
и **А. Е. Драбкина**

Ленинград «Химия»

النص الروسى منقح خصيصا للترجمة الى اللغة العربية

На арабском языке

© Издательство «Химия», 1981

© حقوق الترجمة الى اللغة العربية محفوظة لدار «مير»
١٩٨٧

مقدمة

عرف الانسان البترول منذ قديم الزمان ، فقد استخدمه البابليون والأروام كمزيج محرق ، وكان الهنود الحمر يدهنون به أجسامهم قبل ذهابهم للمعارك الحامية الوطيس .

ومنذ القرن الثامن عشر بدأ استخدام الكيروسين (زيت الكاز) لاضاءة المنازل والشوارع . وفى القرن التاسع عشر أصبح البترول ، مع اختراع محركات الاحتراق الداخلى ، مصدر الوقود لمختلف وسائط النقل .

يعتبر البترول فى الوقت الحاضر المصدر الرئيسى للطاقة فى معظم بلدان العالم . فمحركات وسائط النقل البرية والبحرية والجوية تعمل على وقود يحضر من البترول ، كما أن انتاج الطاقة الكهربائية فى محطات توليد الكهرباء ، وكذلك اطلاق الصواريخ الى الفضاء يتمان بواسطة وقود مصدره البترول .

بيد أن الطريق الأفضل لاستغلال البترول هو استعماله كيميائيا كمادة أولية فى صناعة المواد البلاستيكية (اللدائن) والكاوتشوك والخيوط الصناعية والمنظفات والأسمدة والمبيدات الكيميائية وحتى البروتينات .

تعتمد الحضارة الانسانية فى الوقت الراهن على البترول أكثر من اعتمادها على أية مادة أخرى . ولهذا فان الحصول عليه أصبح قضية صراع وتنافس حاد بين الاحتكارات الرأسمالية الضخمة وسببا للعديد من النزاعات الدولية والحروب .

تميزت الخمسينات من القرن الحالى باكتشاف حقول غنية جدا بالبترول فى منطقة الخليج العربى ، كما ارتفعت معدلات استخراج البترول ومعالجته فى جميع انحاء العالم . وبناء على ذلك احتل البترول مركز الصدارة فى الميزان الطاقى فى معظم البلدان .

ان انفجار أزمة الطاقة عام ١٩٧٣ بسبب الارتفاع الحاد لأسعار البترول جعل الناس يدركون بأن احتياطى البترول فى العالم ليس أبديا ، وعليه يجب الاستفادة منه بصورة أكثر اقتصادية وعلى أكمل وجه . ونتيجة لذلك بدأ العمل فى العديد من الدول المتطورة اقتصاديا على الحد من زيادة استخراج البترول .

وبالمقابل، بدأ التوسع بشكل أكثر فعالية فى استخدام البترول كمادة أولية كيميائية .

فمن عام ١٩٦١ وحتى عام ١٩٦٥ ازداد استخدام البترول فى أوروبا الغربية كمادة أولية كيميائية بنسبة ١٧٪ ، بينما ازداد استخدامه كوقود بنسبة ٧٪ فقط . وخلال العشر سنوات الواقعة بين عامى ١٩٧٠ و ١٩٨٠ ارتفعت نسبة استهلاك البترول فى العالم كمادة أولية كيميائية بمقدار ١١٪ ، فى حين لم تتجاوز فيه نسبة استهلاكه كوقود سوى ٦,٢٪ . ولكن ، بالرغم من الوتائر المتعاظمة لاستخدام البترول لأغراض كيميائية فان نسبة استهلاكه فى هذا المجال ليست كبيرة بعد ، وقد بلغت فى عام ١٩٨٠ (كنسبة وسطية فى جميع بلدان العالم) حوالى ٨٪ . وتجدر الاشارة الى أن الجزء الخفيف من البترول يستخدم فى الوقت الراهن للأغراض الكيميائية ولهذا فقد تظهر فى المستقبل القريب معضلة ذات حدين وهى الاختيار بين البنزين والمادة الأولية للكيمياء العضوية ؟

ان الاهتمام المتزايد بالبترول كمادة أولية فى التخليق العضوى حتم ضرورة اجراء دراسة معمقة لتركيبه وخواصه وكذلك تطوير الوسائل المتبعة حاليا فى معالجته وايجاد وسائل جديدة أخرى .

ولقد شغلت هذه القضايا قسطا كبيرا من دراسات العلماء الروس والسوفييت مثل مندلييف وبيلشتين وكورباتوف وماركوفنيكوف وكونوفالوف وجوبكين وجورفيتش وزيلينسكى ونامیتكين وكازانسكى ودوبريانسكى . ويقوم حاليا العلماء ايمانويل وفاسويفيتش وبتروف وغيرهم باجراء دراسات معمقة فى هذا المجال .

وقد ساهم العلماء فى الدول الأخرى فى توسيع وتعميق المعلومات حول

البترول . ونخص بالذكر الابحاث المنتظمة حول تركيب البترول التى بدأت عام ١٩٢٨ وفق برنامج المشروع السادس فى معهد البترول الامريكى (وشبورن وروسينى وماير) وكذلك الدراسات الهامة لوترمان وفلوجتر ووان نيسا ووان ويستين وغيرهم .

تتميز دراسة هيدروكربونات البترول فى الفترة الراهنة باستخدام أحدث الطرائق الكيميائية الفيزيائية على نطاق واسع . والهدف من هذه الدراسة هو اعطاء صورة عامة عن البترول وتحديد مكانه فى التصنيف الحالى وكذلك ايجاد الطرق المحتملة لمعالجته .

وهناك فى الوقت الحاضر برنامج موسع لدراسة أنواع البترول للحقول المكتشفة حديثا . ويتضمن هذا البرنامج ، بالاضافة الى المواصفات الكيميائية الفيزيائية التقليدية التى تحدد نسبة المنتجات التجارية فى البترول وأجزائه ، دراسة مفصلة لتركيب هذه الأجزاء من الناحيتين البنيوية والوظيفية وكذلك تقدير نسبة البارافين وغيره فيها .

تعقد كل أربع سنوات مؤتمرات دولية فى البترول تبحث أثناءها القضايا المتعلقة باستخراج البترول وتكنولوجيا معالجته كيميائيا .

ولقد تجمعت خلال العشرين سنة الأخيرة معلومات جمة حول تركيب البترول ككل وأجزائه الضيقة كل على حدة . كما درست الأجزاء الخفيفة (البنزينية) من البترول دراسة مفصلة جدا بحيث شملت المركبات الدقيقة الموجودة فى هذه الأجزاء المذكورة . وبالاضافة الى ذلك فقد تمت دراسة التركيب الهيدروكربونى للأجزاء المتوسطة المؤلفة من الزيوت والقطرات ، وكذلك المركبات ذات الذرات غير المتجانسة الموجودة فى أجزاء الوقود وجزئيا فى اجزاء الزيوت ، كما تستمر بنجاح دراسة القسم الأكثر تعقيدا من حيث التركيب فى البترول وهو القسم الذى يتألف من مركبات ذات جزيئات ضخمة .

ولقد ساعد كل ذلك على تعميق المفاهيم النظرية من الناحيتين الثرموديناميكية والحركية لمختلف عمليات معالجة البترول ، وذلك بغية الحصول على مواد كيميائية ومنتجات تستخدم كوقود ، الأمر الذى مهد الطريق نحو تطوير عمليات المعالجة العميقة للبترول المتوفرة حاليا وايجاد عمليات جديدة ترفع جودة المنتجات البترولية .

الباب الأول

معلومات عامة حول صناعة البترول والغاز الطبيعى

١ – ١ . حقول البترول والغاز الطبيعى الرئيسية

يقدر الاحتياطى العالمى المكتشف من البترول بـ ٩٠ – ٩٥ مليار طن ، بينما يبلغ الاحتياطى المتوقع وجوده فى العالم كله ٢٥٠ – ٢٧٠ مليار طن ؛ ومكامن البترول تتوزع بشكل غير متساو فى مناطق مختلفة من العالم . ويتمركز أضخمها فى بلدان الشرق الأوسط (المملكة العربية السعودية والكويت والعراق) وشمال أفريقيا (ليبيا والجزائر) وفى ايران واندونيسيا وبعض المناطق فى أمريكا الشمالية والجنوبية . وتوجد على أراضى الاتحاد السوفييتى مكامن بترولية كثيرة يقع معظمها فى مناطق الفولغا والأورال وغرب سيبيريا وشمال القفقاس وفى جمهورية كومى ذات الحكم الذاتى .

يستخرج حوالى ٨٥٪ من البترول من مكامن ضخمة تشكل ٥٪ تقريبا من مجموع المكامن المعروفة . وهناك ٣٠ مكمنا يزيد الاحتياطى الممكن استخراجه منها عن ٥٠٠ مليون طن ، وهى تعتبر مكامن ضخمة جدا (عملاقة).

وفيما يلى قائمة بأهم المكامن البترولية فى العالم . وتدل الأرقام بين القوسين على الاحتياطى الأولى الممكن استخراجه من المكامن العملاقة (بمليارات الأطنان) :

الجزائر : واد غطرينى، حاسى مسعود (١,٤).
انكلترا : برنت ، بايبر ، فورتيس .
فنزويلا : باتشكيرو (١) ، كابيماس ، لاما (٠,٦) ، تياهوانا (٠,٧) ، بوليفار ، لاغو نيلياس (١,٥) ، لا – باس .
اندونيسيا : أتانت ، لورى ، ميناس (١) ، سينتا ، جامبى ، ليريك ،

رمبانج ، سورابايا ؛
العراق : باى‌حسن ، جامبور ، كركوك (٢,١) ، الرميلة (١,٩) ؛
ايران : آغاجارى (١,٤) ، (١,٦) ساسان ، أهواز (١,٢) ، مارون (١,٥) ؛
كندا : ورميلون ، غولدن سبيك مالمو ، سوان هيل ، ديوامل ، لديوك ، بمبينا ، ردووتر ؛
قطر : بوالحنين، لوحان، ايد الشرطى.
الصين : لاجان ، لاأوشان ، نان تشوان ، شن لى ، لاتسون مياو ، لن هو ، توشان سيان ، يوشاش آن ؛
الكويت : بورغان (٢,٢)، صبرية، معفى أحمدى، روضتين.
ليبيا : أمل، راغوبة، واحة، جادو (٠,٦)، سرير (١,١).
المكسيك : أرينكى ، بانوكو ، ريفورما (١,٤) ، نارانخوس – سيرو ، بوسا – ريكا ، ايبانو ؛
نيجيريا : آباما ، بومو ، ميرين ، أماتو ، جونس – كريك ، أوهاريف ؛
النرويج : آلوين ، ستاتفيورد ، ايدا ، ايلافيسك ، كود ، تور ، ايكوفيسك.
دولة الامارات العربية المتحدة: بوخطه، فتح، أم الشيف.
المملكة العربية السعودية : غفر (١,١)، صفانية (٢,٩)، برى (١,١)، منيفة (١,٠)، شيبح .

الولايات المتحدة الأمريكية :

شرق تكساس (٠,٨) ، بانهاندل ، ترايدينج – بى ، ها نتينفتون – بيتش ، لونغ – بيتش ، برادهو – بى (١,٤) ، ويلمينفتون ، ايلك – هيلس .

الاتحاد السوفييتى

منطقتا الأورال والفولغا

أرلانسك	ايجروفسك	بافلوفسك	تويمازى
بافلينسك	كامينولوج	بكروفسك	تشيكماجوش

بوجوروسلانسك كوليشوفسك روماشكينو شكابوف
جيرنوفسك موخانوفسك سيرنوفودسك يارينسك

شمال القفقاس واذربيجان

بالاخانسك ايزبرباش أوزكسوات ترويتسكو – أنستاسيف
بيبى – آيبات مالبحوبك ستافرابول بوزوفنينسك
نفتينى كامنى سوراخان

غرب سيبيريا

ميجيونسك سوفيتسكو – سوسنينسك تيباوفسك أوست – باليك
ساموتلور سورجوت أوبينسك شايمسك

آسيا الوسطى وكازاخستان

غازلى جيتيبايسك قطور – طيبينسك نيبت – داغ
دوسور كينكياك برورفين أورينسك

جمهورية كومى ذات الحكم الذاتى

دجيرسك غرب نيبوسك أوسينسك يارجسك

أوكرانيا وبيلوروسيا

جنيدنيتس دولينسك اليلاكوف رتشيسك

بدأ استخراج البترول من باطن الأرض لاستخدامه فى الصناعة فى القرن التاسع عشر . ولكنه أخذ يزداد بوتائر سريعة فى النصف الثانى من القرن العشرين . ففى الفترة الواقعة بين عامى ١٩٥٠ و ١٩٧٥ كان الانتاج العالمى من البترول يتضاعف كل عشر سنوات ولكنه انخفض بعد ذلك بشكل ملحوظ .

ونورد أدناه ديناميكية انتاج البترول فى العالم بملايين الاطنان :

	١٩٥٠	١٩٦٠	١٩٧٢	١٩٨٠
الاتحاد السوفييتى	٣٩	١٤٨	٤٠٢	٦٠٣*
الولايات المتحدة الأمريكية	٢٦٦	٣٤٧	٤٦٧	٤٢٩

* المتكاثف الغازى .

كندا	٤	٢٦	٧٣	٤٢٩
فنزويلا	٧٣	١٤٩	١٦٨	١١٣
المملكة العربية السعودية	٢٧	٦٢	٢٨٦	٤٩٥
ايران	٣٣	٥٢	٢٥٢	٧٤
الكويت	١٧	٨٢	١٥١	٨٦
العراق	٧	٤٨	٧٠	١٣٨
ليبيا	صفر	صفر	١٠٦	٨٦
نيجيريا	صفر	١	٩٠	١٠١
الجزائر	صفر	٩	٥٠	٤٥
اندونيسيا	٧	٢١	٥٤	٧٨
المجموع	٥٢٤	١٠٦٠	٢٥٢٠	٣٠٧١

كان استخراج البترول للأغراض الصناعية على أراضى الاتحاد السوفييتى منحصرا فى البداية فى شبه جزيرة ابشيرون (منطقة باكو البترولية) وفى منطقتى مايكوب وغروزنى وحوض نهر البيتشورا. وفى الأربعينات من القرن العشرين بدأ استغلال مكامن البترول فى منطقتى الفولغا والأورال وكان أشهرها مكمن روماشكينو وتويمازى وأرلنسك وغيرها. واكتشفت فى الخمسينات مكامن أخرى فى غرب تركمانيا (قطور – طيبه ونبيت – داغ) وشبه جزيرة مانجيشلاك وفى اقليم ستافرابول .

وفى الستينات اكتشف البترول فى منطقة غرب سيبيريا على مساحة تزيد عن ٧,٥ مليون كيلومتر مربع وأعماق تتراوح بين ٢٠٠٠ و ٣٠٠٠ م . وتعد هذه المنطقة حاليا من أضخم مناطق البترول فى العالم . وتعطى حاليا حقول البترول فى غرب سيبيريا أكثر من ٦٠٪ من الانتاج الكلى للبترول فى الاتحاد السوفييتى .

يزيد الاحتياطى العالمى المكتشف من الغاز الطبيعى عن ٦٠ تريليون متر مكعب وتدل التنبؤات على أن الاحتياطى المتوفر فى باطن الأرض يقدر بـ ٢٠٠ تريليون متر مكعب . والغاز الطبيعى يوجد فى مكامنه اما لوحده ، أى غير مرتبط مع خامات أخرى، أو يكون مشبعا بمواد أخرى كالهيدروكربونات السائلة مثلا .

وتقع أضخم وأهم مكامن الغاز الطبيعى فى الجزائر (حاسى – رميل) والولايات المتحدة الأمريكية (بانهاندل – هيوغتون) وهولندا (سلوهتيرن). وفى الاتحاد السوفييتى تستغل حاليا مكامن ضخمة للغاز الطبيعى تقع فى غرب سيبيريا (اورينجوى وميدفيجى وزابوليارنى) وآسيا الوسطى (غازلى) وفى شمال القسم الأوروبى من البلاد (فوكتيل). واكتشفت مؤخرا مكامن ضخمة للغاز الطبيعى بالقرب من أورنبرج وآستراخان.

وتزيد الكمية المستخرجة من الغاز الطبيعى فى العالم سنويا عن ١,٥ تريليون متر مكعب.

ونورد فيما يلى معطيات حول ديناميكية انتاج الغاز الطبيعى فى أهم البلدان المنتجة له (الكميات مقدرة بمليارات الأمتار المكعبة):

	١٩٣٨	١٩٦٠	١٩٦٨	١٩٨٠
الولايات المتحدة الأمريكية	٦٦,٨	٣٥٩,٧	٥٤٧,٦	٥٥٨,٥
الاتحاد السوفييتى	صفر	٤٥,٣	١٦٩,١	٤٣٥,٢
كندا	٠,٩	١٤,٥	٥٣,٢	٧٣,٤
المكسيك	١,١	٩,٧	١٦,٣	١٣,٩
هولندا	صفر	٠,٤	١٤	٩٣,٤
ايطاليا	صفر	٦,٤	١٠,٤	١٣,٥
فرنسا	صفر	٤,٤	٨,٦	٧,٨
فنزويلا	صفر	٤,٦	٧,٨	١٨
ألمانيا الغربية	صفر	٠,٦	٦,٣	٢٠,٧

١ – ٢ . استخراج البترول والغاز الطبيعى . اعداد البترول للمعالجة

كيفية توضع البترول . يتوضع البترول فى باطن الأرض على شكل تجمعات أو تراكمات يتراوح حجمها من عدة مليمترات مكعبة الى مليارات الأمتار المكعبة . وتكون تجمعات البترول ذات مردود اقتصادى اذا كانت كتلته فيها تبلغ عدة آلاف من الأطنان وأكثر ، وهى تتوضع فى الصخور المسامية والنفوذية مثل الصخور الرملية والكلسية والغضارية . وتلعب مسامية الصخور دورا هاما فى هذا المجال: اذ يزداد تركيز البترول فيها كلما ازدادت

مساميتها . وتقع عادة أماكن تجمع البترول على عمق يتراوح من ٥٠٠ الى ٣٥٠٠ متر . أما الاحتياطى الرئيسى منه ، فيتوضع على عمق يتراوح من ٨٠٠ الى ٢٥٠٠ متر .

التنقيب عن مكامن البترول . يتم اكتشاف مكامن البترول وتقدير الاحتياطى فيها ومن ثم اعدادها للاستغلال الصناعى بواسطة التنقيب . وتتألف عملية التنقيب عن البترول من مرحلتين هما مرحلة البحث ومرحلة التنقيب . وتتلخص مرحلة البحث فى اجراء مسح جيولوجى وتصوير مغنطيسى جوى وجاذبى للمنطقة ، تلى ذلك دراسة جيوكيميائية للصخور والمياه واعداد الخرائط المتعلقة بذلك. وبعدها يبدأ حفر الآبار الاستطلاعية. والهدف الرئيسى من هذه المرحلة هو الحصول على تقدير أولى لاحتياطى البترول المتوفر فى المكامن الجديدة . أما مرحلة التنقيب ، فتهدف الى تحديد موضع المكامن وتعيين حجوم الطبقات والمناسيب المتشبعة بالبترول والغاز . وبعد انتهاء مرحلة التنقيب يحسب الاحتياطى الصناعى من البترول وتعد القرارات والتوصيات المتعلقة باستغلال المكمن .

طرائق استخراج البترول . الحفر . كان الحصول على البترول يتم فى البداية بجمعه من سطح أحواض المياه المكشوفة واستخراج الرمل أو الكلس المشبعين بالبترول من الآبار . وكانت هذه الطريقة سائدة فى بلاد مادای وبابل وسوريا قبل الميلاد . وفى عام ١٨٢٥ بلغت الكمية المستخرجة من ١٢٠ بئرا للبترول فى مدينة باكو ٤١٢٦ طن .

وفى منتصف القرن التاسع عشر بدأ استخراج البترول آليا من الآبار . وقد تم حفر أول بئر للبترول فى الولايات المتحدة الأمريكية عام ١٨٥٩ وفى روسيا عام ١٨٦٤ فى منطقة كوبان .

وتبعا للطريقة التى تعمل بها آلة الحفر التى تفتت وتهشم الصخور ، فانه يميز بين نوعين من الحفر هما الحفر بالدق (الحفر الدقى) والحفر الدورانى . ففى الحفر الدقى يحطم الصخر بضربات مثقاب (محفار) خاص الذى يرتفع ويهبط بواسطة رافعة (ونش) آلية . هذا ولتنظيف البئر دوريا من فتات الصخور يستخدم دلو عبارة عن اسطوانة مجوفة من الفولاذ تزود فى أعلاها

بمشبك لربطها بالحبل (الكبل) أو العارضة وتنتهى بصمام يفتح ويغلق عند الضرورة .

وفى الحفر الدورانى يثقب الصخر بمثقاب دورانى . ويختلف نوع المثقاب حسب طبيعة تأثيره على الصخر . فهنالك مثاقيب قاطعة أو قاصة ومثاقيب جراشة شفرية . وغالبا ما تستخدم لحفر الصخور الصلبة مثاقيب ذات ثلاث شفرات .

يتم حفر آبار البترول الصناعية بواسطة وحدات ثابتة ذات حفارات ثقيلة . ففى البداية تدخل فى البئر ماسورة حفر واحدة تربط بها مواسير جديدة كلما ازداد عمق البئر . ويتراوح طول ماسورة الحفر من ستة الى عشرة أمتار . هذا ويغسل البئر لازالة فتات الصخور منه بمحلول غضارى (طينى) يتجدد باستمرار .

يتلخص عيب هذا النوع من الحفر فى ضرورة تدوير جميع مواسير الحفر والمثقاب معا . وعندما يصل عمق البئر الى ٢٥٠٠ — ٣٠٠٠ م ، فان قسما قليلا فقط من الطاقة المصروفة يستهلك فى حفر وتعميق البئر بينما يضيع القسم الرئيسى منها سدى .

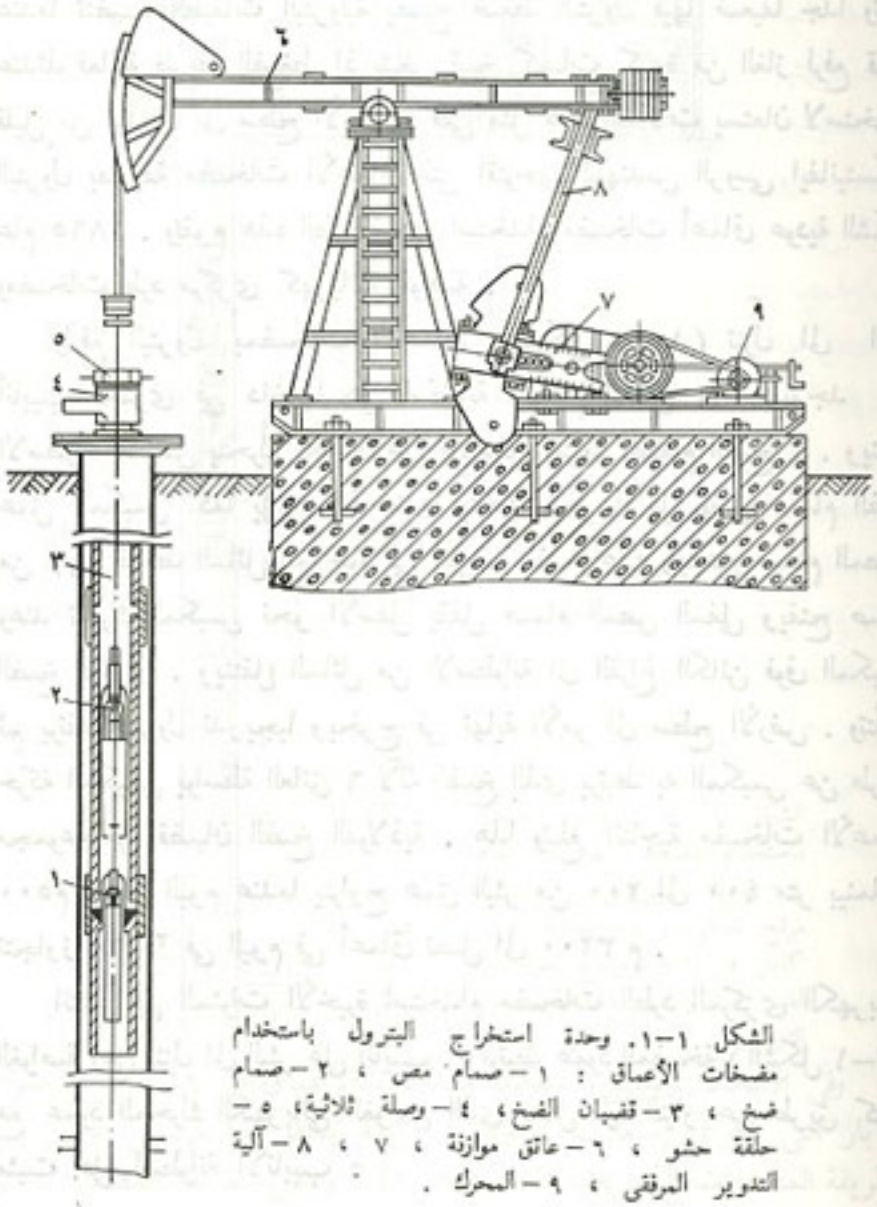
وثمة طريقة أخرى فى الحفر أكثر فعالية وتعتمد على استخدام محركات حفارة . وهنا تبقى مجموعة مواسير الحفر ثابتة بينما يدور المثقاب فقط بواسطة محرك كهربائى أو تربينة (عنفة turbine) خاصة تعمل من جراء سيل المحلول الغضارى المضغوط فى مواسير الحفر . هذا ويوضع المحرك الكهربائى أو التربينة فى طرف البئر فوق المثقاب مباشرة .

طرائق استخراج البترول من الآبار . يستخرج البترول من الآبار باحدى الطرائق الثلاثة : طريقة التدفق الطبيعى (النافورى) وطريقة الضغط (المصعد الغازى) وطريقة مضخات الأعماق .

ففى طريقة التدفق الطبيعى يرتفع البترول الى سطح الأرض تحت ضغط الطاقة الطبقية . وتنجم عن طريقة التدفق المكشوف خسارة فى كمية البترول والغاز المرافق وقد تسبب حدوث حرائق وتحطيم البئر . ولتفادى ذلك يجهز البئر قبل بدء عملية الاستغلال بمجموعة من أنابيب التدفق وتغلف فوهته

بهيكل تسليح حديدى يتحمل ضغطا عاليا مما يجعل تدفق البترول من البئر محدودا .

يستعان بهذه الطريقة فى المرحلة الأولى من استغلال البئر . وهى أكثر اقتصادية ولا تتطلب صرف كميات كبيرة من الطاقة من الخارج .

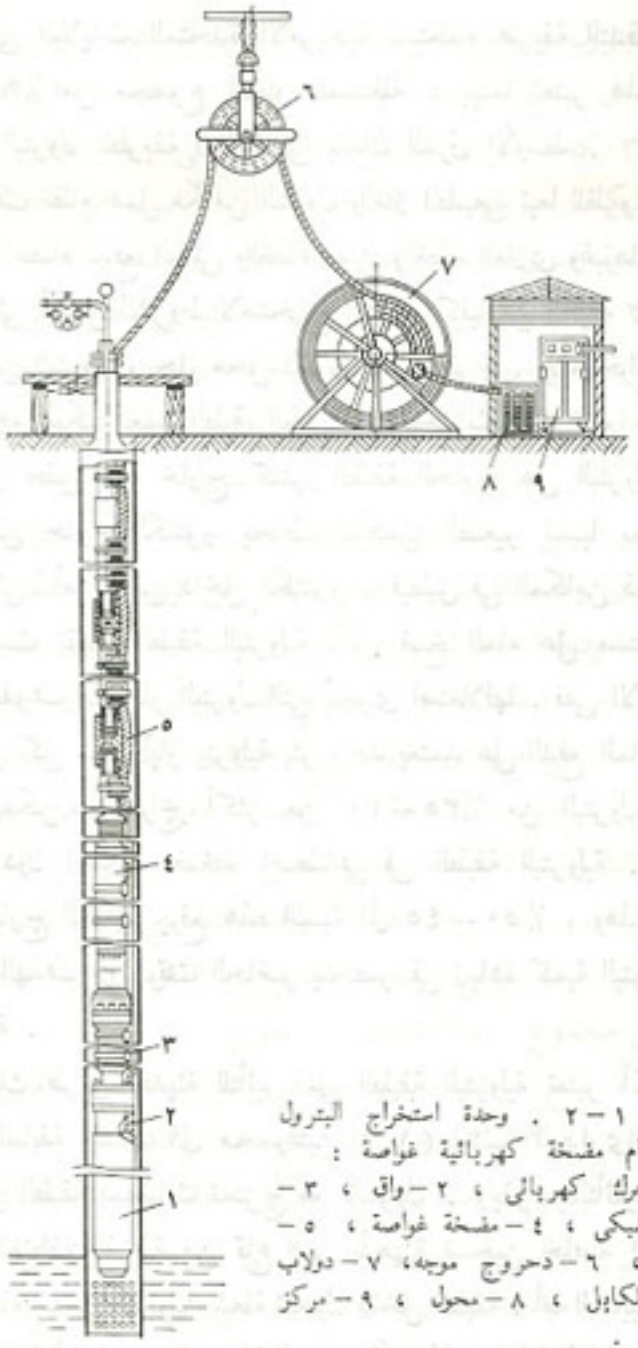


الشكل ١—١. وحدة استخراج البترول باستخدام مضخات الأعماق : ١ — صمام مص ، ٢ — صمام ضخ ، ٣ — قضبان الضخ ، ٤ — وصلة ثلاثية ، ٥ — حلقة حشو ، ٦ — عاتق موازنة ، ٧ ، ٨ — آلية التدوير المرفقى ، ٩ — المحرك .

ومع مرور الزمن يصبح ضغط البترول فى طبقاته غير كاف كى يرتفع تلقائيا الى سطح الأرض ؛ عندئذ تحل طريقة الضغط أو المصعد الغازى محل طريقة التدفق الطبيعى . ولهذا الغرض يركب فى البئر عامودان من الانابيب يتمركزان الواحد ضمن الآخر ويحقن فى الفراغ الدائرى المتكون بينهما غاز هيدروكربونى يمتزج مع البترول ويساعده على الارتفاع الى سطح الأرض . عندما تنضب الطبقات البترولية يصبح ضغط البترول فيها ضعيفا جدا وتقل عندئذ فعالية طريقة الضغط اذ ينبغى ضخ كميات كبيرة من الغاز لرفع قسم قليل من البترول الى سطح الأرض ؛ ففى مثل هذه الحالات يستعان لاستخراج البترول بطريقة مضخات الأعماق التى اقترحها المهندس الروسى ايفانيتسكى عام ١٨٦٥ . وتقوم هذه الطريقة على استخدام مضخات أعماق عودية الشكل ومضخات طرد مركزى كهربائية غواصة .

ولرفع البترول بمضخات الأعماق (الشكل ١ — ١) تنزل الى البئر أنابيب تحتوى فى داخلها على اسطوانة وصمام المص ١ . ويوجد فى الاسطوانة مكبس يتحرك نحو الأعلى والأسفل ومزود بصمام الضخ ٢ . وينظم عمل المكبس كما يلى : اذ عندما يتحرك نحو الأعلى يغلق صمام الضخ من جراء ضغط السائل الموجود فى أنابيب الضخ عليه وينفتح صمام المص. وعند تحرك المكبس نحو الأسفل يقفل صمام المص السفلى ويفتح صمام الضخ العلوى . وينتقل السائل من الاسطوانة الى الفراغ الكائن فوق المكبس ثم يرتفع البترول تدريجيا ويخرج فى نهاية الأمر الى سطح الأرض . وتتأمن حركة المكبس بواسطة العاتق ٦ لآلة الضخ الذى يرتبط به المكبس عن طريق مجموعة من قضبان الضخ الفولاذية ؛ هذا وتبلغ انتاجية مضخات الأعماق ٥٠٠م٣ فى اليوم عندما يتراوح عمق البئر من ٢٠٠ الى ٤٠٠ متر بينما لا تتجاوز ٢٠ م٣ فى اليوم فى أعماق تصل الى ٣٢٠٠ م .

انتشر فى السنوات الأخيرة استخدام مضخات الطرد المركزى الكهربائية الغواصة وهى تنزل الى البئر على أنابيب . ويرتبط عمود المضخة (الشكل ١—٢) مع عمود المحرك الكهربائى الغواص الذى يصل اليه التيار عن طريق كابل مثبت على اسطوانة الأنابيب ؛



الشكل ١ — ٢ . وحدة استخراج البترول باستخدام مضخة كهربائية غواصة :
١ — محرك كهربائى ، ٢ — واق ، ٣ — مرشح شبكى ، ٤ — مضخة غواصة ، ٥ — كابل ، ٦ — دحروج موجه، ٧ — دولاب لف الكابل ، ٨ — محول ، ٩ — مركز التوجيه .

وفى الاتحاد السوفييتى تستخدم مضخات الأعماق فى ٦٩٪ من مجموع الآبار التى يجرى استغلالها ، وتطبق طريقة التدفق الطبيعى فى ١٥٪ منها وطريقة المضخات الكهربائية الغواصة فى ١٢٪ ويبقى لطريقة المصعد الغازى

٤٪ . وفى الولايات المتحدة الأمريكية تستخدم طريقة التدفق الطبيعى فى أقل من ٨٪ من مجموع الآبار المستغلة ، بينما تعتبر هذه الطريقة فى استخراج البترول الطريقة الرائدة فى بلدان الشرق الأوسط .

يختلف نظام عمل مكامن البترول والغاز الطبيعى تبعا للظروف الجيولوجية الطبيعية : غطاء الدفع المائى والغطاء المرن والغطاء الغازى وغيرها . ويؤمن نظام الدفع المائى أفضل الشروط لاستخراج البترول كليا من الطبقة : فالماء يدخل الى المكمن البترولى ويحل محل البترول المستخرج . ولاستخراج البترول على أكمل وجه ممكن تعمد الطرق الحديثة الى احداث نظام دفع مائى اصطناعيا عن طريق حقن الماء خارج كنتور الطبقة الحاوية على البترول أو داخلها. ففى الحقن خارج الكنتور يحاط المكمن الصغير نسبيا بحلقة من آبار الدفع المائى . أما الحقن داخل الكنتور ، فيطبق فى المكامن ذات المساحات الكبيرة حيث تقطع الطبقة البترولية بآبار ضخ الماء على مستويات تتضمن ٣ — ٥ صفوف من آبار البترول التى يجرى استغلالها . ففى الاتحاد السوفييتى يوجد بين كل سبعة آبار بترولية بئر واحد يعتمد على الدفع المائى .

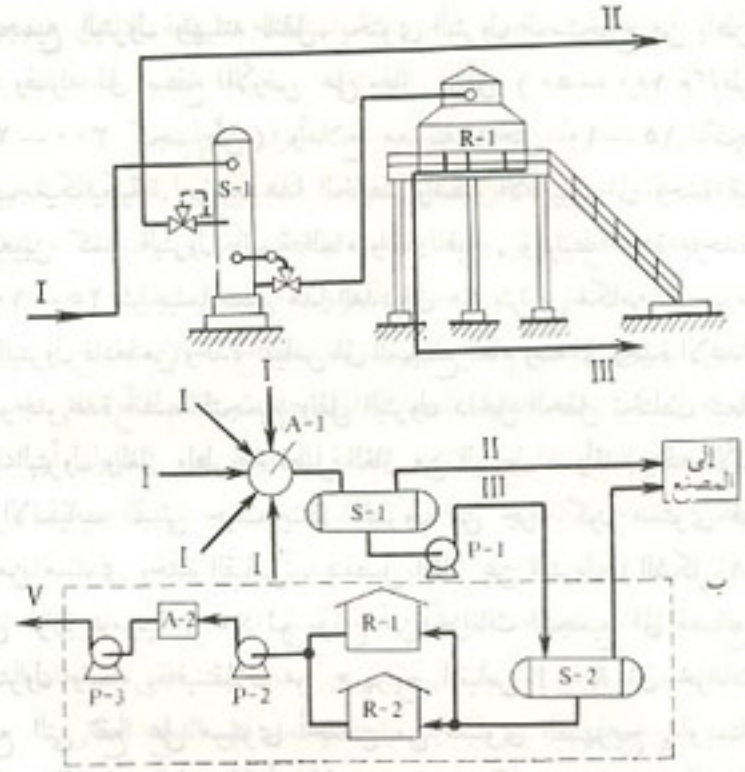
لا يمكن استخراج أكثر من ٣٠ — ٣٥٪ من البترول الموجود فى المكمن دون احداث ضغط اصطناعى فى الطبقة البترولية . ولكن الحقن المائى خارج الكنتور يرفع هذه النسبة الى ٤٥ — ٥٠٪ ، وهذا أمر هام جدا نظرا لأن الهدف فى الوقت الحاضر ينحصر فى زيادة كمية البترول المستخرج من الطبقة .

وهنالك طرائق حديثة للتأثير على الطبقة البترولية تعتبر أكثر فعالية من الطرائق السابقة وتقسم الى مجموعتين : ١) التأثير الحرارى على الطبقة ؛ ٢) حقن الطبقة بمذيبات تمتزج مع البترول . ويقوم التأثير الحرارى على تسخين المنطقة القريبة من قاع البئر بأجهزة تسخين خاصة أو حقن الطبقة بغاز أو ماء ساخن أو توليد شعلة تتحرك داخل الطبقة . أما المذيبات المستخدمة فى المجموعة الثانية فهى البروبان السائل والكحولات العليا والغازات الهيدروكربونية الدهنية . وثمة طريقة فعالة جدا فى هذا المجال تقوم على حقن الطبقة البترولية بحمض الكبريتيك والمواد الفعالة سطحيا .

تجميع البترول وتهيئته للنقل. يحتوى البترول المستخرج من باطن الأرض لدى وصوله الى سطح الأرض على غاز مرافق (٥٠ — ١٠٠ م٣/طن) وماء (٢٠٠ — ٣٠٠ كجم/طن) وأملاح معدنية (حتى ١٠ — ١٥ كجم/طن) وشوائب ميكانيكية . يوجه هذا الخليط بواسطة الأنابيب الى وحدة قياس يتم فيها تعيين كمية البترول ونسبة الماء والغاز فيه . ويرتبط عادة بوحدة القياس هذه ١٠ — ٢٥ بئرا بينما يصل هذا العدد الى ٨٠ بئرا فى مكامن غرب سيبيريا . يصل البترول قادما من وحدة القياس الى المجمع العام ومنه الى وحدة الاعداد للنقل.

توجد عدة أنظمة لتجميع ونقل البترول داخل الحقل تختلف تبعا لشروط انتقال البترول والغاز ولطريقة فصل الغاز من البترول . وأقدم هذه الأنظمة هو نظام الانسياب الذاتى حيث ينتقل البترول من جراء كون مستوى فوهة البئر أعلى من مستوى وحدة القياس . ينفصل الغاز عن البترول (الشكل ١ ، ٣ ، أ) فى فرازة عامودية $S-1$ ثم يوزع من خزانات التجميع الى مصانع الغاز . أما البترول والماء ، فينتقلان من صهريج القياس $R-1$ الى خزانات وحدة التجميع التى تقع على مستوى أخفض من مستوى الصهريج . ويمتاز نظام الانسياب الذاتى ببساطته الا أنه لا يؤمن فصلا كاملا للغاز من البترول . اذ أنه يبقى فى البترول بعد عملية الفصل حتى ٤٠ — ٥٠٪ من الغاز المرافق الذى يصل مع الطور السائل الى خزانات وحدة التجميع حيث يتطاير ويتبخر منطلقا فى الجو . هذا وتبلغ نسبة ما يضيع من الغاز والأجزاء الخفيفة أثناء التبخر ٣٪ من مجموع كمية البترول المستخرج .

وثمة أنظمة ضخ مختلفة أكثر فعالية ويتم فيها فصل الغاز على عدة مراحل (الشكل ١ — ٣ ، ب) . فالبترول هنا يندفع على حساب ضغطه الذاتى عند فوهة البئر الى وحدة التجميع المركزية مارا بوحدات القياس . ويتم فصل الغاز من البترول على عدة مراحل : فى الفرازة $S-1$ الواقعة بالقرب من وحدة القياس مباشرة (المرحلة الأولى) وفى وحدة التجميع المركزية (المرحلتان الثانية والثالثة) . يوجه الغاز من فرازات المرحلة الأولى لاستخدامه فى تدفئة المنازل والأبنية الصناعية والمراجل وغيرها . أما غاز مرحلتى الفصل الثانية والثالثة ، فيضخ بالضواغط الى مصنع معالجة الغاز . يصل البترول



الشكل ١ — ٣ . تجميع البترول والغاز فى حقول البترول بطريقتى الانسياب الذاتى (أ) والاحكام (ب) :
I — البترول من البئر ، II — الغاز الى مصنع المعالجة ، III — البترول الى مراكز التجميع ، IV — البترول للمستهلك. 1 — S و 2 — S — فرازتان ، 1 — R و 2 — R — صهريجان ، 1 — A — وحدة قياس آلية ، 2 — A — وحدة آلية لدفع البترول التجارى ، 1 — P و 2 — P و 3 — P — مضخات .

الخالى من الغاز المرافق الى وحدات نزع الماء والأملاح ، حيث تنخفض فيه نسبة الماء الى ٠,٢ — ٠,٨٪ وكمية الأملاح الى ٨٠ — ١٠٠٠ ملجم/لتر . وأخيرا ينقى الماء المفصول مع الأملاح من البترول ويضخ من جديد فى البئر الى الطبقة البترولية .

تبقى فى البترول ، بالرغم من تعرضه لفصل متعدد المراحل ، كمية كبيرة من الهيدروكربونات $C_1 - C_4$ التى قد تضيع اثناء ضخ البترول من خزان الى آخر أو عند حفظه ونقله . فللحيلولة دون حدوث ذلك ، ولتفادى تلوث

الهواء بالغازات والأجزاء الخفيفة يعمد فى معظم الحقول الى تثبيت البترول فى أبراج تكرير خاصة . وتجدر الاشارة الى أن البترول المثبت لا يحوى أكثر من ١٪ هيدروكربونات $C_1 - C_4$ فى حين أن هذه النسبة تبلغ ٢ — ٣٪ فى البترول غير المثبت . وأخيرا ينقل البترول الخالى من الماء والأملاح عبر الأنابيب أو بواسطة القطارات الى مصانع التكرير والمعالجة .

استخراج الغازات الطبيعية . تقسم مكامن الغازات الطبيعية الى مكامن غازية بحتة يتجمع الغاز فيها لوحده ومكامن غازية بترولية تكون فيها الهيدروكربونات الغازية مذابة فى البترول أو تقع فوق الطبقة البترولية مشكلة ما يسمى بالغطاء الغازى ومكامن التكاثف الغازى حيث يكون الغاز مشبعا بالهيدروكربونات السائلة . هذا وتتضمن عملية استخراج الغازات الطبيعية المراحل التالية : ضخ الغاز من باطن الأرض الى السطح وتجميع الغاز وتقدير كميته ثم اعداده للنقل .

يستخرج الغاز ، على غرار البترول ، من باطن الأرض خلال شبكة من الآبار . وبما أن الغاز يوجد فى باطن الأرض تحت ضغط مرتفع لذا تستخدم لاستخراجه بوجه عام طريقة التدفق الطبيعى . اذ يكفى فتح البئر المحفور فى طبقة الغاز كى يبدأ تدفق الغاز الى سطح الأرض . والمعلوم أن التدفق الحر للغاز يجعل استهلاك طاقة الطبقة الغازية غير اقتصادى وقد يؤدى الى تهدم البئر . ولهذا تركب عند فوهة البئر توصيلة مواسير (لتضييق الانبوب) تحد من تدفق الغاز . ويستمر استغلال المكمن الغازى ١٥ — ٢٠ سنة يستخرج خلالها ٨٠ — ٩٠٪ من مجمل احتياطى الغاز المتوفر فيه .

ولدى استخراج الغاز من البئر يهيأ للنقل فى الحقل مباشرة . اذ تفصل منه الشوائب الميكانيكية وأبخرة الماء والهيدروكربونات الثقيلة ، كما ينقى عند الضرورة من المركبات الكبريتية .

١ — ٣ . مراحل تطور صناعة البترول

نشوء صناعة البترول. ورد ذكر تحضير البترول والغاز الطبيعى من الصخور فى مختلف المخطوطات القديمة . فقد وصف هيرودوت وبلوتارخ

وبلينيوس منابع البترول التى كانت موجودة فى ذلك الوقت بالقرب من البحر الميت وفى سوريا والهند وبلاد الفرس وعلى شاطىء بحر قزوين . وكان الأقدمون يستعملون البترول فى الطب ولأغراض حربية وكمادة للبناء . ويحكى أن العلامة العربى أبو الحسن مسعودى قام بزيارة لمدينة باكو فى القرن العاشر حيث اطلع على منابع البترول الواقعة فى شبه جزيرة ابشيرون واقترح تصدير بترول باكو الى شبه جزيرة العرب وسوريا وبلدان أخرى .

بدأ استعمال البترول كوقود ومادة للاضاءة منذ وقت بعيد جدا . وبما أن المصابيح كانت تملأ بالبترول الطبيعى ، لذا فقد كان النوع الصافى والخفيف منه هو النوع المفضل بين مختلف أنواع البترول الطبيعى . ومع مرور الزمن أصبحت الكمية المستخرجة من البترول الخفيف لا تكفى لهذا الغرض. فبدأ تطبيق طريقة تقطير بدائية للبترول الثقيل بغية الحصول على زيت الاضاءة . وثمة معلومات تشير الى أن وحدات التقطير البدائى للبترول كانت موجودة فى القرون الوسطى فى مناطق ما وراء القفقاس وغرب أوكرانيا وعلى شاطىء نهر أوختا. وفى الفترة الواقعة بين عامى ١٨٢١ و ١٨٢٣ قام أخوة من عائلة دوبينين ببناء أول وحدة صناعية لتقطير البترول بالقرب من مدينة موزدوك الواقعة فى شمال القفقاس . وفى انكلترا بدئ بتقطير البترول فى عام ١٨٤٨ . وفى الولايات المتحدة الأمريكية شيدت أول وحدة تقطير للبترول من قبل بارنسدل وايبوت فى مدينة تيتوسفيل (ولاية بنسلفانيا) .

كان الجهاز الرئيسى فى جميع وحدات التقطير الأولى هو انبيق يعمل دوريا ، وكان الناتج النهائى الوحيد هو الكيروسين اللازم للاضاءة . وكان يحرق الجزء البنزينى الخفيف والمتبقى الثقيل (المازوت) لعدم الحاجة اليهما فى ذلك الوقت . وفى منتصف الثمانينات من القرن التاسع عشر حلت محل الأنابيق التى تعمل دوريا مجموعة متواحدة من الأنابيق تعمل باستمرار ، اخترعها المهندسون الروس اينتشيك وشوخوف ويلين . وفى عام ١٨٧٦ اخترع المرذاذ لحرق الوقود السائل مما ساعد على استخدام المازوت كوقود للمراجل البخارية . وفى العام نفسه أكد العالم الروسى الشهير مندلييف على امكانية الحصول من المازوت على زيوت التشحيم . وبدأت الزيوت البترولية بعد ذلك

تحل محل زيوت التشحيم ذات المنشأ النباتى والحيوانى . وشيدت فى روسيا والولايات المتحدة الأمريكية وبلدان أخرى مصانع لانتاج الزيوت من البترول .

وفى عام ١٨٩٠ سجل شوخوف وغافريلوف اختراعا لوحدة تقطير للبترول أنبوبية وتعمل باستمرار . وتتألف هذه الوحدة من مسخن حلزونى ومبخر وعمود تكرير وجهاز تبادل حرارى . وسرعان ما انتشرت وحدات التقطير هذه فى جميع أنحاء العالم . وقد بنى ترامبل عام ١٩١١ أول وحدة تقطير انبوبية فى الولايات المتحدة الأمريكية . ونشير فى هذا الصدد الى أن الوحدات الحديثة للتقطير الأولى للبترول تعتمد حتى الآن على المبادىء الأساسية لهذه الوحدات الانبوبية .

مراحل تطور تكنولوجيا معالجة البترول فى النصف الأول من القرن العشرين . منذ مطلع القرن العشرين ، وبالنظر الى اختراع المحركات ذات الاحتراق الداخلى وتطبيقها بشكل واسع ، أصبح البنزين أهم ناتج من نواتج معالجة البترول. فازدياد الطلب عليه فرض ضرورة بناء مصاف بترولية جديدة ، ووضع عمليات تساعد على تعميق استخلاص الأجزاء البنزينية من البترول .

وفى الفترة الواقعة بين عامى ١٩٠٠ و ١٩٢٥ وضعت طرائق الاستخلاص التضاغطى لأنواع البنزين الغازية من الغازات المرافقة للبترول ، ودرست المبادئ الأساسية لانتاج البنزين بالتكسير الحرارى للاجزاء البترولية الثقيلة . وفى عام ١٩١٣ بدأ فى مدينة وايتينج (فى ولاية انديانا فى الولايات المتحدة الأمريكية) تشغيل أول وحدة للتكسير الحرارى للأجزاء الغازولية تحت الضغط . واستمر بعد ذلك وضع واعداد عمليات التكسير الحرارى لمختلف أنواع المادة الأولية البترولية .

وفى العشرينات والثلاثينات من القرن الحالى أعدت دراسات نظرية وعملية مكثفة حول وضع عمليات تكنولوجية جديدة لمعالجة البترول . وبالنظر الى ارتفاع نسبة الانضغاط فى محركات السيارات ، فقد ازداد الطلب على أنواع البنزين التى تتصف بمقاومة عالية للفرقعة . ولهذا خصصت جميع عمليات معالجة البترول التى كانت معروفة فى تلك الفترة، ومنها التكسير الحفزى للقطارات

المتوسطة وألكلة الهيدروكربونات غير المشبعة بالايسوبوتان وبلمرة الألكنات C_3—C_4 للحصول على أنواع من البنزين ذات عدد أوكتانى مرتفع .

كان البترول يعالج فى روسيا القيصرية فى مصانع صغيرة زاد عددها عن ٦٠ مصنعا معظمها ملك للأجانب .

وبعد ثورة أكتوبر الاشتراكية العظمى (سنة ١٩١٧) طرأت تغيرات جذرية على صناعة البترول فى الاتحاد السوفييتى . فقد جرى تأميمها فى عام ١٩١٨ وأعيد بناؤها كليا فى السنوات اللاحقة . وفى الثلاثينات بنيت مصانع جديدة لمعالجة البترول فى القطاع الشرقى من البلاد (اوفا وايشيمباى وكويبيشوف) وذلك لاستغلال مكامن البترول التى اكتشفت آنئذ فى الأورال ومنطقة الفولغا .

وبحلول عام ١٩٤٠ ازداد حجم الكميات المستخرجة من البترول فى الاتحاد السوفييتى أكثر من ثلاث مرات عما كان عليه فى عام ١٩١٣ . وفى سنوات الحرب الوطنية الكبرى (١٩٤١ — ١٩٤٥) تم نقل معظم مصانع البترول فى الاتحاد السوفييتى الى المناطق الشرقية من البلاد .

وبالرغم من ظروف العمل القاسية جدا فى تلك الفترة ، فقد قامت هذه المصانع بتزويد الوطن وجبهة القتال بالوقود وزيوت التشحيم .

الصناعة البترولية فى النصف الثانى من القرن العشرين (١٩٥٠ — ١٩٨٢) .

تميز النصف الثانى من القرن العشرين بنمو سريع للصناعة البترولية . فقد بنيت فى هذه الفترة عشرات المصانع الجديدة فى البلدان الرأسمالية المتطورة مثل الولايات المتحدة الأمريكية وألمانيا الغربية واليابان وايطاليا كما ازداد حجم تصنيع البترول فى البلدان النامية كايران واندونيسيا والبحرين . وفى الستينات والسبعينات أنشئت من جديد الصناعة البترولية فى عدد من البلدان العربية ، وبخاصة المملكة العربية السعودية والكويت ، اللتين تعتبران من أضخم البلدان المنتجة للبترول .

وفيما يلى عرض لتطور تصنيع البترول فى بعض بلدان العالم مقدرا بملايين الأطنان :

	١٩٦٠	١٩٧٠	١٩٧٥
الولايات المتحدة الأمريكية	٣٩٩,٢	٥٣٥,٦	٦١٣,١
اليابان	٢٧,٥	١٦٧,٥	٢١٩,٨
فرنسا	٣٣,٣	١٠٠,٤	١١٠
ايطاليا	٣٠,٧	١١٦,٤	٩٥,٢
بريطانيا	٤٣,٧	١٠٠,٩	٩٣,٨
المانيا الغربية	٢٧,٨	١٠٦,٤	٩٢,٩
كندا	٣٧,٩	٥٨,٣	٨٣,٥
هولندا	١٨,٧	٦١,٢	٥٧,٦
فنزويلا	٤٧	٦٤,١	٤٣,١
البرازيل	٩	٢٥,٣	٤٣
اسبانيا	٤	٣٢,٤	٤٢,٩
المكسيك	١٣,٦	٢٤,١	٣٣,٥

وفى الاتحاد السوفييتى كان حجم تصنيع البترول فى ازدياد مستمر . ففى الفترة الواقعة بين عامى ١٩٥٠ و ١٩٨٠ تم افتتاح وتشغيل مصانع جديدة فى مختلف مناطق البلاد . وأخذت مصانع معالجة وتكرير البترول تنتشر فى أماكن الاستهلاك العام للمنتجات البترولية . وبدأ البترول الخام يصل اليها عن طريق الانابيب من حقول البترول . وأصبحت المنتجات الجاهزة توزع على المستهلكين فى مختلف أنحاء البلاد عن طريق وسائط النقل البرى والنهرى والبحرى وغيرها . وبنيت مصانع جديدة لتصنيع البترول فى المناطق الغربية والشمالية الغربية (كمصنعى نوفوبولوتسك وموزيرسك فى بيلوروسيا ومصنع كرمنتشوج فى أوكرانيا ومصنع كبريش فى محافظة لينينغراد) وفى وسط البلاد وشرقها ، وكازاخستان وآسيا الوسطى . ونتيجة لذلك فقد وصل حجم تصنيع البترول فى عام ١٩٤٩ الى ما كان عليه قبل الحرب العالمية الثانية .

لقد تحسنت كثيرا نوعية المنتجات البترولية بعد تطبيق عمليات الاصلاح الحفزى والتنقية الهيدرولية . والمعروف أن العلماء السوفييت زيلينسكى ومولدافسكى وكازانسكى وغيرهم قاموا بوضع المبادئ النظرية لعملية الاصلاح الحفزى على حفازات بلاتينية وأكسيدية . اذ يمكن بواسطة هذه العملية تحويل أنواع البنزين المقطرة مباشرة وذات العدد الأوكتانى المنخفض الى مكونات

يتراوح عددها الأوكتانى من ٩٥ الى ١٠٠ درجة . وفى النصف الثانى من القرن العشرين تم بناء وحدات الاصلاح الحفزى فى العديد من المصانع فى الاتحاد السوفييتى وبلدان أخرى .

ان الناتج الثانوى فى عملية الاصلاح الحفزى هو الهيدروجين . وهذا الهيدروجين يستعمل فى مصانع معالجة المادة الخام الكبريتية من أجل تنقية وقود الديزل وكيروسين الطائرات وكيروسين الاضاءة وغيرها من الأجزاء البترولية تنقية فعالة من المركبات الكبريتية .

تتطور باستمرار عمليات الاصلاح الحفزى والتكسير الحفزى والتنقية الهيدرولية . ونشير فى هذا المجال الى أن استخدام حفازات جديدة تحوى نسبة من الرينيوم والاريديوم وغيرهما من الفلزات الثمينة فى عملية الاصلاح يسمح ليس فقط بزيادة مردود البنزين ذى العدد الاوكتانى المرتفع من ٨٢ الى ٨٨ — ٩٠٪ وانما يرفع العدد الاوكتانى ٢ — ٤ درجات أيضا . وقد أدى استخدام حفازات جديدة تحتوى على الزيوليت فى وحدات التكسير الحفزى الى رفع مردود البنزين مرة ونصف . وانخفضت انخفاضا حادا من جراء ذلك كمية الكوك المتكون أثناء العملية .

وتطورت تكنولوجيا صناعة زيوت التشحيم ، ودخلت حيز التنفيذ فى الصناعة عمليات نزع الاسفلت ونزع البارافين والتنقية الانتقائية والمهدرجة التى حلت محل عمليتى التنقية الحمضية والقلوية القديمتين . وقد ساعد تطبيق هذه العمليات الجديدة على وضع طرائق للحصول على زيوت تشحيم عالية الجودة من أية مادة أولية بترولية على الاطلاق .

ومن المنتظر أن تحل فى المستقبل القريب عدة قضايا تكنولوجية هامة فى مجال صناعة زيوت التشحيم : فمن المفروض ايجاد مواد تشحيم تتمتع بلزوجة منخفضة فى درجات الحرارة السالبة (تحت الصفر) وتوسيع قاعدة المواد الخام اللازمة للحصول على الزيوت ورفع دليل لزوجة الزيوت الأساسية . ولكى تستغل الزيوت وتقوم بمهمتها على أكمل وجه لا بد أن تضاف اليها مواد خاصة ترفع مقاومتها للتآكل والأكسدة وغير ذلك .

والمهمة المطروحة حاليا أمام صناعة معالجة البترول والصناعة البتروكيميائية

هى العمل على زيادة انتاج المواد المضافة الهامة مثل المواد السلفونية والسوكسينيميدية والايميدية وغيرها .

وبدأت مؤخرا مرحلة هامة فى تطوير الصناعة البترولية الا وهى الانتقال والاتجاه نحو بناء وحدات مجمعة ضخمة لمعالجة البترول . فبدلا من الوحدات الصغيرة للتقطير الأولى للبترول تبنى فى الاتحاد السوفييتى اعتبارا من عام ١٩٦٧ وحدات مجمعة لنزع الأملاح كهربائيا والتقطير الأولى والثانوى تبلغ قدرة كل منها ٦ — ٨ مليون طن سنويا . وقد حلت محل وحدات الاصلاح الحفزى التى تبلغ قدرتها ٣٠٠ ألف طن ، وحدات ضخمة أخرى تنتج من ٦٠٠ ألف طن الى مليون طن فى العام الواحد .

وفى بعض مصانع البترول فى الاتحاد السوفييتى بدأت تعمل وحدات مجمعة لمعالجة البترول من النوع ГК — 3 و JIK — 6y . فالوحدات ГК — 3 تتضمن أقساما لتقطير البترول والتكسير الحرارى والتكسير الحفزى والتجزئة الغازية. وتخصص الوحدة JIK — 6y للمعالجة السطحية للبترول وتتألف من الأقسام التالية : قسم لنزع الأملاح والتقطير تحت الضغط الجوى استطاعته ٦ ملايين طن فى العام وقسم للاصلاح الحفزى استطاعته مليون طن فى العام قسم للتنقية الهيدرولية لوقود الديزل والكيروسين وقسم للتجزئة الغازية . وقد تبين عند بناء الوحدة JIK — 6y لتحل محل مجموعة الوحدات المستقلة أنه يمكن توفير أكثر من ١٥٪ من مواد البناء المعدنية وخفض استهلاك الطاقة بمقدار ٧٪ وتقليص نفقات الاستثمار بنسبة ١٠ — ١٥٪ . وخلال السنوات العشر الأخيرة تم بناء وحدات مجمعة ضخمة للمعالجة السطحية والعميقة للبترول فى مصانع البترول فى اليابان والعراق والمملكة العربية السعودية وفرنسا وبريطانيا .

ان تقليص مصادر البترول الخام يفرض العمل على استغلال البترول بشكل مناسب والحد من استهلاك الاجزاء البترولية كوقود للمراجل والأفران . وتساعد منجزات العلم والتكنيك فى مجال المعالجة الحفزية الحرارية للمازوت على تحقيق زيادة فى مردود المنتجات البترولية الفاتحة . ولتنفيذ برامج المعالجة العميقة للمازوت لابد من حل قضية اعداد وتهيئة المادة الخام اعدادا جيدا

وتحريرها من المواد المثبطة للحفاز (كالفلزات والأسفلتينات والكبريت وغيرها) . وتتطلب هذه المعالجة أجهزة خاصة تعمل تحت ضغوط عالية وفى درجات حرارة مرتفعة ولا تتأثر بالهيدروجين وكبريتيد الهيدروجين .

والمجال الأفضل والفعال جدا لاستغلال البترول هو استخدامه كمادة أولية فى مختلف الاصطناعات العضوية . ففى البلدان المتطورة تستهلك الصناعة البتروكيميائية ٧ — ٨٪ من الحجم الكلى للبترول المصنع . وهى تنمو بوتائر أسرع منها عند فروع الصناعة الأخرى . ونشير هنا على سبيل المثال أن تصنيع المنتجات البتروكيميائية الهامة فى الاتحاد السوفييتى والولايات المتحدة الأمريكية ازداد عدة مرات خلال الفترة الواقعة بين عامى ١٩٦٠ و ١٩٨٠ .

وانتشر بشكل واسع استخدام البترول الخام فى الصناعة لانتاج الأحماض الدهنية الاصطناعية والكحول الاصطناعى وبولى الاوليفينات والكاوتشوك الاصطناعى والألياف الاصطناعية . وقد جاء استخدام البترول الخام فى هذه الصناعات ليوفر كميات كبيرة من المواد الغذائية (كالحبوب والبطاطس والدهون) كانت تستهلك فى الماضى لأغراض صناعية .

ويتوقع حدوث تطور لاحق فى الصناعة البتروكيميائية فى السنوات القادمة . ففى صناعة الأوليفينات الدنيا مثلا (الاثيلين والبروبيلين) ينتظر أن يتم التحول الى استخدام أنواع جديدة من المادة الخام والاستفادة من الأجزاء الثقيلة بما فى ذلك زيوت الغاز المحضرة تحت الضغط الجوى العادى وتحت التفريغ أيضا . وفى صناعة الأسيتالدهيد ستحل عملية الأكسدة المباشرة للاثيلين محل طريقتى تحضيره من الاسيتيلين والكحول الاثيلى . ومن المتوقع أن تصبح الطريقة الكومولية هى الطريقة السائدة فى تحضير الفنول والأسيتون وأن تحل عمليات الاصطناع الأوكسوى oxo—sintesis محل الطرائق القائمة على معالجة الاسيتالدهيد وذلك فى صناعة الكحولات البيوتيلية و ٢ — اثيل الهكسانول .

ومن المهمات المطروحة أمام العاملين فى مجال كيمياء البترول هى مهمة رفع الانتقائية التى لا تتجاوز فى بعض العمليات (كصناعة أكسيد الاثيلين والفنول والايسوبرن والأحماض الدهنية) ٣٥ — ٧٠٪ فقط . ومن المؤكد أن الانتقائية المنخفضة تسبب ضياع كميات اضافية من المادة الخام والحفازات والكواشف .

الباب الثانى

تصنيف أنواع البترول

٢ — ١ . التصنيفات العلمية

تختلف أنواع البترول المستخرجة من مكامن مختلفة ، وحتى المستخرجة من آبار مختلفة فى مكمن واحد ، عن بعضها البعض فى الخواص الفيزيائية والكيميائية . والمعلوم أن خواص البترول بالذات هى التى تعين اتجاه معالجته وتؤثر تأثيرا حاسما على نوعية المنتجات البترولية . وتصنيف أنواع البترول يعكس الطبيعة الكيميائية لكل نوع ويلعب دورا رئيسيا أثناء اختيار الطريقة الأفضل للمعالجة .

فاعتمادا على المعطيات الخاصة بفصيلة البترول يمكن ابدال البترول المستخدم سابقا فى هذه العملية التكنولوجية أو تلك بمادة خام من نوع جديد .

هنالك تصنيفات عديدة لأنواع البترول نذكر منها التصنيفات الكيميائية والوراثية والصناعية والتجارية . وفى المراحل الأولى من تطور صناعة البترول كانت الكثافة تعتبر دليلا قاطعا لنوعية البترول ، وكانت أنواع البترول تقسم حسب كثافتها الى أنواع خفيفة ($\rho_{15}^{15} < 0{,}828$) ومتوسطة الثقل ($0{,}828 \div 0{,}884 = \rho_{15}^{15}$) وثقيلة ($\rho_{15}^{15} > 0{,}884$) . فالأنواع الخفيفة غنية بالاجزاء البنزينية وتحتوى على نسبة قليلة من الراتينجات والكبريت . وتحضر من هذه الأنواع زيوت تزليق عالية الجودة . أما الأنواع الثقيلة ، فتتميز باحتوائها على نسبة عالية من الراتينجات . وللحصول منها على الزيوت لابد من استخدام طرائق تنقية خاصة كمعالجتها مثلا بمذيبات انتقائية ومازات وما شابه ذلك . ولكن الأنواع الثقيلة تعتبر مادة اولية مفضلة لانتاج القار بمختلف أنواعه . هذا وان تصنيف أنواع البترول حسب الكثافة تقريبى جدا ، اذ تبين بالتجربة أن المواصفات المذكورة أعلاه لم تتأكد فى حالات معروفة .

هنالك تصنيف كيميائى لأنواع البترول اقترحه معهد التعدين الأمريكى . ويعطى هذا التصنيف معلومات أكثر دقة عن البترول ، وهو يقوم على العلاقة بين الكثافة والتركيب الهيدروكربونى لأنواع البترول . وبناء على ذلك يدرس أولا الجزء الذى يتقطر تحت الضغط الجوى العادى بين الدرجتين ٢٥٠ — ٢٧٥ مئوية (الجزء المميز للقسم الخفيف من البترول) ، ثم الجزء الذى يتقطر بين الدرجتين ٢٧٥ — ٣٠٠ مئوية وتحت ضغط قدره ٥,٣ كيلوباسكال (الجزء المميز للقسم الثقيل من البترول) . وبعد تعيين كثافة كل جزء من هذين الجزئين ينسب القسمان الخفيف والثقيل من البترول الى فصيلة واحدة من بين ثلاث فصائل طبقا للحدود المعتمدة بالنسبة لأنواع البترول المختلفة (الجدول ٢ — ١) . وأخيرا تعين ، اعتمادا على المعطيات الخاصة بالأجزاء

الجدول ٢ — ١

المقاييس الخاصة بالتصنيف المقترح من قبل معهد التعدين الأمريكى

الجزء	كثافة أجزاء البترول ذى		
	الأساس البارافينى	الأساس المتوسط	الأساس النفتينى
٢٥٠—٢٧٥°م (تحت الضغط الجوى العادى)	< ٠,٨٢٥١	٠,٨٢٥١—٠,٨٥٩٧	> ٠,٨٥٩٧
٢٧٥—٣٠٠°م (تحت الضغط ٥,٣ كيلوباسكال)	< ٠,٨٧٦٢	٠,٨٧٦٢—٠,٩٣٣٤	> ٠,٩٣٣٤

المميزة ، الفصيلة التى يجب أن ينتمى اليها البترول من بين سبع فصائل (الجدول ٢—٢) . ويتلخص عيب هذا التصنيف فى أن الحدود المعتمدة بين كثافات الاجزاء المميزة هى حدود شرطية بحتة ، وأن تسمية بعض الفصائل لا تعكس تركيباً حقيقياً للبترول .

اقترح معهد أبحاث البترول فى مدينة جروزنى فى الاتحاد السوفييتى تصنيفا أصيلا يعكس تركيباً كيميائياً للبترول. ويستند هذا التصنيف على أن كل نوع من أنواع البترول يحتوى على نسبة غالبة من فصيلة أو عدة فصائل

الجدول ٢ — ٢

التصنيف الكيميائى المقترح من قبل معهد التعدين الأمريكى

الرقم	نوع البترول	نوع القسم الخفيف من البترول	نوع القسم الثقيل من البترول
١	بارافينى	بارافينى	بارافينى
٢	بارافينى — متوسط	بارافينى	متوسط
٣	متوسط — بارافينى	متوسط	بارافينى
٤	متوسط	متوسط	متوسط
٥	متوسط — نفتينى	متوسط	نفتينى
٦	نفتينى — متوسط	نفتينى	متوسط
٧	نفتينى	نفتينى	نفتينى

من الهيدروكربونات . وبناء على ذلك تقسم أنواع البترول الى بترول بارافينى وبترول بارافينى نفتينى وبترول نفتينى وبترول بارافينى نفتينى عطرى (أروماتى) وبترول نفتينى عطرى وبترول عطرى .

ففى البترول البارافينى تحتوى جميع الأجزاء على نسبة كبيرة من الألكانات : فالجزء البنزينى يحوى لا أقل من ٥٠٪ كما يحوى الجزء الزيتى أكثر من ٢٠٪ ألكانات . وكامثلة نموذجية لأنواع البترول البارافينى نخص بالذكر أنواع البترول المستخرج من شبه جزيرة مانجيشلاك . وتحتوى أنواع البترول البارافينى النفتينى ، بالاضافة الى الألكانات ، على كميات لابأس بها من الألكانات الحلقية فى حين أن نسبة الأرينات فيها ليست كبيرة . وكما هو الحال بالنسبة الى أنواع البترول البارافينى الصرف ، فان هذه الانواع من البترول فقيرة بالراتينجات والأسفلتينات أيضا . وهى منتشرة فى المكامن الضخمة الواقعة فى غرب سيبيريا وفى حوض الفولغا — الأورال . وتتميز أنواع البترول النفتينى باحتوائها على نسبة عالية (حتى ٦٠٪ وأكثر) من الألكانات الحلقية فى جميع الأجزاء وهى فقيرة بالألكانات وتوجد فيه الراتينجات والأسفلتينات بكميات محدودة أيضا. وكمثال على هذه الفصيلة من البترول نخص بالذكر البترول المستخرج فى منطقة باكو وامب ومايكوب . أما

البترول البارافينى النفتينى العطرى ، فيحتوى على هيدروكربونات الفصائل الثلاثة بكميات متساوية تقريبا . وهو فقير بالبارافين الصلب (لا أكثر من ١,٥٪) كما تبلغ نسبة الراتينجات والأسفلتينات فيه ١٠٪ . ويتصف البترول النفتينى العطرى باحتوائه على نسبة غالبة من الألكانات الحلقية والأرينات وخاصة فى الأجزاء الثقيلة منه . وتوجد الألكانات بنسبة قليلة فى الأجزاء الخفيفة منه ولا تتجاوز نسبة البارافين الصلب فيه ٠,٣٪ بينما تبلغ نسبة الراتينجات والأسفلتينات ١٥ — ٢٠٪ . وأخيرا يمتاز البترول العطرى بكثافة عالية وتوجد الأرينات بنسبة كبيرة فى جميع أجزائه . وينتمى البترول المستخرج فى كازاخستان وحوض الفولغا الى هذه الفصيلة من البترول .

٢ — ٢ . التصنيف التكنولوجى

يطبق التصنيف التكنولوجى لأنواع البترول (الجدول ٢—٣) فى الاتحاد السوفييتى منذ عام ١٩٦٧ . وبموجب هذا التصنيف يقسم البترول الى فصائل (حسب نسبة الكبريت فى البترول والبنزين ووقود الديزل والوقود النفاث) وأنواع (حسب مردود الأجزاء التى تنفصل حتى الدرجة ٣٥٠ مئوية) والى مجموعات (حسب النسبة الاحتمالية للزيوت الأساسية) وفئات (حسب دليل لزوجة الزيوت الاساسية) وأصناف (حسب نسبة البارافين * فى البترول) .

البترول القليل الكبريت (الفصيلة الأولى) : ويحتوى على ٠,٥٪ كبريت على الأكثر وتتوزع هذه النسبة على الأجزاء التالية : البنزين (٠,١٥٪) والوقود النفاث (٠,١٪ على الأكثر) ووقود الديزل (٠,٢٪ على الأكثر) . ولكن عندما تتمركز المركبات الكبريتية فى الأجزاء المتبقية الصلبة بينما تحتوى الأجزاء الخفيفة على الكبريت بكميات لاتتجاوز الحدود الخاصة بالفصيلة الأولى فانه يجب عندئذ أن ينسب البترول نفسه الى البترول القليل الكبريت .

البترول الكبريتى (الفصيلة الثانية) يحوى من ٠,٥١ الى ٢٪ كبريت . وتتوزع هذه النسبة على الأجزاء التالية : البنزين (٠,١٥٪ على الأكثر)

* فى مجال البترول ، يطلق اسم البارافينات على الهيدروكربونات الصلبة الموجودة فى البترول والمنتجات البترولية .

2—1571

الجدول ٢—٣

التصنيف التكنولوجى لأنواع البترول

الفصيلة	النسبة المئوية للكبريت (% من الكتلة)			النوع	مردود الأجزاء التى تنقطر حتى الدرجة ٣٥٠ م (بالنسبة المئوية من الكتلة)	المجموعة	النسبة الاجمالية للزيوت الأساسية (% من الكتلة)		الفئة	دليل لزوجة الزيوت الأساسية	الصنف	نسبة الألكانات فى البترول (% من الكتلة)
	فى البترول	فى البنزين (٢٠٠°م)	فى الوقود النفاث (١٢٠—٢٤٠°م)	فى وقود الديزل (٢٤٠—٣٥٠°م)			على أساس البترول	على أساس المازوت (> ٣٥٠°م)				
I	٠,٥٪	٠,١٥٪	٠,١٪	٠,٢٪	T_1	٤٥٪	M_1	٢٥٪	٤٥٪	T_1	٨٥	P_1	١,٥٠٪
II	٠,٥١—٢٪	٠,١٥٪	٠,٢٥٪	١٪	T_2	٤٥—٣٠٪	M_2	٢٥—١٥٪	٤٥٪	T_1	٨٥	P_2	١,٥١—٣٪
III	٢٪	٠,١٥٪	٠,٢٥٪	١٪	T_3	٣٠٪	M_3	١٥٪	٣٠٪	T_3	٨٥—٤٠	P_3	٣٪

والوقود النفاث (٠,٢٥٪ على الأكثر) ووقود الديزل (١٪ على الأكثر) . واذا كانت نسبة الكبريت فى جزء أو عدة أجزاء من هذه الأجزاء الخفيفة أعلى من النسب المذكورة يتوجب عندئذ انساب البترول الى النوع الكثير الكبريت . واذا كانت الاجزاء الخفيفة من البترول الكثير الكبريت توافق من حيث نسبة الكبريت فيها المواصفات الخاصة بالأجزاء الخفيفة من بترول كبريتى فانه ينبغى عندئذ اعتبار البترول المذكور كبريتيا حتى ولو كانت نسبة الكبريت فيه أكثر من ٢٪ .

البترول الكثير الكبريت (الفصيلة الثالثة) يحوى أكثر من ٢٪ كبريت .

يقسم البترول حسب مردود الأجزاء الصافية التى تتقطر حتى الدرجة ٣٥٠ مئوية الى ثلاثة أنواع (T_1 و T_2 و T_3) ، كما يقسم الى أربع مجموعات (M_1 و M_2 و M_3 و M_4) وذلك حسب النسبة الاجمالية للزيوت الأساسية الخفيفة والثقيلة ، وأخيرا يقسم البترول الى فئتين (I_1 و I_2) وذلك تبعا لقيمة دليل لزوجة الزيوت الأساسية المستخلصة منه .

واذا كان البترول يحوى ١,٥٪ بارافين على الأكثر وكان بالامكان الحصول منه ، دون اللجوء الى عملية نزع البارافين على وقود نفاث وزيوت أساسية ووقود ديزل شتوى يتقطر بين الدرجتين ٢٤٠ ــ ٣٥٠ مئوية ودرجة تجمده لا تنخفض عن ــ ٤٥° مئوية ، أمكن القول بأن هذا البترول قليل البارافين (الصنف P_1) . ولكن عندما يتعذر الحصول على أحد المنتجات المذكورة دون اللجوء الى عملية نزع البارافين ، فان هذا البترول يعتبر عندئذ بارافينيا (الصنف P_2) .

يستحصل من البترول البارافينى (الصنف P_2) الحاوى على ١,٥ ــ ٦٪ بارافين ، دون اللجوء الى عملية نزع البارافين ، على الوقود النفاث ووقود ديزل صيفى (الجزء ٢٤٠ ــ ٣٥٠°م ودرجة التجمد لا تقل ١٠°م) . أما الزيوت ، فيحصل عليها من هذا البترول بنتيجة عملية نزع البارافين . ويحوى البترول الكثير البارافين (P_3) أكثر من ٦٪ بارافين . ويمكن الحصول منه حتى على وقود ديزل صيفى ولكن بعد اجراء عملية نزع البارافين فقط .

الباب الثالث

منشأ البترول

تعتبر قضية منشأ البترول وتشكل مكامنه على مدار سنوات عديدة من أعقد المشاكل فى العلم الحديث ، فبالاضافة الى كونها قضية معرفة وادراك بحتة الا أنها ذات أهمية عملية كبيرة فى مجال البحث والتنقيب عن البترول وتقدير الاحتياطى الصناعى والمتوقع منه .

ويمكن القول أن هذه المشكلة قد حلت أساسا فى الوقت الحاضر . فقد انتقلت من مجال التخمين والافتراض وأصبحت نظرية معللة ومنظمة تعتمد على المنشأ العضوى للبترول . ولكن يوجد حتى الآن بين الجيولوجيين والكيميائيين أيضا أنصار يدعمون وجهات النظر المختلفة حول فرضية المنشأ اللاعضوى للبترول .

٣ ــ ١ . فرضيات المنشأ اللاعضوى للبترول

تأتى الفرضية الكونية التى اقترحها سوكولوف (عام ١٨٩٢) كأحد الاحتمالات المتعلقة بالمنشأ اللاعضوى للبترول . وهى تعيد تشكل هيدروكربونات البترول من الكربون والهيدروجين الى المراحل الأولى لتكون الكرة الأرضية والكواكب الأخرى من المجموعة الشمسية . وتقول هذه الفرضية بأن الصهارة (الماغما magma) قد امتصت أثناء تكتل الكرة الأرضية الهيدروكربونات التى كانت قد تشكلت قبل ذلك . وعندما بدأت الصهارة تتبرد نفذت الهيدروكربونات عن طريق الشقوق والتصدعات الى الصخور الرسوبية فى القشرة الأرضية . اذن ، فالبترول « الأرضى» يعتبر ، بموجب هذه الفرضية، ناتجا من تحول هيدروكربونات الفضاء الكونى الأولية التى سقطت على الأرض مع أشكال أخرى من المادة الكونية .

لا تعتمد الفرضية الكونية على أية حقائق باستثناء تواجد الميثان فى جو بعض الكواكب . ولكن الميثان هو شئ والبترول ، بتركيبه المتنوع ، شىء آخر . ومن الواضح أن هذه الفرضية وما شابهها ذات طابع تأملى مبسط ولا تطرح على بساط البحث موضوع منشأ البترول بالذات بل تنقله الى مجالات تصعب دراستها والبحث فيها .

ولكن مندلييف طرح فرضية أخرى (عام ١٨٧٧) كانت أكثر اقناعا فى ذلك الوقت . فالمعروف أن الهيدروكربونات تتكون من جراء تأثير الماء على بعض كربيدات الفلزات . وقد اعتمد مندلييف هذا التفاعل أساسا لفرضيته ، متصورا أن عملية تشكل البترول جرت على النحو التالى : فالماء كان ينفذ الى باطن الأرض عن طريق شقوق بلغ عمقها عشرات الكيلومترات ، ثم بدأت كربيدات الفلزات المتوفرة هناك بالتفاعل معه مكونة الهيدروكربونات.

وبالفعل فقد تبين من التجارب المختبرية أنه عند تفاعل كربيدات الفلزات مع الماء أو الأحماض تتكون هيدروكربونات سائلة تشبه البترول برائحتها ومظهرها الخارجى . ولم يعرف فى نواتج التفاعل من بين الهيدروكربونات سوى الميثان والاثيلين والاسيتيلين * .

وتابع مندلييف افتراضاته قائلا أن الهيدروكربونات كانت تتبخر من جراء الحرارة العالية فى باطن الأرض وترتفع الى منطقة أقل ضغطا هى القشرة الأرضية الخارجية الباردة والمؤلفة من صخور رسوبية . وهنا تم على ما يبدو ، تشكل المكامن الصناعية للبترول والغاز الطبيعى .

يمكن توجيه الاعتراضات التالية على فرضية مندلييف : فالبترول ، حسب المفاهيم الحديثة ، يتألف من عدد ضخم من هيدروكربونات معقدة ذات قوانين خاصة بها ولا يمكن الحصول عليها بتفاعلات الكربيدات مع الماء ، كما أن امكانية اصطناع الهيدروكربونات من أكسيد الكربون والهيدروجين حسب تفاعل فيشر – تروبش لا يمكن اعتبارها حلا للمشكلة ، نظرا لأن هذا

* قام مواسان (عام ١٨٩٦) بتفكيك كربيدات اليورانيوم بواسطة الماء وحصل بذلك ، بالاضافة الى الهيدروكربونات الغازية والسائلة ، على هيدروكربونات صلبة أيضا . ويبدو أن هذه الهيدروكربونات قد تشكلت نتيجة البلمرة الاشعاعية للاثيلين والألكانات الأخرى .

التفاعل يتطلب نسبا متكافئة جزيئيا بين المواد المتفاعلة ومواد حفازة نقية ، الأمر الذى لا يمكن أن يتوفر فى باطن الأرض . ومن غير المفهوم بتاتا كيف أن الماء استطاع الانتقال من منطقة الضغوط المنخفضة على سطح الأرض الى منطقة الضغوط العالية فى باطن الأرض .

وبالرغم من كل ذلك ، فان فرضية مندلييف تعتبر تقدمية بالنسبة لذلك الوقت . فقد وضعت فيها لأول مرة قضية منشأ البترول على أساس علمى ، كما أعطت تفسيرا مقبولا لظاهرة تواجد المكامن البترولية المعروفة فى ذلك الوقت عند سفوح السلاسل الجبلية . ونضيف هنا بأن مندلييف نفسه ، وهو الذى اقترح الفرضية اللاعضوية ، اعتبر المنشأ العضوى أساسا لتشكل البترول فى منطقة باكو .

وثمة فرضية أخرى اقترحها كودريافتسيف تؤكد المنشأ اللاعضوى للبترول . وتنص هذه الفرضية على أن البترول السائل يوجد منذ البداية أو يتكون فى الصهارة (الماغما) بكميات قليلة ثم ينفذ خلال الشقوق والتصدعات الى الصخور الرسوبية حيث يملأ هناك الاحجار الرملية المسامية . ولم يستطع واضع هذه الفرضية ، وانصارها من بعده ، تفسير آلية تشكل البترول ولكنهم استندوا استنادا غامضا ومبهما على اصطناع الهيدروكربونات من أكسيد الكربون والهيدروجين حسب تفاعل فيشر – تروبش أو الحصول عليها من الشقوق (الجذور) الحرة CH_2 و CH_3 . ولم يتمكنوا من وضع آلية نزوح البترول من الصهارات الى الصخور الرسوبية .

وكما يتضح مما ذكر أعلاه ، فان الفرضيات اللاعضوية حول منشأ البترول تتعارض مع المعطيات الجيولوجية والمعلومات الحديثة حول تركيب البترول .

٣ – ٢ . نظرية المنشأ العضوى للبترول

كان لومونوسوف (١٧٦٣) أول من طرح فكرة المنشأ العضوى للبترول . وتتحدث المراجع العلمية عن عدد من فرضيات المنشأ العضوى للبترول ، تختلف فيما بينها فى تفسير تركيب المادة الأصلية وشروط وشكل تجمعها

والناحية التوازنية للعملية وشروط وعوامل التحول الى بترول وكذلك أشكال وأنواع نزوح البترول . وتشترك جميع هذه الفرضيات فى التأكيد على الطبيعة العضوية للمادة الأصلية وعلاقتها الوثيقة بالصخور الرسوبية والشروط الملائمة لتحول المادة المدفونة فى القشرة الرسوبية من الأرض الى بترول . ولقد دفع كل ذلك العالم فاسويفتش الى القول بأن نظرية منشأ البترول ليست نظرية عضوية فحسب بل هى **نظرية عضوية رسوبية نزوحية** .

يقوم تعليل المنشأ العضوى للبترول على أسس جيولوجية وجيوكيميائية فالأسس الجيولوجية لهذا التعليل هى :

١ – ان معظم المكامن الصناعية للبترول على الكرة الأرضية ترتبط زمنيا مع التراكمات الرسوبية باستثناء بعض المكامن المكتشفة فى الصخور البلورية البركانية . ولكن هذه المكامن الأخيرة توجد دوما على اتصال بالصخور الرسوبية التى تسرب منها البترول . والصخور الرسوبية ليست مخزنا للبترول فحسب بل وتعتبر وسطا ملائما تمت فيه عملية تشكل البترول .

٢ – توجد علاقة واضحة ومباشرة بين عمليات تشكل البترول والفحم وعمليات تراكم أنواع القار والمادة العضوية المشتتة (المبعثرة) .

٣ – ان تركيب البترول وأنواع الأسفلت المرتبطة معه منشئيا (ذات منشأ واحد) يشبه تركيب أنواع الوقود الخام ذات المنشأ العضوى كالفحم والزيت الحجرى (shale oil) .

٤ – تمت عمليات تشكل البترول فى جميع العصور الجيولوجية . فقد عثر على توضعات بترولية فى صخور يزيد عمرها عن ٥٠٠ مليون سنة وفى صخور فتية يبلغ عمرها ٢٠ – ٣٠ مليون سنة .

أما الأسس الجيوكيميائية ، فهى :

١ – اكتشفت فى البترول مواد نشيطة ضوئيا من أصل بيولوجى . وقد وجدت هذه المواد فى أشباه القار (bituminoides هى القسم المستخلص بالكلوروفورم والمذيبات العضوية الأخرى من المادة العضوية المشتتة فى الصخور الرسوبية) من الصخور الرسوبية التى يرتبط بها البترول من حيث المنشأ .

٢ – يحتوى البترول على مركبات من أصل بيولوجى حتما تسمى **بالأدلة أو العلامات البيولوجية ومنها** : البورفيرينات والأ لكانات ذات البناء العادى والهيدروكربونات الاسوبرنويدية والهيدروكربونات ذات البناء الاستيرويدى . وقد عثر على هذه المركبات فى أشباه القار من المادة العضوية المشتتة فى الصخور الرسوبية .

٣ – بالاضافة الى وجود المركبات المذكورة أعلاه فى البترول ، فقد تمت دراسة التركيب الهيدروكربونى العام والخاص لأشباه القار الموجودة فى المادة العضوية المشتتة وفى البترول . كما استخدمت طرائق الكروماتوغرافيا الغازية السائلة والتحليل الطيفى الكتلى فى دراسة التركيب الخاص للهيدروكربونات الخفيفة $C_4 - C_9$. وتبين نتيجة لذلك أن النسب الكمية وقوانين التركيب الهيدروكربونى الخاص بأشباه القار فى الصخور الرسوبية هى نفسها تماما عند أنواع البترول .

المادة العضوية الأولية فى البترول

تنص نظرية المنشأ العضوى للبترول على أن أصله يعود غالبا الى البقايا العضوية للكائنات الحيوانية والنباتية الدنيا التى كانت تعيش سواء ضمن الماء (العوالق plankton) أو فى قاع الأحواض المائية (القاعيات benthos) وقد لعبت الجراثيم (البكتيريا) ، على ما يبدو ، دورا كبيرا فى تجميع المادة العضوية وترسبها تحت الماء . ويعتبر تفسخ الكائنات الضامرة مرحلة حتمية فى تحولها الى بترول . ولكن المكونات الكيميائية فى هذه الكائنات تختلف فى مدى مساهمتها فى هذا التحول .

فالليجنين ، مثلا ، متوفر غالبا فى النباتات الأرضية ولا يوجد عمليا فى النباتات المائية البسيطة ، ونادرا ما يدخل فى تركيب النباتات القاعية (الأعشاب المائية الحمراء والبنية) . وتعدنه (mineralization التحول الى مادة ليست حيوانية أو نباتية) الكامل الى CO_2 و H_2O لا يتم الا فى جو من الأكسيجين . وهو يتفكك جزئيا فى الظروف اللاهوائية (anaerobic) وفى جو فقير بالأكسيجين مشكلا أحماضا دبالية (humic acids) .

كان الرأى السائد عند عدد من الباحثين أن المواد الدبالية الليجنينية التى نقلتها الأنهار الى أحواض البحار هى أحد المصادر المولدة للبترول . ولكن الابحاث العلمية فى هذا المجال دلت على أن المادة العضوية التى تصل الى أحواض البحار على شكل فتات ناعم وعكر غروانى تكون مؤكسدة الى حد كاف ، وهى تتألف أساسا من أحماض دبالية وقطع مؤكسدة من أنسجة النباتات لا تستطيع أن تصبح فيما بعد مصدرا للهيدروكربونات البترولية . ولكنها تساهم بصورة غير مباشرة فى عملية تشكل البترول اذ أنها تكون CO_2 و CH_4 . بيد أن الأحماض الدبالية كلها وحتى البسيطة منها قادرة على تشكيل مركبات معقدة مع الألكانات ذات الجزيئات الضخمة والبناء العادى ومع الهيدروكربونات الايسوبرنويدية وهى بذلك تقوم بدور الوسيط الذى ينقل هذه المركبات من على سطح اليابسة الى أحواض البحار .

تبدأ تحولات الكربوهيدرات التى تدخل فى تركيب الكائنات الضامرة فى وسط مائى . فالسليولوز ، وهو أكثر بولى السكريدات ثباتا ، يمكن أن يتمعدن كليا فى الطبقة العليا من الراسب المتوضع فى القاع وفى وسط هوائى . وينطلق H_2O و CO_2 و CH_4 و H_2 فى الأوساط اللاهوائية عندما تحدث عمليات التخمر المختلفة . هذا وبامكان الكائنات الحية الميكروئية التى تتغذى بالكربوهيدرات اصطناع مكونات أخرى من بينها الليبيدات التى يمكن اعتبارها مصدرا محتملا للهيدروكربونات البترولية .

والجرائيم تهضم بسهولة البروتينات . وتبدأ حلمأة البروتينات بعد ضمور الكائنات الحية مباشرة . ويتم عادة فى الأوساط الهوائية تعدن كامل يتكون أثناءه H_2O و CO_2 و NH_3 و H_2S و H_2 و CH_4 . وفى الأوساط اللاهوائية التى تنشأ فى الطمى المتوضع فى القاع يمكن أن تبقى نواتج التفسخ غير الكامل للبروتينات ومركباتها مع مواد أخرى . ونذكر بوجه خاص أنه تتكون أثناء تكاثف الأحماض الأمينية مع الكربوهيدرات مواد تتحول فيما بعد الى أحماض دبالية تختلف فى بنائها وتركيبها الكيميائى عن الأحماض الدبالية الموجودة فى الخث والفحم .

يمكن أن تؤدى عملية نزع الأمينة (deamination) من الأحماض

الأمينية الى تكوين أحماض دهنية صغيرة الجزيئات ، تعطى بنزع الكربوكسيل منها هيدروكربونات غازية . واذا أخذنا بعين الاعتبار أنه تصادف فى البترول مركبات كبريتية ونتروجينية أصبح واضحا أنه لا يجوز استثناء البروتينات كليا من بين المصادر المكونة للبترول الأولى .

تنتمى الليبيدات الى تلك الفئة من مكونات المادة الحية التى تتقارب أكثر من غيرها بتركيبها الكيميائى وبنائها الجزيئى من بعض الهيدروكربونات للبترول .

والدهون ، كما هو معلوم ، عبارة عن استرات الجليسرين وأحماض السلسلة الدهنية بأنواعها المختلفة المشبعة وغير المشبعة والهيدروكسيلية والكيتونية ذات السلسلة $C_{32}-C_{20}$ ودرجة تشبع مختلفة . وتكون جميع الأحماض الدهنية تقريبا فى الدهون الحيوانية والنباتية مبنية من سلسلة أليفاتية غير متفرعة . وقد استخلصت من الجرائيم والأنسجة الدهنية ذات المنشأ الحيوانى كميات قليلة جدا من أحماض متفرعة من السلسلة C_9 و C_{39}. كما استخلصت من بعض الكائنات الحية الميكروئية والفطور أحماض β — هيدروكسيلية ذات جزيئات ضخمة وسلسلة فرعية طويلة فى الوضع —α.

ولئن كان التركيب الكيميائى للدهون الغذائية والصناعية مدروسا دراسة جيدة نسبيا ، فان معلوماتنا حول تركيب دهون العوالق الحيوانية والنباتية والجرائيم محدودة جدا . اذ يمكن القول بشكل عام أن المادة الدهنية فى الأعشاب والعوالق الحيوانية البحرية غنية بالأحماض غير المشبعة . وتتميز الليبيدات باحتوائها على نسبة كبيرة (تصل الى ٣٥٪) من المواد غير القادرة على التصبن . وتزداد هذه النسبة كلما كان الكائن الحى أكثر بدائية .

وبالرغم من أن المواد الشمعية منتشرة كثيرا فى الطبيعة ، الا أنها تعتبر مكونات ميكروئية بالنسبة الى كتلة المادة الحية . وهى تقوم بوظيفة مادة واقية بتوزعها على سطح أوراق وجذوع وقشور النباتات وعلى أغلفة الجرائيم ، ويعود ذلك الى ذوبانيتها الضعيفة فى الماء وثباتها الكيميائى ومقاومتها للجرائيم . والمواد الشمعية ، من الناحية الكيميائية ، عبارة عن خليط من استرات الكحولات الأحادية الذرة والأحماض العضوية الأحادية القاعدية. وتدخل فى تركيب المواد

الشمعية غالبا كحولات أولية أحادية الذرة $C_{44} - C_{34}$ ذات بناء عادى وعدد زوجى من ذرات الكربون فى الجزئ . ومعظم الأحماض الدهنية العليا فيها عبارة عن مركبات مشبعة أحادية القاعدية وذات سلسلة غير متفرعة .

والستيرويدات هى مركبات حلقية يتألف هيكلها الكربونى من مشتقات مهدرجة كليا أو جزئيا [١،٢ — سيكلوبنتافنانترين . وتعتبر من الناحية الكمية مكونات ميكروئية للمادة الحية أيضا . وأكثرها انتشارا الستيرولات وهى كحولات مشبعة أو غير مشبعة ذات بناء حلقى يعرف منها الكوليستيرول والارجوستيرول .

تدخل الأحماض الراتينجية فى تركيب نواتج النشاط الحيوى للنباتات الأرضية العليا . ومع ذلك تعرف بين أنواع الوقود الخام ذى المنشأ العضوى مجموعة الكهرمان التى تكونت أصلا من الراتينجات والأحماض الراتينجية .

والهيدروكربونات ، كالمواد الشمعية والستيرولات والأحماض الراتينجية ، هى مكونات ميكروئية فى المادة الحية . وأهمها ألكانات المواد الشمعية النباتية ذات الجزيئات الضخمة والكاروتينويدات التى توجد فى جميع أنواع النباتات تقريبا وفى الجراثيم أيضا ، وتوجد بنسبة ملحوظة فى المادة المترشحة من ماء البحر والتى تتألف من عوالق ميكروئية وروث متحجر وبقايا عضوية أخرى . وتعتبر هذه المادة مصدر الكاروتينويدات للكائنات الدقيقة فى العوالق الحيوانية . وبعد ضمور هذه العوالق تنتقل الكاروتينويدات الى الطمى العضوى والرواسب البحرية .

وأخيرا تدخل التربينات فى تركيب النباتات الأرضية غالبا ، لذا فان تواجدها فى الرواسب البحرية قليل الاحتمال .

تحولات البقايا العضوية

تطرأ تحولات شديدة على المادة العضوية للكائنات الضامرة والعوالق النباتية والحيوانية والأشكال الأكثر انتظاما أيضا فى وسط الماء والطمى المتوضع فى القاع . ويرافق النشاط الميكروبيولوجى العنيف تفكك المادة الأولية وتشكل كتلة بيولوجية جرثومية . وبنتيجة ذلك تنخفض نسبة المركبات البروتينية ١٠٠ — ٢٠٠ مرة والأحماض الأمينية الحرة ١٠ — ٢٠

مرة والكربوهيدرات ١٢ — ٢٠ مرة والليبيدات ٤ — ٨ مرات ، كما تجرى فى الوقت نفسه عمليات التكاثف المتعدد وبلمرة المركبات غير المشبعة وغيرها . وتتكون عندئذ مواد غير بيولوجية تشكل أساس الجزء العضوى من البترول أى الكيروجن . وتتم بلمرة الأحماض الدهنية والأحماض الهيدروكسيلية والمركبات غير المشبعة حيث تتحول نواتج التكاثف الى أشكال للكيروجن غير ذوابة حلقية ولا حلقية ، وتتكون مواد تشكل أساس الجزء الطامى المتعفن من الكيروجن . ومن المعتقد أن هذه العملية تجرى حسب آلية ديلس — آلدر أو عن طريق تطريز الأحماض الهيدروكسيلية المتكونة كما يرى ذلك العالم دوبريانسكى . ولا يتبلمر من الليبيدات ، بما فى ذلك الهيدروكربونات ، قسم صغير ، وهو القسم الأكثر ثباتا فيها ، مشكلا ذلك الجزء من الكيروجن الذى يذوب فى المذيبات العضوية . ويشمل هذا الجزء جميع المواد الأسفلتية والراتينجية المتكونة .

ولقد ثبت أنه كلما ازدادت شدة العمليات المؤكسدة انخفضت نسبة الهيدروجين فى الكيروجن من ٨ — ١٠٪ الى ٣—٤٪ (كتلة) وتتحول نسبة صغيرة منه الى شكل ممتز مع الصخور مكونة معقدا عضويا معدنيا . وقد ترافق عملية أكسدة المادة العضوية عملية كبرتة لها تصل نسبتها أحيانا الى ٨ — ١٠٪ (كتلة) .

تهدأ تدريجيا العمليات الجرثومية اللاهوائية وتتوقف أكسدة المادة العضوية كلما تعمق الراسب (حتى عمق ١٠٠ — ٢٠٠ م) . وبهذا تنتهى تحولات المادة العضوية والراسب بوجه عام . ويدخل الكيروجن مرحلة التحولات الكيميائية الفيزيائية التى تتحدد بدرجة الحرارة والضغط فى باطن الأرض .

وفى المرحلة الأولى لتعمق الرواسب (١،٥ — ٢ كلم عادة) تتعرض البنية البوليمرية للكيروجن عند ارتفاع درجة الحرارة حتى الدرجة ٥٠ — ٦٠ مئوية لتغيرات صغيرة نسبيا ، تتلخص غالبا فى نزع الكربوكسيل والماء والمجموعات الوظيفية الخارجية وذلك نتيجة انفصال H_2O و CO_2 و NH_3 و H_2S و CH_4 بشكل عام . وترتفع الى حدما نسبة الهيدروكربونات فى

الجزء البتيومينى (القارى) من المادة العضوية . كما تزداد تدريجيا فى تركيب الكيروجن نسبة الكربون والهيدروجين وتنخفض نسبة العناصر اللامتجانسة . وعندما يصل عمق الرواسب الى ٢٠٠٠ – ٣٥٠٠ م وترتفع درجة الحرارة فى باطن الأرض الى ٨٠ – ١٧٠° مئوية يبدأ التفكك الفعال للمركبات التى تشكل البنية الأساسية للكيروجن ويرافق ذلك ازدياد نسبة المواد القارية (البتيومينية) السائلة الى ٣٠ – ٤٠ ٪ (كتلة) من الكتلة الأصلية للكيروجن ذى النوع الطامى العفن . وتحتوى هذه المواد القارية على جميع الألكانات والألكانات الحلقية والأرينات الصغيرة والكبيرة منها ، كما تحتوى على نسبة كبيرة من المركبات المعقدة ذات الحلقات غير المتجانسة ومواد أسفلتية وراتنجية . وتزداد عدة مرات نسبة المكونات القارية فى المادة العضوية . هذا وقد أطلق على مرحلة تفكك الجزء الأعظم من الكيروجن وتشكل الكتلة الأساسية للهيدروكربونات البترولية اسم الطور الرئيسى لتشكل البترول .

وفى الوقت الذى تتكون فيه كمية كبيرة من الهيدروكربونات البترولية تبدأ عملية مجها (desorption) ثم نزوحها مع الغاز والماء من الترسبات الغضارية والغضارية الكربوناتية المتراصة الى طبقات اختزان رملية نفوذية وذلك نتيجة التغير المفاجىء فى الضغط . وتتكون الهيدروكربونات فى بداية الطور الرئيسى بسرعة أكبر من سرعة نزوحها الى طبقات الاختزان مما يؤدى ، مع ازدياد العمق ، الى اغتناء المادة العضوية بالمكونات القارية وخاصة الهيدروكربونات. وتخمد تدريجيا عملية تكوين الهيدروكربونات كلما ازداد عمق الصخور نظرا لاستهلاك القسم الرئيسى من الكيروجن ، فى حين تزداد سرعة نزوح الهيدروكربونات . وباستمرار تعمق الصخور المولدة للبترول تستنفد المواد القارية والهيدروكربونات من المادة العضوية وينتهى بذلك الطور الرئيسى لتشكل البترول .

وبعد انتهاء الطور الرئيسى لتشكل البترول تطرأ تحولات اضافية على الكيروجن عندما يزداد عمق الرواسب (حتى ٤٠٠٠ – ٦٠٠٠ م) . ولكن هذه التحولات تجرى فى الدرجة ٢٠٠ – ٢٥٠ مئوية وتبلغ المرحلة الكوكية

وهى مرحلة أعلى فى عملية الكربنة (carbonation) . عندئذ يفقد الكيروجن قسما كبيرا من الهيدروجين مما ينشط عملية تشكل الغاز الهيدروكربونى ويتحقق بذلك الطور الرئيسى لتشكل الغاز . وبعد انتهاء هذا الطور يصبح الكيروجن حاويا على ٨٥ – ٩٠٪ كربون و ١,٥ – ٣٪ هيدروجين ثم يتغير تغيرا ضعيفا وبطيئا أثناء ازدياد العمق وارتفاع درجة الحرارة فى باطن الأرض حيث يتفحم تدريجيا ويفقد كمية قليلة فقط من النواتج الغازية . وفى درجات الحرارة والضغوط العالية تدخل المادة العضوية المشتتة ، على غرار الفحم ، المرحلة الانتراسيتية من تحولها .

النزوح (الهجرة) الأولى للبترول

تعتبر قضية النزوح الأولى للبترول حلقة من الحلقات الأكثر تعقيدا والأقل دراسة فى نظرية المنشأ العضوى للبترول . وتجدر الاشارة الى أن النسبة الوسطية للمادة العضوية فى الصخور الكربوناتية الغضارية تبلغ ١,٥ – ٢٪ (من الكتلة) فى حين أن نسبة المواد البتيومينية (القارية) لا تزيد عن أجزاء عشرية ومئوية بالمئة من الصخور . ولهذا فان آلية النزوح الأولى يجب أن تملك القدرة على تحريك هذه الكميات الضئيلة من المركبات البتيومينية للمادة العضوية المشتتة والموجودة فى حالة ممتزة فى الكتلة الضخمة للصخور الرسوبية . ولا يمكن أن يقوم بهذه المهمة سوى مذيب يستطيع النفوذ داخل جسم الصخر ويمج انتقائيا المواد البتيومينية الأكثر حركة (الهيدروكربونات بشكل عام) ثم ينقلها الى منطقة الضغوط المنخفضة . ومن المنطقى أن يلعب الماء والغاز فقط هذا الدور . اذن ، فالنزوح الأولى للبترول ممكن اما فى محلول مائى أو فى غاز مذاب .

ويمكن الافتراض بأن هيدروكربونات البترول تستطيع النزوح مع الماء المشبع بالغازات والأملاح وذلك على شكل محاليل حقيقية وغروية ومستحلبة وفى مجال كبير من الضغوط ودرجات الحرارة .

تزداد ذوبانية البتيومينات وأنواع البترول فى الغازات الطبيعية المضغوطة حسب الترتيب التالى : الميثان – ثانى أكسيد الكربون – البروبان – القرائن

العليا للميثان . وأكثرها ذوبانية الألكانات تليها الألكانات الحلقية فالأرينات فالراتينجات فالأسفلتينات .

وقد أثبتت التجارب المخبرية أن تركيب المواد ذات المنشأ العضوى والتى يستخلصها الغاز من الصخور الرسوبية يشبه تركيب المتكثفات (condensates) والأجزاء الموافقة من البترول .

وكما دل ميزان نواتج تحول المادة العضوية ، فان انطلاق كمية كبيرة من الغازات الهيدروكربونية والغازات الأخرى وكذلك نزوح الهيدروكربونات البترولية فى حالة غازية أحادية الطور أمران ممكنان فى حال توفر الضغوط ودرجات الحرارة الملائمة . وستنفصل هذه النواتج مع تغير درجة الحرارة والضغط من المحلول نتيجة التكاثف الارجاعى .

وبالاضافة الى الوسائل المذكورة أعلاه ، توجد طرق أخرى وعوامل تساعد على حدوث عملية النزوح الأولى ، وهى : التحام (سمنتة) وترصيص الصخور ، واعادة تبلور المادة الكربوناتية ، وظاهرة الانتشار ، والقوى الشعرية وقوى التوتر السطحى والظواهر الزلزالية وغيرها .

ان نزوح قسم من مكونات المادة العضوية المشتتة ليس ممكنا فحسب ، ولكنه حتمى بفضل التأثير الذى تقوم به فى آن واحد واتجاه واحد مجموعة من العوامل والوسائل . وقد يصبح أحد هذه العوامل سائدا فى مرحلة ما ولكن لا يجوز القول عندئذ بأنه قادر على تأمين عملية نزوح جميع المكونات فى كل المراحل والأعماق .

يرافق عمليات النزوح الأولى فى الظروف الطبقية تغير حتمى فى طبيعة المكونات النازحة يؤدى بوجه عام الى تبسيطها وتلاصقها وخفض نسبة المركبات ذات الذرات اللامتجانسة واضعاف حلقيتها .

٣ – ٣ . تشكل هيدروكربونات البترول

تنص النظرية العضوية على أن مصدر هيدروكربونات البترول هو مكونات المادة العضوية المشتتة ذات الطبيعة الغضارية العفنة . وتتحول هذه المكونات الى هيدروكربونات فى الطور الرئيسى لتشكل البترول فى باطن

الأرض وفى الدرجة ١٠٠ – ٢٠٠°م وذلك بتأثير الغضار حراريا أو حفزيا حراريا . فالغضار ، باعتباره مادة حفزية الومينوسليكاتية طبيعية ، يحفز تفاعلات نزع الماء من الكحولات ونزع الكربوكسيل من الأحماض حيث تتحول هذه المواد من جراء ذلك الى هيدروكربونات ، كما يحفز ايسومرية وبلمرة الألكينات وتفاعل تفكك واعادة توزع الهيدروجين وتفاعلات كثيرة أخرى . ومع ذلك ، فان القضية المعقدة هنا هى دراسة آلية التفاعلات التى يقوم عليها تشكل هيدروكربونات البترول .

ولقد ساعد الى حد كبير على فهم هذه العمليات ودراستها وضع نماذج لها وتطبيقها فى الشروط المختبرية . ولكى تقترب هذه الشروط أكثر ما يمكن من الشروط الطبيعية قام العديد من الباحثين باجراء هذه التجارب عادة على المكونات الليبيدية من المادة العضوية الحاوية على غضار فعال أو غير فعال فى الدرجة ١٠٠ – ٢٥٠°م . وقد كانت كمية الغضار تفوق عدة مرات كمية المواد المتفاعلة .

ويؤكد تحليل المعطيات الحديثة على أن البترول يتألف ، بالرغم من تركيبه المتنوع ، من مجموعتين من المركبات وحيدتى المنشأ . وتنتمى الى المجموعة الأولى مركبات ورثت بنيتها عن بنية جزيئات المادة العضوية الأصلية التى (أى الجزيئات) تعرضت لتحولات طفيفة ، كفقدانها لبعض المجموعات الوظيفية أو الشقوق ، ولكنها بقيت محافظة على الهيكل الأساسى للجزيئات البيولوجية . أما المجموعة الثانية ، فتشمل مركبات تكونت نتيجة عمليات تحول عميقة ولاعكوسة تعرضت لها المادة العضوية وأدت الى ظهور مركبات لا تمت بصلة الى الجمل البيولوجية . هذا وتنتمى الى المجموعة الثانية بشكل عام الألكانات الحلقية والأرينات ومركبات مختلطة من الأرينات والألكانات الحلقية .

الألكانات

ان أكثر الألكانات (الهيدروكربونات الميثانية) انتشارا فى البترول هى الألكانات ذات البناء العادى والألكانات الأحادية الميثيل التى تتوضع فيها مجموعة الميثيل فى أماكن مختلفة من السلسلة ، كما توجد فيه ،

ولكن بكمية أقل ، ألكانات ثنائية الميثيل وثلاثية الميثيل ورباعية الميثيل وكذلك هيدروكربونات ذات بناء ايسوبرنى وهيدروكربونات أخرى .

الألكانات العادية . تتراوح نسبتها العامة فى أنواع البترول المختلفة من أجزاء بالمئة الى ٣٠٪ وأكثر . ويتوقف هذا التفاوت على عوامل كثيرة أهمها : ١) تأثير المادة العضوية الأصلية ودرجة تطورها التحولى (metamorphic) . ٢) التفاضل الفيزيائى بين الهيدروكربونات فى عملية النزوح الأولى أثناء تشكل واعادة تشكل الرواسب البترولية . ٣) تأثير العوامل الحفزية والمؤكسدة على البترول فى رواسب البترول التى تم تشكلها .

تتعين العلاقة بين نسبة الألكانات ذات البناء العادى فى البترول والمادة العضوية الأصلية بأن البترول المرتبط أصلا بالمادة العضوية البحرية فقير نسبيا بالألكانات ذات الجزيئات الضخمة فى حين أن البترول المرتبط بالمادة العضوية الدبالية يحوى كمية أكبر من هذه الألكانات .

ان العمليات التطورية الحفزية فى الصخور والمكامن البترولية تساعد الى حد معلوم على زيادة نسبة الألكانات ذات الجزيئات الضخمة والبناء العادى فى البترول . بيد أن التحولات اللاحقة تفكك هذه الألكانات وتعطى ألكانات ذات جزيئات صغيرة بما فى ذلك قرائنها الغازية .

أما العمليات المؤكسدة ، فتؤدى ، تحت تأثير مجموعة النباتات الميكروبية الواقعة فى باطن الأرض على البترول ، الى خفض نسبة الألكانات ذات البناء العادى الى حد زوالها نهائيا .

وتساعد عمليات المج على تخفيف البترول وخفض نسبة قرائن الألكانات ذات الجزيئات الضخمة فيه .

ومن المحتمل وجود ثلاثة مصادر لتشكل الألكانات العادية فى البتيومينات ، هى : ١) الألكانات العادية فى المواد الشمعية والجزء غير المتصبن من الليبيدات ؛ ٢) الكحولات الأليفاتية الأحادية الذرة ذات الجزيئات الضخمة والتى تعتبر أحد الأجزاء المكونة للمواد الشمعة ؛ ٣) الأحماض الدهنية العليا الأحادية القاعدية فى الليبيدات .

ان المصدر الأول معقول جدا ولا شك فيه . فالألكانات ذات الجزيئات

الضخمة تشكل نسبة لا بأس بها فى المواد الشمعية النباتية للجزء غير المتصبن من العوالق الحيوانية وليبيدات الأحواض المائية . فمثلا تبلغ نسبتها فى شمع النخيل الكوبرنيكى (carnauba) حوالى ١٠٪ . ويؤدى الاصطناع البيولوجى للألكانات ذات البناء العادى فى الطبيعة الحية الى تشكل مركبات ذات عدد فردى من ذرات الكربون فى الجزء ، وهذا ما يفسر ، على ما يبدو ، تفوق المركبات «الفردية» على المركبات «الزوجية» فى تركيب ألكانات الجزء البتيومينى من الطمى والترسبات البحرية الحديثة وبخاصة ترسبات البحيرات والأهوار .

ان عمليات تشكل الألكانات من مصادر أخرى غير المادة الحية أعقد بكثير مما يتراءى لنا . ولكن وضع نماذج لهذه العمليات واجراء تجارب عليها فى الظروف المختبرية يساعد الى حد كبير على فهمها . فمثلا ، تم الحصول على هنتریاكونتان أثناء تسخين هنتریاكونتانول مع الغضار حتى الدرجة ٢٠٠°م :

$$C_{31}H_{63}OH \xrightarrow[H_2O]{H_2} C_{31}H_{64}$$

وتدل هذه التجارب على احتمال اشتراك المصدر الثانى فى تشكيل الألكانات العادية وذلك على حساب الكحولات ذات الجزيئات الضخمة والتى تعتبر جزءا مكونا للمواد الشمعية .

بيد أن المصدر الرئيسى والأساسى لتشكل الألكانات وغيرها من هيدروكربونات البترول هو الأحماض الدهنية التى تتألف منها أساسا ليبيدات النباتات البحرية والعوالق الحيوانية . ولا شك فى أن تفاعل نزع الكربوكسيل يجرى فعلا أثناء تلامس الأحماض الدهنية المشبعة مع الغضار . ولقد ثبت ذلك فى التجارب التى أجريت على حمضى الستياريك (الشمعيك) والبهنيك . ولكن تجرى فى هذه الأمثلة البسيطة ، الى جانب تفاعل نزع الكربوكسيل العادى ، تفاعلات أخرى تتكون بنتيجتها ليس فقط الألكانات العادية التى يكون فيها عدد ذرات الكربون أقل بذرة واحدة مما هو عليه فى الحمض الأصلى ، وانما تعطى سلسلة كاملة من ألكانات ذات كتلة جزيئية أكبر

وأصغر منها عند الألكانات العادية ، كما تتكون هيدروكربونات من فصائل أخرى أيضا * .

ومن المميز أنه تتكون الى جانب الناتج الرئيسى للتفاعل ، وهو الهبتاديكان (٦٠٪ من مجموع كتل الألكانات العادية) ، ألكانات عادية ذات كتلة جزيئية أخرى مثل البنتاتریاكونتان $C_{35}H_{72}$ والنونادیكان $C_{19}H_{40}$.

وتظهر الهيدروكربونات ذات العدد الكبير من ذرات الكربون ، على ما يبدو ، نتيجة كيتنة (ketonization) قسم من الحمض وتشكل الاستيارون :

$$2C_{17}H_{35}COOH \rightarrow C_{17}H_{35}COC_{17}H_{35} + H_2O + CO_2$$

وبعد ذلك يجرى اختزال الاستيارون والحصول ، نتيجة لذلك ، على بنتاتریاكونتان . وتشكل الألكانات فى هذه الحالة لا يعتمد على مصدر خارجى للهيدروجين ، بل يحدث نتيجة تفاعل اعادة توزع الهيدروجين الموجود فى جملة المواد المتفاعلة . ويجرى التفاعل فى وجود الألومنيوسليكات الطبيعية . وتتكون الكيتونات من الأحماض الدهنية العليا التى تعتبر ، كما ذكرنا ، الجزء الأساسى فى الليبيدات .

الألكانات المتفرعة . تنتشر هذه المركبات بشكل واسع فى أنواع البترول ولا يعرف منها جيدا سوى المركبات ذات الجزيئات الصغيرة C_4 — C_{10} . وفى معظم أنواع البترول الميثانى والنفتينى الميثانى تتوزع ايسومرات الهكسان حسب كمياتها النسبية كما يلى : هكسان > ٢ — ميثيل بنتان > ٣ — ميثيل بنتان > ٢،٣ — ثنائى ميثيل بيوتان > ٢،٢ — ثنائى ميثيل بيوتان .

تسود الايسومرات العادية بين هبتانات أنواع البترول المذكورة أعلاه . وعلى العكس من ايسومرات الهكسان ، فان الهبتانات المتفرعة تحتوى على كمية من الايسومر المستبدل فى الموضع ٣ أكبر منها عند الايسومر المستبدل فى الموضع ٢ . هذا ويكون ترتيب توزع ايسومرات الهبتان فى معظم الحالات كما يلى : هبتان > ٣ — ميثيل هكسان > ٢ — ميثيل هكسان > ٢،٣ — ميثيل

* أجرى تفاعل الحمض مع الفضار فى الدرجة ٢٠٠°م ولمدة ١٠٠ ساعة .

بنتان > ٣ — اثيل بنتان > ٢،٤ — ثنائى ميثيل بنتان > ٢،٢ — ثنائى ميثيل بنتان > ٣ ، ٣ — ثنائى ميثيل بنتان > ٢ ، ٢ ، ٣ — ثلاثى ميثيل بيوتان .

تتوزع ايسومرات الأكتان والنونان والديكان حسب قواعد ثابتة تماما ، ولكن القاعدة المشتركة بينها هى أن نسبة مجموع الايسومرات الأحادية الاستبدال الى مجموع الايسومرات الثنائية الاستبدال تنخفض كلما ازدادت الكتلة الجزيئية .

يعتبر تشكل الألكانات المتفرعة فى أنواع البترول والقار من الناحية الكيميائية عملية أكثر تعقيدا من عملية تشكل الألكانات العادية بالرغم من أن هاتين العمليتين مرتبطتان فيما بينهما .

ترافق عملية تحول الليبيدات تفاعلات تحطيم عنيفة تتكون من جرائها هيدروكربونات مشبعة وغير مشبعة على حد سواء .

$$2C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-R \rightarrow$$
$$\rightarrow C_7H_{16} + C_7H_{14} + C-C-R + C=C-R$$

ويتكون مخلوط متساوى الاحتمال احصائيا من الألكانات والألكينات ذات الكتل الجزيئية المختلفة (تبعا لمكان قطع السلسلة) . ويختلف مصير هذه الهيدروكربونات فى المستقبل . ففى الوقت الذى تتحول فيه الألكانات مباشرة الى بترول ، تتعرض الألكينات تحت المؤثرات الحفزية لعدد من التحولات التى تؤدى الى ظهور الألكانات المتفرعة . ولهذا فان تعيين النسبة بين الهيدروكربونات البترولية الخفيفة ذات البناء المتفرع يعتمد على النسب التوازنية بين الألكينات أكثر من اعتماده على توازن الألكانات الموافقة (انظر الجدول ٣ — ١) .

ان الطريق المدروس أعلاه لتشكل الألكانات المتفرعة فى البترول ليس الطريق الوحيد المحتمل لذلك . اذ يفسر مثلا وجود ٢ ، ٣ — ثنائى ميثيل هبتان بتراكيز عالية فى البترول بأنه نتيجة انفصال الشق (الجذر) الألكيلى من الهيدروكربونات ذات البناء الاستيرويدى .

الهيدروكربونات الايسوبرنية . ان أهم حدث فى مجال كيمياء البترول خلال العشرين سنة الماضية هو اكتشاف الهيدروكربونات الايسوبرنية

الجدول ٣ – ١

تركيب المخاليط التوازنية من ايسومرات الهكسان والهكسين بالنسبة الى مجموع الايسومرات
(بالنسبة المئوية من الكتلة)

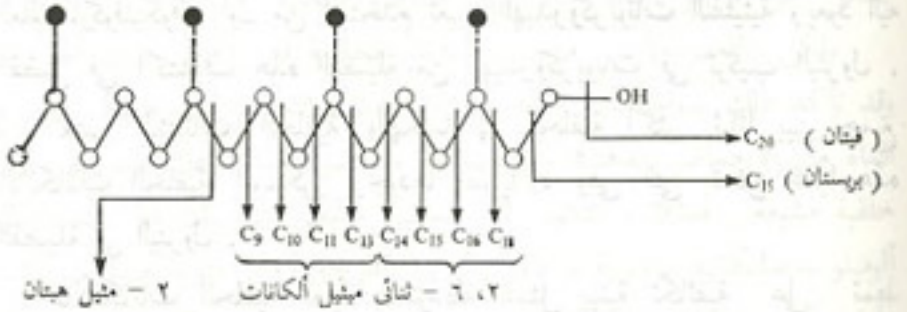
الايسومرات	الايسوهكسانات في البترول	المخاليط التوازنية في الدرجة ٢٢٥° م	
		الايسوهكسينات	الايسوهكسانات
ايسومرات احادية الاستبدال بالميثيل	٧٨,٣	٨٠	٤١,٤
٢ – ميثيل	٤٤,١	٤٥,٢	٢٧,٦
٣ – ميثيل	٣٤,٢	٣٤,٨	١٣,٨
ايسومرات ثنائية الاستبدال بالميثيل	٢١,٧	٢٠	٥٨,٦
٣،٢ – ثنائي ميثيل	١٥,٩	١٧,٦	١٢,١
٢،٢ – ثنائي ميثيل	٥,٨	٢,٤	٤٦,٥

الأليفاتية في البترول . وقد ظهرت أول النشرات العلمية حول ذلك في عام ١٩٦١ – ١٩٦٢ وبعد ذلك تم اكتشاف هذه الهيدروكربونات في مختلف أنواع البترول والليجنيت والأردواز (الحجر الصفائحي) وفي الترسبات الحديثة والمادة العضوية المشتتة البتيومينية في الصخور الرسوبية ذات الأعمار المختلفة . ويزداد عاما بعد عام عدد النشرات العلمية التي تؤكد وجود الهيدروكربونات الايسوبرنية في الخامات الطبيعية المستخدمة كوقود (caus-tobioliths) . وقد سميت هذه المركبات ، بفضل بنائها الخاص الذي تتصف به السلسلة النظامية المشبعة لبول الايسوبرن ، **بالعلامات البيولوجية** . وبالفعل ، فان خصائص بناء هذه المركبات وتركيزها المرتفع في مختلف أنواع البترول تؤكد تأكيدا تاما المنشأ البيولوجي للبترول . وقد اكتشفت بطرائق الكروماتوغرافيا السائلة الغازية الشعرية وطيف الكتلة جميع الهيدروكربونات ذات البناء الايسوبرني وعددها ٢٥ هيدروكربونا ممكنا نظريا وتم تعيين كل منها كميا .

يتصف البترول ذو النوع الميثاني الحاوي على نسبة كبيرة من الألكانات العادية باحتوائه على نسبة كبيرة من الهيدروكربونات الايسوبرنية أيضا . ويبلغ تركيزها ٣ – ٤٪ من كمية البترول وأحيانا يكون تركيزها أكبر من هذه القيمة .

أما الأنواع المؤكسدة من البترول ذي الأصل النفتيني ، فتحتوي على نسبة من الهيدروكربونات الايسوبرنية أقل من النسبة السابقة وأحيانا تكون خالية منها تماما . والمصدر الأساسي للايسوبرنات في البترول وأنواع الوقود الطبيعي الأخرى هو كحول غير مشبع يدعى الفيتول الذي يعتبر بدوره أحد الأجزاء المكونة في جزئ الكلوروفيل .

يتم تحول الفيتول حسب الآلية التالية : اذ تبدأ بنزع الماء من الكحول وتشكل الفيتاديين ، يلي ذلك تشبع الديين على حساب اعادة توزع الهيدروجين وتشكل الفيتان . وتجري في الوقت نفسه تفاعلات أخرى تؤدي الى تحطيم السلسلة وتشكل هيدروكربونات ايسوبرنية مختلفة ذات كتل جزيئية أصغر.



يتضح من هذا المخطط أن تشكل C_{12} (٢ ، ٦ – ثنائي ميثيل ديكان) والهيدروكربون C_{17} (٢ ، ٦ ، ١٠ – ثلاثي ميثيل رباعي ديكان) أمر ضعيف الاحتمال نظرا لأن قطع السلسلة يجب أن يتم عند رابطتين كربونيتين . وهذا المخطط المقترح نظريا لتحطم الفيتول ينسجم تماما مع المعطيات الخاصة بتركيب البترول . والهيدروكربونات الايسوبرنية المذكورة أعلاه توجد في البترول بكميات صغيرة جدا وقد لا توجد فيه أبدا .

ان المخطط المذكور أعلاه لتحطم الفيتول ليس المخطط الوحيد المحتمل حدوثه . ففي الطبيعة تجري الأمور على نحو أكثر تعقيدا من ذلك . ومن الممكن حدوث ديمرة حلقية للفيتاديين حسب تفاعل ديلس – آلدر حيث تتكون من جراء ذلك ألكانات حلقية تحوي مجموعة الميثيل وهيدروكربونات أخرى . وهذا ما تؤكده التجارب المختبرية لتحول الفيتول في وجود الغضار .

يمكن أن تلعب الأحماض الايسوبرنية المتوفرة فى أنواع البترول كمصدر اضافى للهيدروكربونات الايسوبرنية . وقد يتم تحولها حسب مخططات تحول الأحماض الدهنية المدروسة أعلاه . هذا وتعزى أحيانا التراكيز العالية للبريستان الى وجود هذا المركب فى تركيب ليبيدات العوالق الحيوانية .

الألكانات الحلقية

تنتمى الألكانات الحلقية (النفثينات) الى أكثر فصائل الهيدروكربونات البترولية تعقيدا من حيث البناء الكيميائى . وهى تسبغ على البترول تلك الصفات المميزة التى تحدد مكانه المفضل بين المواد الخام الطبيعية الأخرى . وكان العالم ماركوفنيكوف أول من استخدم تعبير **الهيدروكربونات النفثينية** ويعود اليه الفضل فى اكتشاف هذه الفصيلة من الهيدروكربونات فى تركيب البترول .

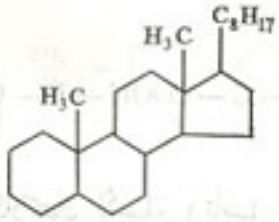
تعتبر البنتانات الحلقية والهكسانات الحلقية أكثر ثباتا بين جميع الألكانات الحلقية الممكن وجودها نظريا ، وهى التى تمثل غالبا هذه الفصيلة فى البترول .

فالألكانات الحلقية العليا والمتوسطة تتمثل ببنية تكاثفية على نمط الديكالين والهيدريندان أو البنتالان . وعلاوة على ذلك توجد فى البترول كمية كبيرة من البنى الجسرية المختلفة التى يتصل معظمها مع النوى العطرية مكونة أشكالا غير متزوعة الهيدروجين من الأرينات — الألكانات الحلقية .

تحتل الهيدروكربونات المتعددة الحلقات من سلسلة الأدامانتان مكانة هامة . وقد اكتشفها العالم لاندا فى البترول المستخرج فى حقل جودونين فى تشيكوسلوفاكيا . كما أن الاسترينات والتربينات المهدرجة المرتبطة أصلا بالاسترويدات لا تقل أهمية عن الهيدروكربونات السابقة .

جرى تشكل الألكانات الحلقية ، على ما يبدو ، بطريقين . ففى الطريق الأول لم تتعرض الجزيئات الأصلية للمادة الحاوية على البترول لتحولات جذرية . وكان بنتيجة فقدان بعض المجموعات الوظيفية وتفاعل اعادة توزع الهيدروجين ، أن تشكلت هيدروكربونات ظلت محافظة على الخطوط

العامة لبناء المواد الأصلية وطبيعتها . وكمثال على ذلك نخص بالذكر الكوليستان الذى تكون من كحول حلقى يدعى الكوليسترول :

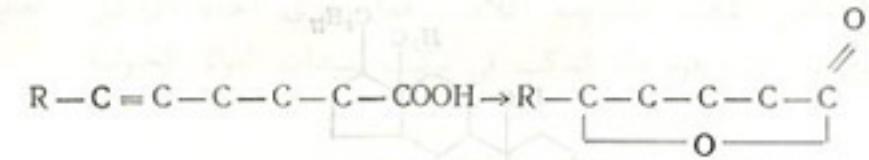


ولقد تشكلت ، وفقا لهذا المبدأ ، هيدروكربونات أخرى $C_{27}-C_{30}$ هى الاسترينات والتربينات من الاستيرويدات المنتشرة فى الطبيعة الحية سواء بشكل حر أو على شكل اثيرات للأحماض الدهنية .

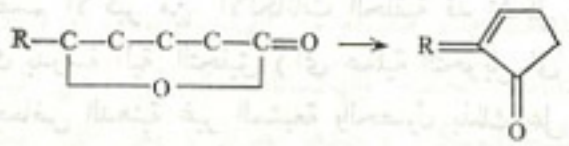
ولكن القسم الأكبر من الألكانات الحلقية قد تشكل بطرق أخرى . وقد تأكد ذلك بدراسة آلية التحليق (أى عملية التحويل الى حلقات) بنزع الماء من الأحماض الدهنية غير المشبعة والحصول بذلك على هيدروكربونات حلقية مشبعة . فمثلا ، تتكون أثناء تسخين حمض الأوليبك مع مادة حفازة ألومينو — سليكاتية بروتونية أو لابروتونية فى الدرجة ٢٠٠° مئوية هيدروكربونات ذات كتل جزيئية مختلفة ابتداء من C_5 وحتى C_{10} . ولقد اعتبرت هذه الهيدروكربونات كمركبات من السلاسل الأليفاتية والحلقية والعطرية وهى تشبه كثيرا من حيث البناء الهيدروكربونات الموافقة الموجودة فى البترول . ولقد تبين أن المزيج الهيدروكربونى الناتج ذو طبيعة حلقية عالية ويحوى كمية قليلة نسبيا من الهيدروكربونات السهلة الغليان وهو يشبه بخواصه وتركيبه البترول النفثينى . ولقد وجدت بين الألكانات الحلقية ، كما فى أنواع البترول الطبيعى ، ايسومرات ذات حلقات خماسية وسداسية وحلقات من نوع الجسر . كما تتكون ألكانات حلقية ثنائية وثلاثية تحتوى على حلقات متكاثفة وأخرى من نوع الجسر . ويتعين بناؤها بآلية تحول الأحماض الدهنية غير المشبعة . وقد تم التأكد من هذه الآلية بواسطة أحماض أبسط من الأحماض المذكورة كحمض الأوندسيلينيك وغيره .

وبناء على هذه الآلية يتحول الحمض غير المشبع فى أول الأمر الى

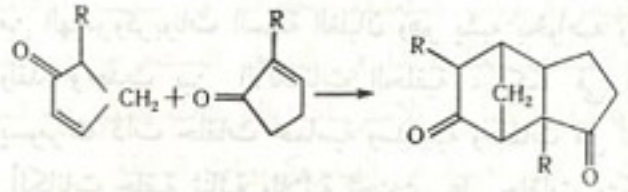
ايسومر نتيجة انتقال الرابطة الثنائية الى الوضع ـ σ ، γ الملائم لتشكل اللاكتون المناسب :



وبعد ذلك يتعرض اللاكتون لأسيلة (تأسيل acylation) داخلية يرافقها فقدان جزئ من الماء . ويتكون من جراء ذلك كيتون يتمتع بكل الامكانيات اللازمة لتكوين أشكال مختلفة من الألكانات الحلقية والأرينات ـ الألكانات الحلقية :

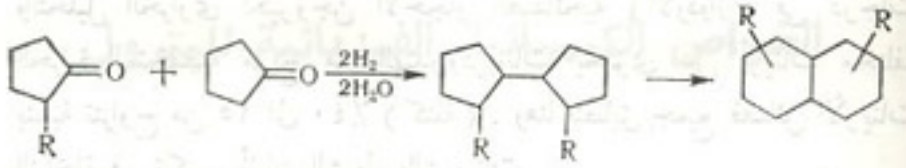


فمثلا ، يؤدى تكاثف جزيئين من هذا الكيتون حسب تفاعل ديلس ـ آلدر ، الى الحصول على كيتون ثنائى ذى ثلاث حلقات وينتمى الى سلسلة ثلاثى سيكلوديكان ذى البناء الجسرى . ويمكن أن تتكون من هذا الكيتون بعد ذلك هيدروكربونات من سلسلة البنتالان والهيدريندان والأدامنتان وألكانات حلقية مختلفة ذات بناء جسرى :



وفيما بعد ، يمكن أن يتحول الكيتون الثنائى مباشرة الى هيدروكربون متكاثف يحوى حلقات خماسية وسداسية ، أو قد يتحول خلال عدة مراحل الى هيدروكربونات أخرى . وفى حالات أبسط يتحول الكيتون غير المشبع الى كيتون مشبع نتيجة اعادة توزع الهيدروجين فيه . وتتحول الكيتونات المشبعة فى

عملية التكاثف الكروتونى والتفاعلات اللاحقة الى ألكان ثنائى الحلقة غير متكاثف يتحول فيما بعد الى مشتق للديكالين :



وأخيرا تتكون نتيجة تفاعلات بسيطة ومعقدة ألكانات حلقية مختلفة التركيب والبناء .

الأرينات

توجد الأرينات (الهيدروكربونات العطرية) فى أنسجة الأجسام الحيوانية والنباتية بنسبة محدودة . فالليجنين فقط يحتوى على مشتقات هيدروكسى فنيل البروبان وبعض الأحماض الأمينية التى تدخل فى بنية البروتينات وتملك حلقة عطرية . ولا تحتوى الكربوهيدرات والدهون على الأرينات . وتكون المكونات الميكروبية فى الطبيعة الحية فقيرة نسبيا بالأرينات . فبعض الزيوت والراتينجات الطبيعية ، مثلا ، تحتوى على كحولات وألدهيدات عطرية ، كما تتمتع الاستروييدات ببنية يمكن أن تتشكل منها أرينات متعددة الحلقات وأرينات ألكانية حلقية مختلطة . وعلاوة على ذلك توجد فى أنواع البترول وبتيومينات المادة العضوية المشتتة كمية كبيرة من قرائن البنزن (البنزول) ومشتقات النفثالين والفنانترن وأرينات أخرى متعددة الحلقات لا تمت بصلة الى الجمل البيولوجية .

تتكون الأرينات ذات الجزيئات الضخمة بعد ضمور الأجسام الحية فى الماء والطمى ، وانطلاقا من المركبات البولينية مثل الكاروتينويدات ، كما تتكون الجمل المتعددة الحلقات من المركبات الاستروييدية أيضا . ولكن القسم الأعظم من الأرينات يتكون ، كالهيدروكربونات الأخرى ، فى الطور الرئيسى لتشكل البترول وذلك أثناء التحطيم الحرارى والحرارى الحفزى للمادة العضوية الغضارية العفنة . وتعتمد هذه العملية كيميائيا على تفاعلات بلمرة الأحماض الدهنية غير المشبعة والمركبات غير المشبعة الأخرى الأمر

الذى تؤكده المشاهدات فى الظروف الطبيعية والتجارب المخبرية على نماذج لهذه التفاعلات . فمثلا ، يتكون أثناء الحفز الحرارى للأحماض الدهنية والتحليل الحرارى لكيروجن الأحجار الصفائحية (الأردواز) فى درجات الحرارة المنخفضة مزيج من الهيدروكربونات يحتوى على أرينات مختلفة بنسبة تتراوح من ١٥ الى ٤٠٪ (كتلة) . وهنا تتطابق جميع فصائل الأرينات الداخلة فى تركيب أنواع البترول والبتيومينات .

اذن ، فالمعطيات الواردة أعلاه تثبت العلاقة المباشرة بين مكونات البترول والمادة العضوية الأصلية وتعتبر دليلا قاطعا على المنشأ العضوى للبترول .

الباب الرابع

الخواص الكيميائية الفيزيائية للبترول

ان البترول ومنتجاته مخاليط معقدة من الهيدروكربونات ومشتقاتها غير المتجانسة ، يتطلب تحليلها ، بهدف فصل المركبات الموجودة فيها ، وقتا طويلا . ولهذا فان الحسابات التكنولوجية أثناء تقدير نوعية المادة الخام ومنتجات المعالجة البترولية تعتمد غالبا على معطيات التحليل الصناعى . ويتلخص هذا التحليل فى تعيين بعض الخواص الكيميائية الفيزيائية والاستهلاكية لمنتجات البترول . ولهذا الغرض تطبق الطرائق التالية التى تسمح مجتمعة بتعيين الخواص التجارية للمنتجات البترولية فى ظروف خدمتها المختلفة وربطها بتركيب المواد المحللة ثم اعطاء التوصيات اللازمة لاستخدامها على أكمل وجه :

١) الطرائق الكيميائية التى تعتمد الوسائل الكلاسيكية فى الكيمياء التحليلية .

٢) الطرائق الفيزيائية وتتضمن تعيين الكثافة واللزوجة ودرجات الانصهار والتجمد والغليان وحرارة الاحتراق والكتلة الجزيئية وبعض الدلائل الشرطية الأخرى (كالاختراق penetration والمطيلية ductility) .

٣) الطرائق الكيميائية الفيزيائية كالتحليل اللونى والمعايرة الجهدية والنفلومترية (طريقة قياس درجة التعكر nephelometry) وطريقة انكسار الأشعة (refractometry) والتحليل الطيفى والكروماتوغرافيا .

٤) تجارب خاصة على الخواص الاستهلاكية وتركيب المواد المحللة (تعيين العدد الأوكتانى والعدد السيتانى لوقود المحركات والثبات الكيميائى للوقود والزيوت والنشاط التآكلى ودرجة الوميض "flashpoint" ودرجة الاشتعال "ignition" وغيرها) .

ويعطى العديد من هذه المعاملات صورة واضحة عن جودة ونوعية النواتج النهائية والوسطية فى العمليات التكنولوجية لمعالجة البترول . وتم بوجه عام تعيينها بشكل آلى . وأحيانا تسجل فى الحاسب الالكترونى الذى يقوم بتوجيه العملية التكنولوجية . ونذكر من بينها معامل الانكسار والانكسار النوعى والـ pH والناقلية الكهربائية والطيف فوق البنفسجى وتحت الأحمر واللزوجة وغيرها .

وفى الفترة الأخيرة أصبحت معظم الأجهزة المخبرية المخصصة لتعيين تركيب وجودة المنتجات البترولية تعمل آليا . ومنها أجهزة تعيين التركيب العنصرى والمواصفات الطيفية والكروماتوغرافيا الغازية السائلة والطريقة الوزنية الحرارية وتعيين الكتلة الجزيئية وغيرها . وتزود بعض هذه الأجهزة بحاسبات الكترونية تقدم فورا المعطيات العددية الخاصة بتركيب المادة المدروسة أو خواصها الأخرى .

٤ — ١ . الخواص الفيزيائية للبترول ومنتجاته

الكثافة

يمكن أن تكون هذه القيمة خاصة مستقلة وقد تدخل فى قيم أخرى كالانكسار النوعى والعامل المميز وما شابه ذلك .

تعرف الكثافة بأنها النسبة بين كتلة المادة وحجمها . ووحدة الكثافة فى النظام الدولى للوحدات (SI) هى الكيلوجرام فى المتر المكعب (kg/m^3) . وتعرف **الكثافة النسبية** بأنها نسبة كثافة المادة المدروسة الى كثافة مادة قياسية (هى الماء غالبا فى الدرجة $\approx 4°$ مئوية) . ولما كان معامل تمدد الماء يختلف عن معامل التمدد للمنتجات البترولية لذا ينبغى أن يشار عند تعيين الكثافة النسبية الى درجة حرارة كل من الماء والمنتج البترولى أثناء التعيين .

وفى الاتحاد السوفييتى تعين كثافة البترول والمنتجات البترولية فى الدرجة ٢٠° م وتنسب الى كثافة الماء فى الدرجة ٤°م . ويرمز الى الكثافة النسبية فى هذه الحالة بالرمز d_4^{20} (يمكن أن نصادف فى المراجع العلمية الرمز

d_4^{20} والرمز γ_4^{20} فى حالات نادرة) . بيد أن تعيين الكثافة يمكن أن يتم عند أية درجة حرارة ، ثم تسحب قيمة ρ_4^{20} من العلاقة :

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma (t - 20)$$

حيث ρ_4^t الكثافة فى درجة حرارة التجربة و γ معامل التمدد الحجمى (تؤخذ قيمته من الجداول الخاصة بذلك) و t درجة الحرارة المئوية أثناء تعيين الكثافة . وتعطى هذه العلاقة نتائج جيدة فى مجال من درجات الحرارة يتراوح من صفر الى ٥٠°م .

وتجدر الاشارة الى أن الكثافة تتعين فى الولايات المتحدة الأمريكية وبريطانيا فى الدرجة ١٥,٥٦°م (٦٠° فهرنهايت) . هذا وتوجد فى المراجع الكيميائية جداول خاصة تسمح بتحويل قيم الكثافة هذه الى القيم المعتمدة فى الاتحاد السوفييتى .

تتعلق كثافة البترول والمنتجات البترولية بتركيبها الكيميائى . ولهذا فان المواصفات الحكومية السوفييتية بالنسبة الى الوقود النفاث والكيروسين وبعض أنواع البنزين تعتمد على الكثافة كدليل قياسى .

تتراوح وسطيا الكثافة النسبية لأنواع البترول من ٠,٨٢ الى ٠,٩٠ . ولكن هنالك أنواع منها تقترب كثافتها من الواحد (كبترول يارجسك ٠,٩٣٦ — ٠,٩٥٩ وبترول فينجينسك ٠,٩١١ وبترول كارآرنينسك ٠,٩٦٥) وأنواع أخرى تبلغ كثافتها ٠,٧٢ — ٠,٧٧ (بترول ماركوفسكى ، البئر رقم ١٥ ، ٠,٧٢٠ وبترول شمال الريشتان ٠,٧٧٠) .

ان وجود أجزاء خفيفة فى البترول يؤثر على الكثافة تأثيرا أكبر من التأثير الناجم عن وجود الراتنجات فيه وذلك لأن الاختلاف فى الكثافة بين الاجزاء الخفيفة والمتوسطة أكبر منه بين الأجزاء المتوسطة والراتنجات . فمثلا ، تساوى كثافة البترول المستخرج من منطقة سوفيتسكى ٠,٨٤٠ وتبلغ نسبة الأجزاء الخفيفة فيه (حتى الدرجة ٢٤٠°م) ٤٥٪ (كتلة) ، بينما تبلغ نسبة الجزء المتبقى ذى الكثافة الأعلى قليلا من الواحد ١٤٪ (كتلة) . أما كثافة البترول المستخرج من منطقة سورجوت الغربية ، فتساوى

٠,٨٩٢٢ وتبلغ نسبة الأجزاء الخفيفة فيه ٤٣٪ (كتلة) بينما تبلغ نسبة الجزء المتبقى الراتنجى الثقيل ذى الكثافة ٠,٩٨٢٤ — ٣٨٪ (كتلة) (الجدول ٤—١) .

الجدول ٤ — ١

الكثافة النسبية لأجزاء بعض أنواع البترول المستخرج من غرب سيبيريا

	بترول أوست — باليك	بترول سور جوت	بترول ساموتلور	بترول سوفيتسكى
البترول	٠,٨٧٠٤	٠,٨٩٢٢	٠,٨٤٢٦	٠,٨٤٠٠
الجزء بالدرجات المئوية				
٦٢ — ١٠٥	٠,٧٠٨٠	٠,٦٩٠٨	٠,٧٠٧٨	٠,٦٩٤٣
١٠٥ — ١٢٠	٠,٧٣٢٠	٠,٧٢٥٦	٠,٧٣٠٠	٠,٧٢٩٢
١٢٠ — ٢٤٠	٠,٧٧٥٦	٠,٧٧٥٠	٠,٧٩١٧	٠,٧٩٣٥
٢٤٠ — ٣٥٠	٠,٨٤١٧	٠,٨٢٩٨	٠,٨٥٨٧	٠,٨٥٦٤
٣٥٠*	٠,٩٥٠٨	٠,٩٥٤٥	٠,٩٣٥٥	٠,٩٤٨٢
٥٠٠*	٠,٩٨٦٤	٠,٩٨٢٤	٠,٩٩٥٩	١,٠٠٢٢

* الجزء المتبقى بعد فصل الأجزاء المتقطرة حتى الدرجتين ٣٥٠° و ٥٠٠° م.

تتعلق كثافة الأجزاء الضيقة من البترول بالتركيب الكيميائى ، الأمر الذى يظهر واضحا فى مثال الهيدروكربونات المستقلة . فمثلا تتقطر الهيدروكربونات التى تحوى جزيئاتها ست ذرات من الكربون (كالهكسان وميثيل السيكلوبنتان والسيكلوهكسان والبنزن « البنزول ») فى مجال ضيق من درجات الحرارة (من ٦٨,٧° م الى ٨١° م) بينما تختلف قيم كثافاتها النسبية اختلافا ملموسا (٠,٦٦٠ ، ٠,٧٤٩ ، ٠,٧٧٩ ، ٠,٨٧٩) .

وفى الخمسينات من القرن الحالى قام العالم كارتسيف بدراسة ٢٥٠ عينة من البترول ، وأثبت أن كثافة البترول تنخفض فى ٧٠٪ من الحالات وتزداد فى ١٢٪ منها كلما ازداد عمق المكمن . ولم تظهر فى الحالات الاخرى علاقة واضحة بين الكثافة والعمق . وبقيت هذه الظاهرة غامضة ودون تفسير مقنع لها .

الكتلة الجزيئية أهم خاصية كيميائية فيزيائية للمادة . وهى تحتل مكانة خاصة عند المنتجات البترولية نظرا لأنها تعطى القيمة « الوسطية » للكتلة الجزيئية للمواد الداخلة فى تركيب هذا الجزء أو ذاك من البترول . وتستخدم الكتلة الجزيئية للمنتجات البترولية على نطاق واسع فى الحسابات الخاصة بتصميم أجهزة المصانع البترولية . وهى من أهم الدلائل التى تحدد تركيب المنتجات البترولية . ترتبط الكتلة الجزيئية بدرجة غليان المواد وتدخل ضمن مجموعة من الدلائل الهامة كالانكسار الجزيئى والعلاقة بين التوتر السطحى والكثافة (parachor) والعامل المميز وغيرها .

تكون قيم الكتلة الجزيئية متقاربة جدا عند الأجزاء الضيقة (فى مجال خمسين درجة مئوية) ذات الحدود المتساوية لعملية تقطير مختلف أنواع البترول .

هذا وتعطى فى المراجع العلمية قيم الكتلة الجزيئية للأجزاء الضيقة فى معظم أنواع البترول المستخرج فى الاتحاد السوفييتى .

تتعين الكتلة الجزيئية للمنتجات البترولية ، كما فى حالة المواد المستقلة بطرائق مختلفة نظرا لتنوع خواصها . وغالبا ما تكون الطريقة الصالحة لتعيين الكتلة الجزيئية لأحد المنتجات غير صالحة أبدا لمركبات أخرى . والطرائق المتبعة فى هذا المجال هى طريقة انخفاض درجة التجمد (cryoscopie) وطريقة ارتفاع درجة الغليان (ebullioscopic) وطريقة قياس الضغط الأوزموزى (ضغط الحلول) التى تطبق فى حالات خاصة . وهنالك ، بالاضافة لذلك ، طرائق حسابية تقريبية أخرى .

تستخدم الصيغة التجريبية التى وضعها فوينوف أكثر من غيرها فى تعيين الكتلة الجزيئية للمنتجات البترولية :

$$M_{av} = a + bt_{av} + ct_{av}^2$$

حيث a ، b ، c ثوابت تختلف من فصيلة الى أخرى من فصائل الهيدروكربونات و t_{av} درجة الغليان المتوسطة للمنتج البترولى وتتعين من الجداول أو المخططات البيانية الموافقة .

تأخذ صيغة فوينوف الشكل التالى فى حالة الألكانات :

$$M_{av} = 60 + 0{,}3t_{av} + 0{,}001t_{av}^2$$

وفى حالة الألكانات الحلقية :

$$M_{av} = (7K - 21{,}5) + (0{,}76 - 0{,}04K)\,t_{av} + (0{,}0003K - 0{,}00245)\,t_{av}^2$$

حيث K العامل المميز الذى تتراوح قيمته من ١٠ الى ١٢,٥ .

ترتبط الكتلة الجزيئية بدرجة الغليان ومعامل الانكسار حسب العلاقة التالية :

$$\lg M = 1{,}939436 + 0{,}0019764t_B + \lg(2{,}1500 - n_D^{20})$$

حيث t_B درجة الغليان المتوسطة للجزء البترولى .

وتعطى الحسابات بهذه العلاقة نتائج دقيقة الى حد كاف .

تستخدم من أجل الأجزاء ذات الكتلة الجزيئية ٧٠ — ٣٠٠ (الكيروسين وزيوت التزليق الخفيفة) العلاقة المتبادلة بين M و $t_{B.av}$ و ρ_4^{20} ، كما تستخدم العلاقة بين M و n_D^{20} و t_m للأجزاء الثقيلة الأضيق . هذا ويستعان بالمخططات البيانية لحساب الكتلة الجزيئية بالطرائق المذكورة .

اللزوجة

اللزوجة هى قدرة السائل (الغاز) على مقاومة انزياح أحد أقسامه بالنسبة لقسم آخر . وتتناسب قوة المقاومة للانزياح مع تدرج السرعة باتجاه الناظم (المتعامد normal) الى تيار السائل ، وهذا ما يعبر عنه بمعادلة نيوتن:

$$F = \eta S(v_2 - v_1)/(y_2 - y_1)$$

حيث F القوة الخارجية المماسية ، و η معامل الاحتكاك أو اللزوجة و S سطح طبقات السائل و $(v_2 - v_1)/(y_2 - y_1)$ الفرق بين سرعتى طبقتى السائل الواقعتين على مسافة $y_2 - y_1$.

يميز بين اللزوجة الدينامية والكينماتية والشرطية (الاصطلاحية) .

ان وحدة اللزوجة الدينامية فى النظام الدولى للوحدات (SI) هى الباسكال فى الثانية (Pa·c)، وتعرف بأنها المقاومة التى يظهرها السائل عندما تنزاح

طبقتان منه (الواحدة بالنسبة للأخرى) مساحة كل منهما ١ م٢ وتقعان على مسافة ١م بسرعة قدرها ١ م/ثانية وذلك بتأثير قوة خارجية قدرها ١ نيوتن .

ويسمى مقلوب اللزوجة الدينامية بالسيوبة (fluidity) .

تساوى اللزوجة الكينماتية النسبة بين اللزوجة الدينامية وكثافة السائل عند درجة حرارة التجربة ، وتقاس بالمتر المربع على الثانية (م٢/ثانية) . وهى أكثر شيوعا فى التعبير عن اللزوجة عمليا .

تستخدم اللزوجة الشرطية (الاصطلاحية) فى عمليات معالجة البترول . وهى مقدار يعبر عن النسبة بين زمنى تدفق حجمين متساويين من الماء والمنتج البترولى ، أو قد تعرف بزمن تدفق المنتج من جهاز قياسى . وتعين اللزوجة الشرطية فى الاتحاد السوفييتى بالمقارنة بين زمن تدفق ٢٠٠ سم٣ من الماء فى الدرجة ٢٠°م وزمن تدفق حجم مماثل من المنتج البترولى فى الدرجة نفسها . كما يعبر عن اللزوجة الشرطية بثوانى سايبولت وثوانى ردوود (تعين بواسطة جهازى سايبولت وردوود لقياس اللزوجة) .

ترتبط اللزوجة ارتباطا قويا بدرجة الحرارة . ولهذا يجب أن يشار دوما الى درجة الحرارة التى تم عندها تعيين اللزوجة . وبناء على الشروط الصناعية المطلوبة من المنتجات البترولية ، تقاس عادة لزوجة هذه المواد فى الدرجة ٥٠°م والدرجة ١٠٠°م وأحيانا تقاس فى الدرجة ٢٠°م .

هذا وتوجد فى المراجع والمواصفات الحكومية جداول تبين العلاقة بين اللزوجة الشرطية واللزوجة الكينماتية .

تتمتع الأجزاء الثقيلة ، وبخاصة الزيوت ووقود المراجل ، بلزوجة صغيرة جدا فى الدرجة ≈ ١٠٠°م ولكنها تزداد بشكل ملحوظ كلما انخفضت درجة الحرارة . وينعكس ذلك على الخواص الاستهلاكية لمواد التزليق كما يسىء الى عملية توصيل وقود المراجل الى المحاقن فى درجات الحرارة المنخفضة .

ان علاقة اللزوجة بدرجة الحرار ذات طابع خطى منحن يخص المنتج البترولى المعنى . والمهم عمليا أن تتكون لدينا بعدد قليل من التجارب فكرة عن اللزوجة فى درجات الحرارة المختلفة . ويتوفر فى الوقت الحاضر عدد

كبير من المعادلات التجريبية التى تسمح بوصف هذه العلاقة . وتعتبر علاقة والتر أكثر هذه المعادلات انتشارا :

$$\lg\lg(\nu_t + a) = A - B\lg T$$

حيث $a = 0{,}8$ ؛ و A و B ثابتان .

تظهر هذه العلاقة بيانيا ضمن احداثيات لوغاريتمية على شكل خط مستقيم. وبناء على علاقة والتر تم رسم مخططات بيانية شبكية يمثل الاحداثى السينى فيها قيمة تتناسب مع $\lg T$ والاحداثى الرأسى قيما تتناسب مع $\lg\lg(\nu + 0{,}8)$. اذن يكفى أن نعلم لزوجة المنتج البترولى فى درجتى حرارة حتى نستطيع تقدير لزوجته فى أية درجة حرارة تقع بين الدرجتين المذكورتين . وعلاوة على ذلك توجد مخططات بيانية تسمح باستخدام الدلائل الشرطية للزوجة بالاضافة الى الدلائل المطلقة.

ثبت فى الفترة الأخيرة أن علاقة والتر تعطى نتائج أكثر دقة اذا ما استبدل فيها العدد ٠,٨ بالعدد ٠,٦ .

ولتقدير لزوجة الزيوت فى درجات الحرارة المختلفة يستعان بالدلائل التالية أيضا : ١) النسبة بين اللزوجة الكينماتية للمنتج البترولى فى الدرجتين ٥٠° و ١٠٠°م ؛ ٢) المعامل الحرارى للزوجة ؛ ٣) دليل اللزوجة ؛ ٤) المعامل الحرارى اللزوجى وهو نادر الاستعمال .

ولحساب الدليل الأول لا بد أن نعرف قيمتى اللزوجة الكينماتية فى الدرجتين ٥٠ و ١٠٠°م . فالنسبة بين هاتين القيمتين تعبر فقط عن ميل (انحناء) المنحنى عند درجات الحرارة المرتفعة حيث تتغير اللزوجة تغيرا صغيرا نسبيا .

يعبر المعامل الحرارى للزوجة (TKV) عن علاقة اللزوجة بدرجة الحرارة فى مجال يتراوح بين الصفر و ١٠٠°م أو بين ٢٠° و ١٠٠°م. ولحساب المعامل لابد من معرفة قيم اللزوجة الكينماتية فى الدرجات صفر و ٥٠° و ١٠٠°م . ويتم حسابه من العلاقتين :

$$TKV_{0-100} = \frac{\nu_0 - \nu_{100}}{\nu_{50}(100-0)}\,100 = \frac{\nu_0 - \nu_{100}}{\nu_{50}}$$

$$TKV_{20-100} = \frac{\nu_{20} - \nu_{100}}{\nu_{50}(100-20)}\,100 = 1{,}25\,\frac{\nu_{20} - \nu_{100}}{\nu_{50}}$$

اذن ، فالمعامل الحرارى للزوجة هو النسبة بين تدرج اللزوجة فى مجال درجات الحرارة المعنى وقيمة اللزوجة الكينماتية فى الدرجة ١٠٠°م مضروبة بـ ١٠٠ .

دليل اللزوجة لدين وديفيس (VI) وهو يطبق على نطاق واسع لتقدير لزوجة الزيوت وعلاقتها بدرجة الحرارة . ويعرف هذا الدليل بأنه النسبة بين قيمتى لزوجة الزيت قيد الدراسة فى الدرجتين ٣٧,٨°م (١٠٠ فهرنهايت) و٩٨,٩° م (٢١٠ فهرنهايت) ولزوجة زيتين قياسيين عند الدرجتين نفسيهما بحيث أن لزوجة كل منهما فى الدرجة ٩٨,٩° م كان من المفروض أن تساوى لزوجة الزيت قيد الدراسة فى الوحدات الشرطية (ثوانى سايبولت) . ويساوى دليل لزوجة أحد الزيتين ١٠٠ (البترول البارافينى المستخرج من آبار بنسلفانيا) ويساوى دليل لزوجة الزيت الآخر صفرا (البترول الراتنجى المستخرج فى سواحل المكسيك) . وبعد ذلك تعين من الجداول قيمتى لزوجة هذين الزيتين فى الدرجة ٣٧,٨° م ثم يحسب دليل دين وديفيس من العلاقة :

$$VI = \frac{L - X}{L - H} \times 100$$

حيث L لزوجة الزيت القياسى ذى الدليل $VI = 0$ فى الدرجة ٣٧,٨° م ؛ و H — لزوجة الزيت القياسى الآخر ذى الدليل $VI = 100$ فى الدرجة نفسها ؛ و X لزوجة الزيت المدروس .

وفى الاتحاد السوفييتى يتعين دليل اللزوجة من قيمتى لزوجة الزيت فى الدرجتين ٥٠ و ١٠٠°م وذلك من الجداول التى تصدرها اللجنة الحكومية للمواصفات والأجهزة القياسية .

ان منحنى اللزوجة ودرجة الحرارة للألكانات العادية قليل الانحدار (الميل) بينما يكون هذا المنحنى عند الأرينات شديد الانحدار . وتكون لزوجة الألكانات المتفرعة أكبر بقليل من لزوجة ايسومراتها ذات البناء العادى وهى تتغير قليلا عند انخفاض درجة الحرارة .

تزداد لزوجة الهيدروكربونات فى حال وجود حلقات فى جزيئاتها كما

أن تغير هذه اللزوجة يزداد بانخفاض درجة الحرارة . ونورد فى الجدول ٤ — ٢ بعض الأمثلة على علاقة اللزوجة ببنية الجزيئات .

الجدول ٤ — ٢

علاقة لزوجة الأجزاء البترولية الأحادية الحلقة بدرجة الحرارة

الهيدروكربونات	متوسط عدد ذرات الكربون فى السلاسل الألكيلية	اللزوجة الكينماتية، ملم٢/ثانية			
		٢٠°م	صفر مئوية	—٢٠°م	—٦٠°م
الألكانات الحلقية	٣,٢	١,٣١	١,٧٤	٢,٦٦	٨,٨٧
الارينات	٣,٤	١,٢٥	١,٧١	٢,٥٣	١١,١٨
الألكانات الحلقية	٤,٦	١,٨٥	٣,٧٩	٤,٧٧	٢٤,٦٢
الأرينات	٤,٨	١,٦٧	٢,٥٣	٤,٨٣	٥٦,٨٢
الألكانات الحلقية	٦,٠	٣,٠٠	٥,٠٣	١٠,٦١	١٣٥,٦٠
الأرينات	٦,١	٢,٨١	٤,٧٤	١٠,٥٠	٢٧٧,١٤

يشكل العديد من أنواع البترول وكذلك بعض أنواع الزيوت أثناء تبريدها حتى درجة حرارة معينة جملا غروية نتيجة تبلور أو تخثر قسم من مكوناتها . عندئذ يصبح انسياب السائل غير متناسب مع الجهد المطبق (أى أنه لن يخضع لقانون نيوتن) نظرا لأنه تتكون ضمن السائل بنية من جسيمات متخثرة (متبلورة) تعود الى أحد المكونات (الأسفلتينات أو البارافينات أو السريزينات أو غيرها) . وتسمى لزوجة مثل هذه الجمل باللزوجة البنيوية . ويتطلب تحطيم هذه البنية جهدا معينا يسمى **بحد المرونة** . وبعد تحطيم البنية يكتسب السائل خواصا نيوتونية أى يصبح انسيابه متناسبا من جديد مع الجهد المطبق .

يمكن أن يعتبر تشكل البنية داخل المنتجات البترولية أمرا مرغوبا فيه فى أنواع القار ، مثلا ، وذلك لرفع صلابتها ، أو فى شحوم التزليق بهدف خفض سيولتها أثناء الخدمة .

درجات التجمد والتعكر والتبلور

ان تشكل بنية من أحد المكونات أو مجرد ظهور راسب منه أثناء تبريد المنتجات البترولية (تبلور البارافينات فى وقود الديزل وشحوم التزليق مثلا)

أمر غير مرغوب فيه أبدا . فهو يخلق مصاعب جدية أثناء استعمال مواد التزليق والوقود فى درجات الحرارة المنخفضة مسببا انسداد أنابيب توصيل الوقود وثقوب المرشحات الأمر الذى يؤدى الى توقف عمل المحركات .

وتتلخص عملية التبلور فى أنه تتكون فى نقطة أو عدة نقاط من الحجم مراكز تبلور تتسع تدريجيا نظرا لأن المادة المحيطة بها تبدأ بالتبلور عليها .

تتعلق طبيعة تبلور البارافينات (السريزينات) أثناء تبريد الوقود والزيوت بسرعة نشوء مراكز التبلور وسرعة نمو البلورات . فكلما انخفضت درجة الحرارة ازدادت سرعة نشوء مراكز التبلور وانخفضت سرعة نمو البلورات . ولهذا يتكون عادة عدد قليل من البلورات الكبيرة فى درجات الحرارة العالية نسبيا فى حين يتكون عدد كبير من البلورات الصغيرة فى درجات الحرارة المنخفضة . وعلاوة على ذلك ، فان خواص المكونات المتبلورة (كدرجة الانصهار وحرارة الانصهار) والوسط (اللزوجة) وذوبانية هذه المكونات فى الجزء البترولى المعنى وكذلك وجود مواد فعالة سطحيا وشوائب مختلفة فى تركيب المنتج البترولى تؤثر جميعها على عملية التبلور ، كما ان سرعة تبريد المنتج البترولى وخلطه والفرق بين درجة حرارته ودرجة حرارة التشبع تؤثر بدورها على عملية التبلور أيضا .

ترتفع **درجة تبلور** الهيدروكربونات بازدياد كتلتها الجزيئية وارتفاع درجة الغليان .

ان أعلى درجة تبلور هى عند الهيدروكربونات ذات البناء المتماثل (المتناظر) للجزيئات . أما الهيدروكربونات المتفرعة جدا والحاوية على عدة بديلات ألكيلية (الألكانات الأحادية الحلقة والألكانات الحلقية والأرينات وقرائن النفثالين) ، فلا تتبلور وانما تتحول الى حالة لابلورية (amorphous).

يبدأ عادة تبلور البارافينات والسريزينات عند درجات حرارة أعلى من الدرجة التى يفقد عندها المنتج البترولى حركيته . ويعزى ذلك الى أن البنية المتكونة من بلورات البارافين (السريزين) لن تكون ثابتة بعد فى هذه الدرجات . ولكن بلورات البارافين تستطيع فى هذه الظروف أن تملأ ثقوب

المرشحات وتسد الأنابيب . ولهذا فانه من المهم عمليا أن نعرف ليس فقط درجة تجمد البارافين وانما درجة بدء تبلوره أيضا .

يتعكر (يتكدر) المنتج البترولى أثناء تبلور البارافين . ويدل ظهور « سحب » من البلورات الدقيقة فى كتلة المنتج البترولى على لحظة بدء التعكر ، وتسمى درجة الحرارة المسجلة عندئذ **بدرجة التعكر** . وهى خاصية هامة ، وتعين بصريا بمقارنة المنتج البترولى المبرد مع مادة قياسية شفافة .

وتعرف **درجة التجمد** بأنها الدرجة التى لا يتغير عندها مستوى المادة المبردة فى انبوب اختبار عندما يميل الانبوب ٤٥° .

درجات الوميض والاشتعال والاشتعال الذاتى

تعرف درجة الوميض بأنها الحد الادنى للحرارة التى تشكل عندها أبخرة المنتج البترولى مع الهواء مزيجا قادرا على الوميض لفترة قصيرة عندما يقرب منه مصدر خارجى للاشتعال (لهب أو شرارة كهربائية أو ما شابه ذلك) .

والوميض عبارة عن انفجار ضعيف يمكن أن يحدث عند تراكيز محددة تماما لمزيج الهيدروكربونات مع الهواء . ويميز بين الحد الأعلى والحد الأدنى للقابلية على الانفجار . **فالحد الأعلى** يشير الى التركيز الاعظم لأبخرة المادة العضوية فى الهواء والذى لا يحدث بعده الاشتعال لعدم كفاية الأكسيجين . أما **الحد الأدنى** ، فهو أصغر تركيز للمادة العضوية فى الهواء تكون تحته كمية الحرارة المنطلقة فى مكان الاشتعال غير كافية لانتشار اللهب فى مختلف أرجاء المادة .

ودرجة الاشتعال هى أصغر درجة تشتعل عندها أبخرة المادة المعينة بلهب ثابت لا ينطفىء وذلك عند تقريب لهب منها . وهى دائما أعلى من درجة الوميض بعشرات الدرجات .

تعرف **درجة الاشتعال الذاتى** بأنها الدرجة الصغرى التى تشتعل عندها أبخرة المنتج البترولى فى مزيجها مع الهواء دون تقريب لهب خارجى منها . وعلى هذا الأساس يقوم عمل محركات الديزل ذات الاحتراق الداخلى . وتكون درجة الاشتعال الذاتى أعلى من درجة الوميض بعدة مئات من الدرجات .

وعند تعيين درجة وميض أنواع الكيروسين ووقود الديزل وزيوت التزليق والمازوت وغيرها من المنتجات البترولية الثقيلة ، فان هذه الدرجة تعبر عن الحد الأدنى للقابلية على الانفجار ، فى حين أنها تعبر عن الحد الأعلى أثناء تحليل أنواع البنزين التى تتصف بضغط مرتفع لأبخرتها فى درجة حرارة الغرفة . ففى الحالة الأولى يتم التعيين أثناء التسخين ، بينما يتم أثناء التبريد فى الحالة الثانية .

وكما هو الحال بالنسبة الى أية خاصية شرطية ، فان درجة الوميض تتعلق بتصميم الجهاز وشروط التعيين ، كما أن قيمتها تتأثر ، علاوة على ذلك بالشروط الخارجية كالضغط الجوى ورطوبة الهواء . فهى تزداد ، مثلا ، بارتفاع الضغط الجوى .

ترتبط درجة الوميض بدرجة غليان المادة المدروسة حسب العلاقة التالية التى وضعها اورماندى وكريفين بالنسبة الى الهيدروكربونات المنفردة :

$$T_f = KT_B$$

حيث T_f — درجة الوميض بالدرجات المطلقة و K — معامل يساوى ٠,٧٣٦ و T_B — درجة الغليان المطلقة .

ودرجة الوميض مقدار غير جمعى . فقيمتها التجريبية أقل دوما من متوسط قيم درجات وميض المكونات الداخلة فى تركيب المزيج . ويعود ذلك الى أن درجة الوميض تتعلق أساسا بضغط بخار المكون ذى درجة الغليان المنخفضة بينما يلعب المكون ذو درجة الغليان المرتفعة دور الناقل للحرارة . ونشير فى هذا المجال الى أنه يكفى وجود البنزين فى زيت التزليق بنسبة قدرها ١٪ حتى تنخفض درجة وميض الزيت من ٢٠٠ الى ١٧٠°م كما أن وجوده بنسبة ٦٪ يخفض هذه الدرجة مرتين تقريبا .

وهناك طريقتان لتعيين درجة الوميض ، تجرى الأولى منهما فى جهاز مغلق والأخرى فى جهاز مفتوح . وتختلف قيمة درجة وميض المنتج البترولى تبعا للطريقة المعينة بها . وقد يبلغ هذا الاختلاف ٥٠°م عند المنتجات العالية اللزوجة ، بينما لا يتعدى ٣ — ٨°م فى حالة المنتجات المنخفضة اللزوجة .

تختلف شروط الاشتعال الذاتي للوقود تبعا لتركيبه . كما تؤثر هذه الشروط ، بدورها ، على الخواص التحريكية للوقود وبخاصية مقاومته للانفجار .

الخواص الضوئية

غالبا ما يستعان بالخواص الضوئية ، كمعامل الانكسار ، والانكسار الجزيئي ، والتشتت ، للاسراع في تعيين تركيب المنتجات البترولية ولمراقبة نوعية المواد أثناء انتاجها . وتدخل هذه الدلائل ضمن المواصفات القياسية الحكومية الخاصة بالمنتجات البترولية كما تدرج في مراجع مخصصة لهذا الغرض .

تتغير سرعة الأشعة الضوئية واتجاهها عند انتقالها من وسط الى آخر . وتسمى هذه الظاهرة بالانكسار (refraction) .

ان النسبة بين جيب زاوية السقوط (الورود) وجيب زاوية الانكسار في وسط معنى قيمة ثابتة لا تتعلق بزاوية السقوط :

$$\sin r/\sin i = n = \text{const}$$

حيث r — زاوية السقوط ؛ و i — زاوية الانكسار ؛ و n — معامل الانكسار .

يتعلق معامل الانكسار بدرجة حرارة التجربة وطول موجة الضوء ، ولهذا يشار دوما الى الشروط التي تجرى فيها التجربة . ويتم تعيين معامل الانكسار عادة بالنسبة الى أكثر خطوط فراونهوفر (نسبة الى عالم الفيزياء الألماني فراونهوفر) وضوحا (وهو غالبا الخط الأصفر في طيف الصوديوم $D = 589{,}3$ nm) في الدرجة ٢٠°م . ومن هنا يرمز الى معامل الانكسار بالرمز n_D^{20} . أما تأثير درجة الحرارة ، فيحسب من العلاقة :

$$n_D^{t_0} = n_D^t - a\,(t_0 - t)$$

حيث t_0 — درجة الحرارة الشرطية (٢٠° م) ؛ و t — درجة حرارة التجربة ؛ و a — 0,0004 .

وبتغيير زاوية السقوط يمكن الوصول الى وضع تساوى فيه زاوية الانكسار ٩٠° وجيبها يساوى الواحد . عندئذ يمر الشعاع الضوئي على السطح الفاصل

بين الطورين (انعكاس داخلي كامل) . هذا ويقاس معامل الانكسار بمقياس انكسار الأشعة (refractometer) .

ومعامل الانكسار ثابت هام جدا ليس فقط بالنسبة الى المواد المنفردة وانما بالنسبة الى المنتجات البترولية أيضا التي تعتبر مزيجا معقدا من مركبات مختلفة . والمعلوم أن معامل الانكسار يقل كلما ازدادت نسبة الهيدروجين في الهيدروكربونات . وفي حال تساوى عدد ذرات الكربون والهيدروجين في الجزيء يكون معامل انكسار المركبات الحلقية أكبر منه عند المركبات الأليفاتية . وهو أكبر ما يمكن عند الارينات وأصغر ما يمكن عند الألكانات . بينما تحتل الألكانات الحلقية مكانا وسطيا في هذا المضمار (الهكسان ١,٣٧٤٩ والهكسان الحلقي ١,٤٢٦٢ والبنزول ١,٥٠١١) . وتزداد قيمة معامل الانكسار في السلاسل المتجانسة كلما ازداد طول السلسلة . وتلاحظ تغيرات واضحة عند الافراد الأولى من السلسلة المتجانسة لا تلبث أن تزول تدريجيا بعد ذلك . ولكن لهذه القاعدة شذوذ: اذ يلاحظ عند الألكانات الحلقية (السيكلوبنتان والسيكلوهكسان والسيكلوهبتان) والأرينات (البنزول وقرائنه) أن قيمة معامل الانكسار تنخفض في البداية ثم تزداد بازدياد طول السلسلة أو عدد البديلات الألكيلية . فمثلا ، يساوى معامل انكسار البنزول ١,٥٠١١ والتولوين ١,٤٩٦٩ واثيل البنزول ١,٤٩٥٨ والزايلينات ١,٤٩٥٨ — ١,٥٠٥٤ .

تلاحظ في السلاسل المتجانسة للهيدروكربونات علاقة خطية بين الكثافة ومعامل الانكسار . وهنالك توافق في تغيرات درجة الغليان (الكتلة الجزيئية) ومعامل الانكسار عند أجزاء الألكانات الحلقية : اذ يزداد معامل الانكسار كلما ارتفعت درجة الحرارة .

ومعامل الانكسار ليس هو بخاصية هامة وحيدة في تحديد نوعية المنتجات البترولية بل تعتبر بعض مشتقاته مثل **الانكسار النوعي** من خصائص هامة في هذا المجال أيضا :

$$R_1 = \frac{n_D - 1}{\rho} = \text{const} \qquad \text{(علاقة جلادستون — دال)}$$

$$R_2 = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\,\frac{1}{\rho} = \text{const} \qquad \text{(علاقة لورنس — لورنتس)}$$

حيث ρ — كثافة المنتج المعينة عند درجة الحرارة التى يتعين عندها معامل الانكسار .

يسمى حاصل ضرب الانكسار النوعى فى الكتلة الجزيئية **بالانكسار الجزيئى** :

$$R_{1M} = (n_D - 1)\frac{M}{\rho} = (n_D - 1)V$$

$$R_{2M} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}V$$

حيث M — الكتلة الجزيئية و V — الحجم الجزيئى للمادة المدروسة .

والانكسار الجزيئى خاصية جمعية للمواد المنفردة وهو يساوى مجموع الانكسارات الذرية . ولقد ثبت اعتمادا على عدد كبير من المعطيات التجريبية أن دخول مجموعة ميثيلينية واحدة (CH_2) الى الجزىء يسبب ازدياد الانكسار الجزيئى بمقدار ٤,٦ وحدات .

وكما أشرنا أعلاه ، فان معامل الانكسار يتعلق بطول موجة الضوء الساقط على المادة . وتكون قيمته أكبر ما يمكن عند الضوء ذى طول الموجة الأقل . وعلى العكس من ذلك ، فان قيمته تكون أصغر ما يمكن عند الضوء ذى طول الموجة الأكبر . ويعبر تشتت الضوء عن العلاقة بين معامل انكساره وطول موجته بالنسبة الى المادة المعنية .

والتشتت هو خاصية تتصف بها كل مادة ويتعين بالفرق بين معاملى انكسار $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$ شعاعين لكل منهما طول موجة معين . ولهذا الغرض تنتقى عادة الأشعة التى توافق ، من حيث طول الموجة ، الخطوط الأكثر وضوحا فى الأطياف الذرية لبعض العناصر (الجدول ٤ — ٣) .

ففى المختبرات يستعمل غالبا منبع ضوئى يعطى خطا صوديوميا أصفر D أو خطين هيدروجينيين F و G . ويسمى الفرق $n_F - n_G$ **بالتشتت الوسطى** كما تسمى العبارة

$$\frac{n_F - n_G}{n_D - 1}\,10^3$$

بالتشتت النسبى والعبارة

$$\frac{n_F - n_G}{\rho}\,10^4$$

الجدول ٤ — ٣

أطوال الموجات لبعض خطوط الأطياف الذرية

مصدر الضوء	الرمز	اللون	طول الموجة بالنانومتر
انبوبة هيدروجينية	C	أحمر	٦٥٦,٣
مصباح صوديومى	D	أصفر	٥٨٩,٣
مصباح حديدى	E	أخضر	٥٢٧
انبوبة هيدروجينية	F	أزرق	٤٨٦,١
انبوبة هيدروجينية	G	بنفسجى	٤٣٤,١

بالتشتت النوعى . وتكون قيم التشتت النوعى عند الأرينات أكبر بكثير منها عند الألكانات المشبعة والألكانات الحلقية . والتشتت النوعى هو خاصية جمعية ويمكن حسابها بواسطة قاعدة الاختلاط الأمر الذى يسمح بتعيين نسبة الأرينات فى البنزين .

ونورد أدناه قيم التشتت النوعى لهيدروكربونات من سلاسل متشاكلة مختلفة :

الهيدروكربونات المشبعة	٩٩
الأرينات :	
البنزول	١٩٠,٥
التولوين	١٨٤,٩
اثيل البنزول ، الزايلينات	١٧٩,٢
الأرينات الأحادية الحلقة	حتى ٢٠٠
الأرينات المتعددة الحلقات والمرتفعة الغليان	حتى ٤٦٥

وأخيرا هناك خاصية أخرى تشتق من معامل الانكسار وتدعى حصر الانكسار (refractivity intercept) . ويعرف حصر الانكسار (RI) بأنه الفرق بين معامل الانكسار ونصف كثافة المادة (وهذه قيمة ثابتة عند هيدروكربونات السلسلة المتشاكلة الواحدة) :

$$RI = n_D^{20} - \frac{\rho_4^{20}}{2}$$

يساوى حصر الانكسار عند الألكانات ١,٠٤٦ وعند الألكينات ١,٠٥٢ والألكانات الحلقية ١,٠٤٠ والأرينات ١,٠٦٣ . أما حصر الانكسار عند

الأرينات والألكانات الحلقية ذات البديلات الألكيلية الطويلة ، فيأخذ قيما وسطية بين قيمتيه الخاصتين بالألكانات والألكانات الحلقية الموافقة .

يستخدم لقياس معامل الانكسار فى الاتحاد السوفيتى نوعان من مقاييس انكسار الأشعة هما مقياس آبى ومقياس بولفريخ . ويخصص مقياس آبى (РЛУ و ИРФ — 22) لتعيين معامل الانكسار بسرعة فى مجال يتراوح بين ١,٣ و ١,٧ للخط D وبدقة قدرها $\pm 2 \times 10^{-4}$. ويستخدم فيه ضوء النهار العادى أو ضوء كهربائى وهو مزود بمعادل (compensator) . أما مقياس بولفريخ (ИРФ — 23) ، فيخصص لتعيين معامل الانكسار بدقة أكبر ضمن المجال $1{,}33 \times 10^{-4} - 1{,}78 \times 10^{-4}$ ولتعيين التشتت بدقة تصل الى $\pm 1{,}5 \times 10^{-5}$ ويستخدم فيه منبع للضوء وحيد اللون مزود بجهاز اضاءة خاص (ОУ-1) .

٤ — ٢ . التركيب العنصرى والجماعى لأنواع البترول والمنتجات البترولية

التركيب العنصرى لأنواع البترول

ان معرفة التركيب العنصرى للبترول أمر ضرورى لاختيار الطريقة المناسبة فى معالجته ولوضع الميزان المادى لبعض العمليات .

فوجود مركبات كبريتية واكسيجينية فى البترول يحتم بناء وحدات خاصة لتنقيته من هذه المركبات . ولهذا لا بد من معرفة نسبة الكبريت والأكسيجين فيه . وتعتبر المركبات الكبريتية ضارة جدا سواء فى معالجة البترول أو أثناء استهلاك المنتجات البترولية . ولهذا تدخل نسبة الكبريت فى الوقت الحاضر كدليل ضمن المواصفات الحكومية الخاصة بالبترول .

يبد و لأول وهلة أن نسبة كل من الكبريت والأكسيجين والنتروجين ليست كبيرة فى البترول ونادرا ما يتعدى مجموعها ٣ — ٤٪ (كتلة) . ولكن يعود لكل وحدة كتلة من هذه العناصر ١٥ — ٢٠ وحدة من الشقوق (الجذور) الهيدروكربونية ، ومن هنا يشكل الجزء الهيدروكربونى ٤٠ — ٥٠٪ فقط من الكتلة الاجمالية للبترول .

يتألف القسم الرئيسى من البترول والمنتجات البترولية من الكربون [٨٣ —

٨٧٪ (كتلة)] والهيدروجين [١٢ — ١٤٪ (كتلة)] . ويتطلب اجراء الحسابات فى بعض العمليات معرفة كميتى هذين العنصرين وكذلك النسبة بينهما . فمثلا ، تشير النسبة بين كميتى الهيدروجين والكربون (C/H ١٠٠) بوضوح الى كمية الهيدروجين الواجب اضافتها الى المادة الأولية فى عملية الهدرجة (hydrogenation) كى نحصل على النواتج المطلوبة . وتساوى النسبة C/H ١٠٠ فى البنزين ١٧ — ١٨ ، وفى البترول ١٣ — ١٥ ، وفى الأجزاء الثقيلة ٩ — ١٢ .

تتم أثناء التكسير الحفزى اعادة توزع الهيدروجين بين منتجات التفاعل . فعندما تجرى عملية التكسير بشكل مثالى (انطلاقا من نسبة الهيدروجين فى المادة الخام والبنزين) يمكن الحصول من البترول على ٧٥ — ٨٠٪ بنزين . ولكن ما يحدث فعلا فى الشروط الصناعية هو أن مردود البنزين ينخفض الى ٤٠ — ٥٠٪ وذلك من جراء تشكل الغازات وتفاعلات التكاثف .

ان معرفة التركيب العنصرى للبترول والمنتجات البترولية أمر ضرورى لاجراء الحسابات فى عمليات الاحتراق والتغويز والهدرجة والتكويك وغيرها.

لا يجوز بناء نموذج للجزئ « الوسطى » للبترول ، حتى ولو استخدمت لهذا الغرض معطيات تحاليل كيميائية فيزيائية أخرى ، وذلك نظرا للتنوع الكبير للمركبات الموجودة فى البترول . ولكن الأمر يختلف بالنسبة الى الأجزاء الضيقة ، وبخاصة الزيوت والبقايا الثقيلة ، حيث يتعذر عمليا فصل المركبات بشكل منفرد . ففى هذه الحالة تسمح معطيات التركيب العنصرى مع التحليل الجماعى البنيوى باعطاء صورة أكثر وضوحا حول بنية الجزيئات الموجودة فى هذه الأجزاء .

وسنقدم فى الباب العاشر معلومات مفصلة عن العناصر الموجودة فى البترول وبخاصة الكبريت والنتروجين والأكسيجين .

يقوم التحليل العنصرى بهدف تقدير نسبة الكربون والهيدروجين على حرق الكتلة العضوية للمنتج البترولى حرقا تاما فى تيار من الأكسيجين حتى تتحول الى غاز ثانى أكسيد الكربون والماء . وتحسب نسبة العنصرين المذكورين من كمية هاتين المادتين . وتتخذ التدابير المناسبة كى يكون الاحتراق كاملا

(يؤكسد CO الناتج الى CO_2) ولكى تكون نواتج الاحتراق خالية من أكاسيد الكبريت والهالوجينات والشوائب الأخرى .

يتم تقدير نسبة الكبريت بطرائق مختلفة . اذ تطبق فى حالة المنتجات البترولية الخفيفة طريقة المصباح أو طريقة الحرق فى انبوب من الكوارتز ، كما تصلح للمنتجات البترولية المتوسطة والثقيلة طريقة جرف المتكثف (condensate) أثناء حرق العينة فى مسعر تفجيرى (القنبلة المسعرية bomb calorimeter).

ويتلخص مبدأ الطريقة الأولى فى حرق المنتج البترولى بلهب لا يعطى سناجا (هبابا) فى مصباح خاص ثم يلتقط غاز ثانى أكسيد الكبريت الناتج فى جهاز من (absorber) يحوى محلولا من الصودا . وبمعايرة الكمية الفائضة من الصودا تقدر كميتها التى استهلكت لربط غاز ثانى أكسيد الكبريت ومن هنا تحسب كمية الكبريت .

لا تختلف طريقة الحرق فى انبوب من الكوارتز مبدئيا عن طريقة المصباح سوى أن غاز ثانى أكسيد الكبريت المتكون فى عملية الاحتراق يؤكسد بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين الى ثالث أكسيد الكبريت وبعدها تستمر العملية كما فى الطريقة السابقة .

يتلخص مبدأ طريقة جرف المتكثف فى حرق المنتج البترولى فى مسعر تفجيرى يملأ سلفا بـ ١٠ سم^3 من الماء المقطر . وبعد الحرق تشطف جدران المسعر والأدوات الأخرى الموجودة فيه ثم ينقل الماء الى دورق حيث يحمض قليلا ويغلى لفصل CO_2 منه ، وبعد ذلك يضاف اليه كلوريد الباريوم ، فيتشكل عندئذ راسب من كبريتات الباريوم . يفصل راسب الكبريتات ويجفف ثم تعين كتلته التى تحسب منها نسبة الكبريت .

تعين نسبة النتروجين بطريقتى ديوم وكلدال . وتعتمد طريقة ديوم على أكسدة المنتج البترولى بمؤكسد صلب (أكسيد النحاسيك) فى تيار من غاز ثانى أكسيد الكربون . ثم تختزل أكاسيد النتروجين (المتكونة أثناء عملية الأكسدة) بواسطة النحاس وتحول الى نتروجين يلتقط بعد امتصاص غاز ثانى أكسيد الكربون ويعين حجمه الذى تحسب منه كمية النتروجين فى

المنتج البترولى . وبموجب طريقة كلدال يؤكسد المنتج البترولى بحمض الكبريتيك المركز ، فتتكون كبريتات الأمونيوم . تعالج هذه الكبريتات بمادة قلوية لفصل النتروجين منها على شكل غاز النشادر الذى يعاير فيما بعد بمحلول الحمض .

أما نسبة الأكسيجين ، فتحسب غالبا بطرح مجموع نسب العناصر الأخرى من المئة . ولكن هذه الطريقة ليست دقيقة وذلك لأن الأخطاء المرتكبة أثناء تقدير نسب العناصر الأخرى تنعكس على نسبة الأكسيجين . وثمة طرائق مباشرة لتقدير نسبة الأكسيجين الا أنها غير دقيقة أيضا .

طرائق تعيين التركيب الجماعى للمنتجات البترولية

ان جميع أجزاء البترول ، وحتى الأجزاء الضيقة منها ، هى مخاليط معقدة جدا من الهيدروكربونات ومركباتها ذات الذرات غير المتجانسة .

وفى الوقت الحاضر يمكن بواسطة الكروماتوغرافيا السائلة الغازية تجزئة الأجزاء البنزينية الضيقة والكيروسينية أيضا الى هيدروكربونات مستقلة . وبالرغم من سرعة التحليل الكروماتوغرافى الا أن دراسة المخططات الكروماتوغرافية لهذه المخاليط المعقدة أمر صعب جدا . ولكن الأغراض الصناعية لا تتطلب مثل هذه الدراسة التفصيلية بل تقتصر على معرفة النسبة الاجمالية للهيدروكربونات فى كل فصيلة .

تعتمد منذ وقت طويل نسبيا فى صناعة البترول طرائق لتعيين تركيب المنتجات البترولية انطلاقا من احتوائها على هذه الفصائل أو تلك من الهيدروكربونات (التركيب الجماعى لأنواع البنزين والتركيب الجماعى البنيوى للزيوت والبقايا الثقيلة فى البترول) . وهذه الطرائق على أنواع مختلفة فاما أن تكون كيميائية أو كيميائية فيزيائية أو مؤتلفة وفيزيائية .

تدرس طرائق النوع الأول تأثيرا كيميائيا متبادلا بين الكاشف وهيدروكربونات فصيلة معينة (الأرينات أو الألكينات) . ويمكن الحكم على وجود هذه الهيدروكربونات من كمية نواتج التفاعل أو تغير حجمها . وتنتمى الى هذا النوع طريقتا النترجة والسلفنة .

تتضمن طرائق النوع الثانى عمليتى الاستخلاص والامتزاز مثل استخلاص الأرينات بثانى أكسيد الكبريت أو ثنائى ميثيل الكبريتات أو الأنيلين وامتزاز هذه الهيدروكربونات على السليكاجل .

ان طرائق النوع الثالث أكثر دقة وأوسع انتشارا من طرائق النوعين السابقين . وهى تقوم على استخدام طريقتين فى آن واحد : فصل الأرينات بطريقة كيميائية أو كيميائية فيزيائية ثم قياس ثوابت المنتج البترولى (كالكثافة ومعامل الانكسار وتغير الدرجات الحدية للذوبان فى السوائل الأخرى وغير ذلك) قبل فصل الأرينات وبعده .

تعتمد طرائق النوع الرابع على الخواص الضوئية بصورة رئيسية . ان تحليل التركيب الجماعى للزيوت أعقد بقليل من التحليل السابق . فارتفاع الكتلة الجزيئية للمنتجات البترولية يؤدى الى ازدياد نسبة البنية الهجينية فيها ، كما يزول الفرق بين فصائل الهيدروكربونات من جراء ذلك .

ان مهمة طرائق التحليل المذكورة أعلاه لا تقتصر على تعيين كمية الأرينات والألكانات الحلقية والألكانات فى المنتج البترولى فحسب ، بل وتتضمن دراسة المركبات الهجينة من حيث احتوائها على وحدات بنيوية مختلفة (حلقات عطرية وأليفاتية وبديلات ألكيلية) .

وتطبق فى هذه التحاليل جميع وسائل البحث الكيميائية والفيزيائية والكيميائية الفيزيائية كما يستعان فيها بالمعادلات التجريبية والمخططات البيانية .

التركيب الجماعى لأنواع البنزين

يتم ، بوجه عام ، تقدير الأرينات فى أنواع البنزين بطريقة نقاط الأنيلين .

ويتلخص مبدأ هذه الطريقة فى حساب نسبة الأرينات [A ، ٪ (كتلة)] انطلاقا من تغير الدرجتين الحديتين للذوبان المتبادل بين حجمين متساويين من البنزين والأنيلين (نقطة الأنيلين) قبل استخلاص الأرينات وبعده :

$$A = K(t_2 - t_1)$$

حيث K — معامل حسابى يعبر عن نسبة الأرينات فى المادة المعنية والتى تسبب انخفاض نقطة الأنيلين بمقدار درجة مئوية واحدة ؛ t_1 و t_2 — نقطتا الأنيلين للمادة الأصلية والمادة المنزوعة العطرية مقدرتان بالدرجات المئوية .

تتعلق قيمة K ببناء الأرينات ونسبتها فى المنتج البترولى . ولهذا لا بد أثناء تحليل أنواع البنزين من تجزئة الأرينات سلفا بالتقطير (باستخدام دورق مزود بعمود ترجيع dephlegmator) الى أجزاء ضيقة : جزء بنزولى (٦٠ — ٩٥°م) وجزء تولوينى (٩٥ — ١٢٢°م) وجزء زايلينى (١٢٢ — ١٥٥°م) وجزء متبقى . هذا وتعين نسبة الأرينات فى كل جزء على حدة .

تتغير قيمة K فى هذه الأجزاء على النحو التالى :

الجزء ، بالدرجات المئوية	٦٠ — ٩٥	٩٥ — ١٢٢	١٢٢ — ١٥٥	١٥٥ — ١٧٥
نسبة الأرينات فى كل جزء ، ٪ (كتلة)				
حتى ٢٠	١,٢٠	١,٢٢	١,٣٠	١,٤٠
٢٠ — ٤٠	١,١٨	١,٢٠	١,٢٢	١,٣٠

ولدى تحليل أنواع المذيبات البنزينية الحاوية على نسبة منخفضة من الأرينات تبلغ ١,٥ و ٣ و ٥٪ تتغير قيمة K بالترتيب من ١ الى ١,١٦ ، ١,١٧ .

تتعين نسبة الأرينات A فى البنزين من العلاقة :

$$A = (A_1B_1 + A_2B_2 + \ldots + A_nB_n)/100$$

حيث A_1 و A_2 و ... — نسبة الهيدروكربونات فى كل جزء ، ٪ (كتلة) و B_1 و B_2 ... — نسبة الأجزاء فى البنزين ، ٪ (كتلة) .

ولتعيين التركيب الجماعى للبنزين بطريقة نقاط الأنيلين لا بد من فصل الأرينات الموجودة فى المادة الأصلية . ويمكن تحقيق ذلك بطريقة كيميائية هى السلفنة بحمض الكبريتيك ذى التركيز ١٠٠٪ أو بطريقة كيميائية — فيزيائية هى الكروماتوغرافيا على السليكاجل . وهذه الطريقة هى أسرع وأبسط من الطريقة الأولى .

تتوفر فى الوقت الحاضر عدة طرائق تحليلية يمكن بموجبها الحكم تقريبيا على بنية الهيدروكربونات الهجينة الموجودة فى الأجزاء المتوسطة والثقيلة من البترول . وتقوم جميعها على دراسة عدد كبير من الهيدروكربونات وخلائطها . ولقد تجمعت معطيات تجريبية كثيرة فى هذا المجال أدت الى ايجاد علاقات قانونية تربط توزع الكربون فى القطاعات البنيوية المختلفة من الجزىء بالثوابت الفيزيائية للهيدروكربونات وخلائطها . وهذه العلاقات القانونية ليست على درجة كبيرة من الدقة نظرا لاعتمادها على حسابات تجريبية . ومع ذلك ؛ تعتبر الطرائق المتوفرة حاليا أفضل وأبسط الوسائل المعتمدة فى تحليل الأجزاء المذكورة من البترول .

طريقة $n-d-M$ (معامل الانكسار – الكثافة – الكتلة الجزيئية) . وضع هذه الطريقة العالمان فان – نس وفان – فستن عام ١٩٥٤ . وهى تسمح بتعيين توزع الكربون وعدد الحلقات فى الأجزاء البترولية الخالية من الألكينات . وتعطى هذه الطريقة فكرة عن الجزئ « الوسطى » للجزء المعنى الذى يحتوى على كربون يدخل فى الحلقات العطرية والأليفاتية وفى البنى الأليفاتية المشبعة ، وكذلك كربون الألكانات وكربون البديلات الألكيلية فى الحلقات الأليفاتية والعطرية . ويساوى مجموع « أنواع » الكربون كلها ١٠٠٪ .

يقصد بتعيين عدد الحلقات تعيين عدد الحلقات العطرية والأليفاتية فى الجزىء الوسطى أو عددها الوسطى فى الجزء .

وعيب هذه الطريقة أنه لابد من التسليم بأن : ١) جميع الحلقات (الأليفاتية والعطرية) سداسية ، ٢) توجد جميع الحلقات فى حالة متكاثفة .

وهذا التسليم ضرورى للحصول على قيم احصائية وسطية وهو أمر مثبت تماما .

ولتعيين التركيب الجماعى البنيوى للمنتج البترولى بطريقة $n-d-M$ لا بد من معرفة : معامل الانكسار (بدقة تصل الى $\pm$ ٠,٠٠٠١) والكثافة (بدقة تبلغ $\pm$٠,٠٠٠٢) والكتلة الجزيئية (بدقة تبلغ $\pm$٠,٣٪) . ويجرى الحساب على النحو التالى :

القيم الخاصة بالاجزاء السائلة (تتعين الثوابت فى الدرجة ٢٠°م)

عند قيمة عالية C_A I و C_r و K_A و K_{to}

$$C_A = 3660 \times 1/M + 410\,(2{,}72\,\Delta n - \Delta d)$$
$$C_r = 11500 \times 1/M + 775\,(\Delta d - 1{,}11\,\Delta n)$$
$$K_A = 0{,}41 + 0{,}055\,M\,(2{,}42\,\Delta n - \Delta d)$$
$$K_{to} = 1{,}55 + 0{,}146\,M\,(\Delta d - 1{,}11\,\Delta n)$$

عند قيمة منخفضة C_A I و C_r و K_A و K_{to}

$$C_A = 3660 \times 1/M + 720\,(2{,}42\,\Delta n - \Delta d)$$
$$C_r = 12100 \times 1/M + 1400\,(\Delta d - 1{,}11\Delta n)$$
$$K_A = 0{,}41 + 0{,}080\,M\,(2{,}42\,\Delta n - \Delta d)$$
$$K_{to} = 1{,}55 + 0{,}180\,M\,(\Delta d - 1{,}11\Delta n)$$

القيم الخاصة بالأجزاء الصلبة (تتعين الثوابت فى الدرجة ٧٠°م)

عند قيمة عالية C_A I و C_r و K_A و K_{to}

$$C_A = 3660 \times 1/M + 430\,(2{,}51\,\Delta n - \Delta d)$$
$$C_r = 10000 \times 1/M + 820\,(\Delta d - 1{,}11\,\Delta n)$$
$$K_A = 0{,}44 + 0{,}055\,M\,(2{,}51\,\Delta n - \Delta d)$$
$$K_{to} = 1{,}33 + 0{,}146\,M\,(\Delta d - 1{,}11\,\Delta n)$$

عند قيمة منخفضة C_A I و C_r و K_A و K_{to}

$$C_A = 3660 \times 1/M + 670\,(2{,}51\,\Delta n - \Delta d)$$
$$C_r = 10600 \times 1/M + 1440\,(\Delta d - 1{,}11\,\Delta n)$$
$$K_A = 0{,}44 + 0{,}80\,M\,(2{,}51\,\Delta n - \Delta d)$$
$$K_{to} = 1{,}33 + 0{,}180\,M\,(\Delta d - 1{,}11\,\Delta n)$$

حيث C_A نسبة الكربون فى البنى العطرية ، ٪ (كتلة) ، و C_r نسبة الكربون فى البنى الحلقية ، ٪ (كتلة) و K_A عدد الحلقات العطرية فى الجزئ (عدد وسطى) و K_{to} العدد الكل للحلقات العطرية والأليفاتية فى الجزئ (عدد وسطى) .

تعتبر قيمة C_A و C_r و A_A و A_{to} عالية عندما يكون المجموع الجبرى للعبارات الواقعة ضمن الأقواس ($\Delta n - \Delta d$) موجبا . وعندما يكون هذا المجموع سالبا يجب اجراء الحساب من العلاقات الخاصة بالقيمة المنخفضة للدلائل المذكورة .

وتعبر كل من Δn و Δd عن الفرق بين قيمتى معامل الانكسار والكثافة عند المنتج البترولى والهيدروكربون المشبع ذى البناء العادى :

الأجزاء السائلة	الاجزاء الصلبة
$\Delta n = n_D^{20} - 1{,}4750$	$\Delta n = n_D^{20} - 1{,}4600$
$\Delta d = \rho_4^{20} - 0{,}8510$	$\Delta d = \rho_4^{20} - 0{,}8280$

هذا وتتعين نسبة الكربون الموجود فى البنى الأليفاتية من الفرق بين القيمتين .

الباب الخامس

طرائق فصل المكونات ودراسة تركيب البترول والغاز

يختلف تركيب البترول وخواصه من مكمن الى آخر . كما أن معرفة التركيب الكيميائى والجزئى للبترول شرط أساسى لاختيار العمليات المناسبة لمعالجة البترول وتصميمها وتعيين استطاعة الوحدات الصناعية .

وبفضل التطور الذى طرأ على الوسائل التكنيكية المتبعة فى الطرائق الكيميائية ــ الفيزيائية الحديثة لتجزئة وتحليل الخلائط المعقدة أصبحت مهمة هذه الطرائق لا تقتصر على تعيين التركيب العنصرى للبترول وفصل الأجزاء منه فحسب ، وانما تجاوزته الى دراسة التركيب الجماعى للأجزاء البترولية وانتقلت فى الفترة الأخيرة الى دراسة تركيب كل جزء على حدة . وأصبح بالامكان دراسة تركيب الغاز والأجزاء البنزينية (حتى C_{10}) ، كما أجريت تجزئة جماعية وفرز جزئى لمكونات الأجزاء الكيروسينية والغازولينية (حتى C_{20}) . وفى الأجزاء العالية الجزيئات (من C_{21} وما فوق) لم يتسن بعد سوى تعيين بعض المركبات ذلك أن التجزئة الجماعية لهذه الأجزاء التى تحتوى على بنى هجينة مختلفة مهمة صعبة جدا فى الوقت الحاضر .

ولتسهيل عملية تحليل أنواع البترول ومنتجات معالجتها تطبق سلفا طرائق مختلفة لتجزئة المكونات الهيدروكربونية والمكونات ذات الذرات غير المتجانسة وذلك حسب كتلها الجزيئية أو نوع جزيئاتها .

تعتمد فى تجزئة مكونات البترول والغاز طرائق كيميائية وفيزيائية . فالطرائق الكيميائية تقوم على اختلاف القدرة التفاعلية للمكونات المجزأة بينما تستند الطرائق الفيزيائية على اختلاف التراكيز فى الأطوار التوازنية الموجودة فى الجملة (الجدول ٥ ــ ١) .

الجدول ٥ ــ ١

الطرائق الفيزيائية لتجزئة مكونات البترول والغاز ونواتج معالجتها

الحالات الطورية	الطرائق البسيطة	الطرائق المعقدة
غاز ــ غاز	الانتشار عبر الأغشية	الانتشار بواسطة غاز حامل
غاز ــ سائل	التقطير وتكرير التقطير	تكرير التقطير الأزيوتروبى
		تكرير التقطير الاستخلاصى
		التقطير مع بخار الماء .
		الامتصاص
غاز ــ طور صلب	تصعد	امتزاز
سائل ــ سائل	الانتشار الحرارى	
	الانتشار عبر الأغشية	استخلاص
سائل ــ طور صلب	تبلور	امتزاز ، تبلور استخلاصى
		تبلور فصلى

تسمى شرطيا طرائق التجزئة التى يتغير فيها تركيز المواد فى الأطوار من جراء حصول الجملة على طاقة ما بالطرائق البسيطة . أما الطرائق التى تستخدم فيها مواد اضافية تؤدى الى زيادة الاختلاف بين تراكيب الأطوار ، فتسمى بالطرائق المعقدة . هذا وتنسب طرائق الكروماتوغرافيا بوسائلها المختلفة الى طرائق التجزئة الفيزيائية .

وسندرس فيما يلى مبادئ طرائق فصل مكونات البترول والغاز وامكانية تطبيق كل منها كما سنستعرض أسس الطرائق الكيميائية ــ الفيزيائية الحديثة فى تعيين وتحليل هذه المكونات .

٥ ــ ١ . التقطير

لا تزال عمليات التقطير وتكرير التقطير بانواعها المختلفة تعتبر أهم الطرائق المتبعة فى تجزئة مكونات البترول ونواتج معالجته حسب الكتل الجزيئية . فمهما اختلفت مخططات تحليل أنواع البترول الا أنها تشمل جميعها عملية التجزئة تحت الضغط الجوى العادى أو الفراغ .

يمكن أن تجزأ الهيدروكربونات باجراء عملية تكرير التقطير تحت ضغوط مختلفة . فمثلا ، يلاحظ أثناء تكرير التقطير فى الفراغ أن درجات غليان السيكلوهكسانات تنخفض انخفاضا أشد منه عند n – الألكانات المتقاربة معها فى الغليان ، الأمر الذى يعتمد عليه أثناء تجزئة وفصل هذه المركبات .

تستخدم عملية التقطير الجزيئى أثناء دراسة الأجزاء الحاوية على الهيدروكربونات C_{20} والهيدروكربونات الأعلى غليانا منها . والمعلوم أثناء التقطير العادى أن الجزيئات بعد تبخرها وتجمعها فوق سطح السائل المسخن تصطدم مع بعضها ويهبط قسم منها من جراء ذلك الى السطح حيث تتكاثف وتعود من جديد الى السائل . ولهذا تتطلب العملية هنا صرف طاقة اضافية ورفع درجة الجملة . أما التقطير الجزيئى ، فيتم فى الفراغ (الضغط المتبقى أقل من ٠,١ باسكال) ، حيث تكون المسافة بين سطحى التبخر والتكاثف صغيرة (١٠ – ٣٠ ملم) وأقل من طول المسار الحر للجزيئات . عندئذ لا تتصادم الجزيئات المتبخرة ، وتصل الى المكثف بأقل طاقة ، الأمر الذى يسمح بتقطير المواد فى درجة حرارة أقل من درجة غليانها .

ويستعان بعملية تكرير التقطير لتثبيت (stabilization) البنزين (أى فصل الغازات المذابة فيه) وتجزئته الى أجزاء ضيقة .

ولتجزئة مخاليط من مواد ذات درجات غليان متقاربة ، كالأرينات C_9 مثلا ، تستخدم عملية تكرير تقطير دقيقة جدا تتميز باحتواء الأبراج فيها على عدد كبير من الألواح (رفوف plates) وبنسبة عالية للرجع .

تتعلق فعالية أبراج تكرير التقطير اللازمة للحصول على نواتج ذات نقاوة معلومة بمعامل التطايرية النسبية (α) للمكونات المتجزأة . ويمكن ، بتقريب أولى ، اعتبار الجمل الهيدروكربونية جملا مثالية تخضع لقانون راؤول . ففى هذه الحالة يكون :

$$\alpha = P_1^0/P_2^0 \qquad (5.1)$$

حيث P_1^0 و P_2^0 – ضغط البخار المشبع للمكونين فى درجة حرارة الجملة .

وهكذا تفصل الأرينات C_9 عن ايسومر اورثو – الزايلين الأعلى غليانا (يساوى معامل التطايرية النسبية للبخار الرئيسى للمكونين ميتا – الزايلين

واورثو – الزايلين فى الدرجة ١٨٠°م : $\alpha = 1{,}135$) فى أبراج مزودة بـ ١٥٠ – ٢٠٠ لوحا حيث تساوى نسبة الرجع فى البرج ٧ – ٩ . ففى هذه الشروط تبلغ نقاوة اورثو – الزايلين حوالى ٩٩٪ .

ولفصل اثيل البنزول من خليطه مع الزايلينات (يساوى معامل التطايرية النسبية للبخار الرئيسى بارا – الزايلين – اثيل البنزول فى الدرجة ١٨٠°م : $\alpha = 1{,}05$) تستعمل عدة أبراج متصلة ببعضها على التوالى وتحوى ٣٠٠ – ٤٠٠ لوحا حيث تبلغ نسبة الرجع حوالى ١٠٠ .

توجد ، بالاضافة الى طريقة الامتصاص ، طريقة أخرى لفصل الغازات هى تكرير التقطير فى درجة حرارة منخفضة حيث تستخدم فيها مبردات (refrigerants) مثل غاز النشادر أو البروبان .

يستخدم تكرير التقطير على نطاق واسع فى كيمياء البترول كطريقة لفصل وتنقية مختلف نواتج التخليق (الاصطناع البتروكيميائى) . وهنا تزداد أهمية تكرير التقطير كلما ارتفعت انتقائية العمليات ويمكنه فى عدد من الحالات أن يحل محل طرائق أكثر تعقيدا كالاستخلاص وتكرير التقطير الاستخلاصى أو الأزيوتروبى .

٥ – ٢. تكرير التقطير الازيوتروبى والاستخلاصى ، الاستخلاص ، الامتصاص

لا تصلح عملية تكرير التقطير العادية ، بوجه عام ، لتجزئة الأجزاء البترولية حسب نوع الجزيئات ، ولفصل الأرينات والألكينات والألكاديينات من منتجات المعالجة البترولية ، وذلك لتقارب درجات غليان المكونات وتشكل محاليل أزيوتروبية أثناء العملية . فالبنزول ، مثلا ، يشكل محاليل أزيوتروبية مع السيكلوهكسان والسيكلوهكسين وميثيل سيكلوالبنتان والايسوبنتان . ولتجزئة مثل هذه المخاليط الهيدروكربونية يستعان غالبا بعمليات الاستخلاص والامتصاص وتكرير التقطير الاستخلاصى والأزيوتروبى . والخاصية المشتركة بين جميع هذه العمليات هى استخدام مذيبات انتقائية تتفاعل بدرجات مختلفة مع الهيدروكربونات المراد تجزئتها .

ولدى اضافة مذيب قطبى الى خليط الهيدروكربونات تصبح الجملة غير

مثالية . ويعبر عندئذ عن قيمة معامل التطايرية النسبية (α_{sol}) للمكونات فى وجود مادة مجزئة بالعلاقة التالية :

$$\alpha_{sol} = \gamma_1 P_1^0 / \gamma_2 P_2^0 \qquad (5.2)$$

حيث γ_1 و γ_2 — معاملا فاعليتى المكونين .

ويتعين تغير التطايرية النسبية للمكونات بانتقائية المذيب S :

$$S = \alpha_{sol}/\alpha = \gamma_1/\gamma_2 \qquad (5.3)$$

تتعلق قيم معاملات الفاعلية ، قبل كل شىء ، بطاقات التأثير المتبادل بين الجزيئات :

$$\lg \gamma_A = K(E_{AA} + E_{CC} - 2E_{AC}) \qquad (5.4)$$

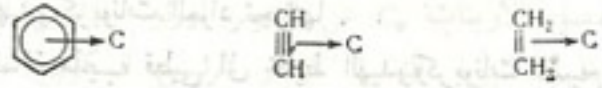
حيث γ_A — معامل فاعلية الهيدروكربون A فى المذيب C ، K — ثابت يتعلق بالنسبة بين حجوم جزيئات الهيدروكربون والمذيب ، E_{AA} — طاقة التأثير المتبادل بين جزيئات الهيدروكربون، E_{CC} — طاقة التأثير المتبادل بين جزيئات المذيب، E_{AC} — طاقة التأثير المتبادل بين جزيئات الهيدروكربون وجزيئات المذيب .

تتغير ، بوجه عام ، قيم معاملات فاعلية الهيدروكربونات التابعة لسلاسل متشاكلة مختلفة (عند تساوى عدد ذرات الكربون فى الجزيئات) فى المذيبات القطبية حسب التتابع التالى :

الألكانات > السيكلوألكانات > الألكنات > الألكاديينات > الألكينات > الأرينات

وبناء على العلاقة (5.4)، فان تغير معاملات الفاعلية تبعا لطبيعة الهيدروكربونات يعود الى أن قوى التجاذب بين جزيئات الهيدروكربونات والمذيب تزداد فى هذا التتابع بالذات .

تستطيع الألكنات والألكينات والأرينات ، خلافا للهيدروكربونات المشبعة ، الدخول فى تفاعل خاص مشكلة π — معقدات مع جزيئات المذيبات C المتقبلة للالكترونات ، وذلك على حساب الالكترونات التى تشغل المدارات — π :



يزداد ثبات π — المعقدات بازدياد قدرة جزيئات الهيدروكربون على منح الالكترونات واختلاف توزع الشحنات فى جزيئات المذيبات . وفى بعض الحالات تكون π — المعقدات ثابتة جدا لدرجة أنها تملك درجات انصهار خاصة بها ، وكمثال على هذه المعقدات نذكر معقدات الأرينات مع حمض البيكريك و ٢ ، ٤ ، ٧ — ثلاثى نيترو الفلوورين وخماسى فلور نيترو البنزول .

وثمة تفاعل آخر يؤدى الى تشكيل روابط هيدروجينية وتتصف به بنوع خاص α — الألكينات والمذيبات البروتونية .

ولدى الانتقال من الألكانات الى الأرينات حسب التتابع السابق تزداد الاستقطابية فى وحدة حجم الجزيئات وتزداد بالتالى قوى فان در فالس وبخاصة طاقة التأثير المتبادل الحثى .

ترتفع انتقائية المذيب كلما اختلفت طاقات التأثير المتبادل بين الهيدروكربونات المراد تجزئتها وجزيئات المذيبات ، كما تزداد الانتقائية أثناء انخفاض درجة الحرارة ، نظرا لارتفاع ثبات π — المعقدات ، وعند ازدياد تركيز المذيب فى الجملة . هذا وتبلغ الانتقائية قيمتها العظمى فى درجة الحرارة المعينة عند تخفيف الهيدروكربونات الى أقصى حد ممكن :

$$S_{max} = \gamma_1^0 / \gamma_2^0 \qquad (5.5)$$

حيث γ_1^0 و γ_2^0 — معاملا فاعليتى الهيدروكربونين أثناء تخفيفهما الى أقصى حد ممكن بالمذيب .

يستخدم المقدار S_{max} لمقارنة انتقائية المذيبات المختلفة فى عمليات الاستخلاص والامتصاص وتكرير التقطير الاستخلاصى والأزيوتروبى . وهكذا نورد فى الجدول (٥ — ٢) قيم الانتقائية لعدد من المذيبات الفعالة التى تستخدم فى الصناعة بالنسبة الى الجملة هكسان — بنزول .

تتصف المذيبات الانتقائية بأنها تذيب اما الهيدروكربونات العطرية أو الهيدروكربونات غير المشبعة فى عمليتى الاستخلاص والامتصاص وترفع معاملات التطايرية النسبية للهيدروكربونات المشبعة فى عمليتى تكرير التقطير الاستخلاصى والأزيوتروبى .

الجدول ٥ – ٢

معاملات فاعلية الهكسان (γ_H^0) والبنزول (γ_B^0) وانتقائية المذيبات فى الدرجة ٦٠°م

المذيب	γ_H^0	γ_B^0	$S = \gamma_H^0/\gamma_B^0$
الأسيتون	٥,١	١,٦	٣,٢
الكحول الميثيلى	١٩	٥,٨	٣,٣
الأسيتونيتريل	١٥,٨	٢,٦	٦,٠
الفينول	١٢	٢,٥	٤,٨
الفورفورول	١٨	٢,٦	٦,٩
ثنائى ميثيل الفورماميد	١١,٥	١,٤	٨,٣
N – ميثيل – ٢ – بيروليدون	٨,٦	١,٠	٨,٦
N – فورميل مورفولين (فى الدرجة ٥٠°م)	٣٧,٨	١,٩٥	١٩,٤
اثيلين جليكول	٣٠٠	٢٠	١٥
ثنائى اثيلين جليكول	٦٤	٦,٥	٩,٨
ثلاثى أثيلين جليكول	٤٠,٥	٤,٢	٩,٦
ثنائى ميثيل سلفوكسيد	٣٩	٣,٠٥	١٢,٨
سلفولان	٤٨	٢,٤٥	١٩,٦

وفى عملية تكرير التقطير الأزيوتروبى المتبعة مثلا أثناء فصل وتنقية الأرينات (البنزول والتولوين والزايلينات) من مخاليطها مع الهيدروكربونات المشبعة يمكن استخدام مذيبات ذات درجات غليان منخفضة نسبيا كالأسيتون والكحول الميثيلى والأسيتونيتريل .

ووفقا لشروط تشكل الأزيوتروبات ، تكون الجملة المعينة أزيوتروبية عندما يكون المعامل الحدى لفاعلية (γ_1^0) الهيدروكربون فى المذيب أكبر من النسبة بين ضغطى البخار المشبع للمذيب والهيدروكربون :

$$\gamma_1^0 > P_C^0/P_1^0 \qquad (5.6)$$

وينتج من العلاقة (5.6) أن احتمال تشكل الأزيوتروب يزداد كلما كانت الجملة ، هيدروكربون – مذيب ، غير مثالية وكلما اقترب ضغطا البخار المشبع للمكونين من بعضهما .

وللمذيبات المدرجة أعلاه درجات غليان قريبة من درجات غليان الهيدروكربونات المراد تجزئتها وهى تشكل ، بوجه عام ، مخاليط ازيوتروبية مع الهيدروكربونات المشبعة $C_6 - C_8$ فقط . وأحيانا يشكل المذيب أزيوتروبات مع الهيدروكربونات العطرية أيضا . ولكن الجملة فى هذه الحالة تكون أقرب الى الجملة المثالية . وعليه فان الضغط الكلى المؤلف من مجموع الضغوط الجزئية للمكونات

$$P = p_1 + p_C = \gamma_1 P_1^0 X_1 + \gamma_C P_C^0 (1 - X_1) \qquad (5.7)$$

يكون أقل (وبالتالى تكون درجة غليان الأزيوتروب أعلى) منه عند المخاليط الازيوتروبية مع الهيدروكربونات المشبعة . فمثلا يشكل الأسيتونيتريل أزيوتروبات مع الهيدروكربونات المتقاربة معه فى درجة الغليان مثل السيكلوهسكان والبنزول ؛ الا أن درجة غليان الأزيوتروب سيكوهكسان – أسيتونيتريل تساوى ٦٢°م بينما تبلغ درجة غليان الأزيوتروب بنزول–أسيتونيتريل ٧٤°م . وهكذا فان الفرق بين درجتى غليان الأزيوتروبين $\Delta t = 12°C$ يسمح بتجزئة المخلوط بنزول – سيكلوهكسان بطريقة تكرير التقطير الأزيوتروبى .

يطبق **تكرير التقطير الأزيوتروبى** فى الوقت الحاضر على نطاق محدود أثناء فصل الهيدروكربونات وذلك للأسباب التالية : تحديد اختيار المذيبات فى هذه العملية بالشرط الوارد فى المعادلة (5. 6) وانتقائية المذيبات الضعيفة واستهلاك كمية اضافية من الحرارة لتبخر المذيب والتصميم التكنولوجى المعقد للعملية . وبالرغم من كل ذلك فان تكرير التقطير الأزيوتروبى لا يزال يعتبر عملية تجزئة اقتصادية عند تنقية الناتج الرئيسى من الشوائب التى يمكن فصلها باضافة كمية قليلة من مكون يشكل معها أزيوتروبات .

وفى عملية **تكرير التقطير الاستخلاصى** تستخدم مذيبات ذات درجات غليان عالية نسبيا ولا تشكل أزيوتروبات مع الهيدروكربونات المراد تجزئتها . وفى غضون ذلك يجب أن تزيد درجة غليان المذيب عن درجات غليان مكونات الخليط بمقدار ٥٠°م وأكثر .

وفى عملية تكرير التقطير الأزيوتروبى تتعين نسبة المذيب فى الجملة

بتركيب الأزيوتروبات ، وهى ليست كبيرة فى أغلب الأحيان الأمر الذى ينعكس سلبيا على فعالية ومردود التجزئة . أما فى عملية تكرير التقطير الاستخلاصى ، فان تركيز المذيب الوارد الى الجزء العلوى من البرج يكون كبيرا عادة [٧٠ — ٨٠٪ (كتلة)] ، مما يزيد من فعالية تجزئة الهيدروكربونات.

يمكن أن تستخدم مركبات واحدة لفصل الهيدروكربونات سواء بطريقة تكرير التقطير الازيوتروبى أو تكرير التقطير الاستخلاصى . وهكذا نرى أن الأسيتونيتريل ، وهو واحد من أكثر المكونات انتقائية ، والتى تشكل أزيوتروبات أثناء فصل الهيدروكربونات العطرية ، يستخدم على نطاق واسع فى الصناعة لفصل البيوتادايين بطريقة تكرير التقطير الاستخلاصى من الجزء C_4 الناتج من عملية التفكك الحرارى أو عملية نزع الهيدروجين . كما يستخدم لفصل البيوتادايين ، بالاضافة الى الأسيتونيتريل ، كل من ثنائى ميثيل الفورماميد و N — ميثيل البيروليدون. ومن ناحية أخرى فان عملية تكرير التقطير الاستخلاصى مع هذه المذيبات نفسها تستخدم لفصل الايسوبرن من نواتج عملية نزع الهيدروجين من مخاليط الايسوبنتان والايسوأميل .

يستخدم عدد من المذيبات (N — فورميل المورفولين و N — ميثيل البيروليدون وثنائى ميثيل الفورماميد) ، التى تتصف بانتقائية عالية وقدرة كبيرة على اذابة الهيدروكربونات ، لفصل الأرينات من مخاليطها مع الهيدروكربونات المشبعة (من نواتج التفكك الحرارى وأجزاء الاصلاح الحفزى) بطريقة تكرير التقطير الاستخلاصى . وتؤكد القيم المنخفضة نسبيا لمعاملات الفاعلية (راجع الجدول ٥ — ٢) على أن هذه المذيبات تتمتع بقدرة كبيرة على الاذابة . ولهذه الظاهرة دور كبير نظرا لأن الشرط اللازم لتأمين فعالية كبيرة لعملية تكرير التقطير الاستخلاصى هو الحيلولة دون ترقق (الانفصال الى طبقات رقيقة delamination) السائل على ألواح البرج .

ان المذيبات ذات القدرة الذوبانية الأضعف والانتقائية الأكبر مثل السولفولان وثنائى وثلاثى ورباعى جليكول الاثيلين وثنائى ميثيل السولفوكسيد ومزيج N — ميثيل البيروليدون مع جليكول الاثيلين ، تستعمل فى الصناعة كمستخلصات للأرينات . وتتلخص مزية عملية الاستخلاص فى امكانية

اجراء فصل مشترك للأرينات C_6 — C_8 من جزء الاصلاح الحفزى ٦٠ — ١٤٠°م فى حين أنه لابد أثناء اجراء تكرير التقطير الاستخلاصى من تقسيم هذا الجزء مسبقا الى أجزاء ضيقة (جزء بنزولى وتولوينى وزايلينى). وهذا أمر ضرورى نظرا لأن تطايرية الهيدروكربونات فى عملية تكرير التقطير الاستخلاصى تتعين ، كما ينتج من العلاقة (5.2) ، ليس فقط بقيم معاملات الفاعلية وانما تتحدد بضغط البخار المشبع أيضا . ولهذا فان تطايرية الهيدروكربونات المشبعة ذات درجات الغليان المرتفعة مثل C_9 — C_8 يمكن أن تكون حتى فى وجود المذيب ، أقل منها عند البنزول .

يتلخص عيب طريقة الاستخلاص فى صعوبة تأمين عدد كبير من الدرجات النظرية للتلامس . فالمعلوم أن فعالية ابراج الاستخلاص وأجهزة الاستخلاص ذات الأقراص الدوارة تصل الى ١٠ درجات نظرية بينما تبلغ فعالية أبراج تكرير التقطير الاستخلاصى ١٠٠ درجة نظرية وأكثر . ولهذا السبب بالذات لم تستعمل عملية الاستخلاص فى الصناعة لفصل البيوتادايين والايسوبرن من الجزئين C_4 و C_5 .

تستخدم عملية الاستخلاص بالفينول والفورفورول أثناء التنقية الانتقائية للزيوت من الأرينات المتعددة الحلقات والمركبات الحلقية غير المتجانسة التى تتمتع بدليل لزوجة منخفض وتسىء الى الخواص الاستهلاكية للزيوت . ولدى انتاج الزيوت المتبقية تجرى عملية تمهيدية هى نزع الاسفلت من القطران أى فصل المواد الراتنجية والأسفلتينية منه . ولهذا الغرض تستخلص مكونات الزيوت بمذيبات لاقطبية مثل البروبان السائل ثم تفصل من الاسفلتينات .

يمكن استخدام عملية الاستخلاص بمذيبات قطبية لتجزئة الأرينات أحادية وثنائية وثلاثية الحلقات . ولفصل المركبات الكبريتية ، وبخاصة الكبريتيدات ، من الأجزاء البترولية يعمد الى اجراء عملية استخلاص ذات مرحلتين بواسطة حمض كبريتيك مختلف التركيز . ويمكن فصل القواعد النتروجينية والبورفيرينات بعملية استخلاص حمضية . اذن ، فعملية الاستخلاص تطبق أثناء تحليل الأجزاء البترولية أيضا .

تطبق عملية الامتصاص على نطاق واسع أثناء فصل الغازات . فلفصل البنزين من الغاز الطبيعى والغاز المرافق للبترول تستخدم عملية امتصاص بالمذيبات اللاقطبية ، أى بالأجزاء الهيدروكربونية . وتجرى العملية اما فى درجة حرارة الوسط المحيط أو باستخدام مبردات فى الدرجة — ٤٠°م تقريبا . والطريقة الأخيرة أكثر اقتصادية نظرا لأن الماصات المستخدمة فيها هى الاجزاء البنزينية الصغيرة الجزيئات والأقل لزوجة الأمر الذى يرفع مردود عملية التجزئة ويقلل استهلاك الماز .

يطبق الامتصاص بمذيبات انتقائية قطبية فى الصناعة لفصل الاسيتيلين من نواتج التفكك الحرارى المؤكسد للميثان . ويجرى الامتصاص بمذيبات ذات انتقائية عالية مثل N — ميثيل البيروليدون وثنائى ميثيل الفورماميد فى درجة حرارة مرتفعة . ولامتصاص الاسيتيلين يمكن استخدام مذيبات ذات انتقائية ضعيفة نسبيا مثل الأسيتون والكحول الميثيلى والنشادر . الا أن رفع انتقائية المذيب فى هذه الحالة يستدعى اجراء العملية فى درجات حرارة منخفضة وباستخدام المبردات .

٥ — ٣ . الامتزاز

يتم فصل بعض فصائل المركبات الموجودة فى البترول والمنتجات البترولية على المازات (adsorbents) بانتقائية أكبر منها فى حال استخدام مذيبات انتقائية . اذ تسمح بنية المازات الصلبة بأن تتجمع وتتوجه الى سطح الماز مجالات قوة أشد منها فى المحاليل الحاوية على مذيبات قطبية .

فالألكنات ، مثلا ، تذوب فى المذيبات الانتقائية بشكل أفضل نوعا ما منه عند الألكانات ذات الكتلة الجزيئية المماثلة ، الأمر الذى يساعد على فصلها بالاستخلاص . بيد أن ذوبانية الهيدروكربونات فى المذيبات القطبية تتضاءل فى السلاسل المتشاكلة كلما ازدادت الكتلة الجزيئية . ولهذا فان ذوبانية الألكنات تتطابق مع ذوبانية الألكانات فى المخاليط ذات التركيب الجزئى الواسع مما يجعل فصل هذه المركبات بالاستخلاص غير ممكن عمليا ، ولا تحل هذه المشكلة الا بالاستعانة بطريقة الامتزاز .

ولتقسيم الأجزاء البترولية الى مجموعات من المركبات يستخدم ، كمازات ، كل من السليكاجل وأكسيد الألومنيوم الفعال والكربون الفعال .

والسليكاجل على أنواع مختلفة وجميعها عبارة عن مركبات لاعضوية ذات تركيب متغير وجزيئات ضخمة تتألف أساسا من السليكون والأكسيجين وتحتوى على عدد من المجموعات الهيدروكسيلية . وتختلف الحبيبات والمسامات فى أنواع السليكاجل فمنها ما تكون حبيباته صغيرة أو كبيرة ومساماته ضيقة أو واسعة . ويتوقف اختيار نوع السليكاجل على حجم جزيئات المكونات الممتزة . فمثلا ، تستخدم لتجزئة وتحليل الأجزاء الكيروسينية والزيتية أنواع من السليكاجل ذات مسامات واسعة بينما يستعمل لتجفيف الهيدروكربونات سليكاجل ذو مسامات ضيقة .

تزداد الامتزازية على المازات القطبية (كالسليكاجل و γ — Al_2O_3 وغيرها) كلما ازداد عزم ثنائى القطب أو ثابت العزل الكهربائى للمادة . فالمراكز الفعالة على سطح السليكاجل تتفاعل نوعيا مع المكونات ذات الذرات اللامتجانسة فى الأجزاء البترولية ومع الأرينات التى يكون امتزازها أفضل منه عند الألكانات والألكانات الحلقية . هذا ويمكن بواسطة الامتزاز على السليكاجل تجزئة الأرينات أحادية وثنائية وثلاثية الحلقات .

يحضر أكسيد الألومنيوم بالشكل — γ أثناء تسخين هيدروكسيد الألومنيوم وأملاحه حتى الدرجة ٦٠٠ — ٩٠٠°م ، وهو يمتز انتقائيا الألكنات الأمر الذى يسمح بفصلها عن الألكانات .

تستخدم أنواع الفحم الفعال كمازات لاقطبية فى تحليل المخاليط الغازية وفى عمليات التجزئة الدقيقة مثل فصل الألكانات والألكانات الحلقية من الأجزاء الزيتية . وتزداد الامتزازية على المازات اللاقطبية التى تتفاعل بوجه عام مع المكونات المراد تجزئتها كلما ازدادت استقطابية المركبات .

ولكن المازات المذكورة أعلاه لا تتمتع ببنية بلورية منتظمة وتتصف بمسامية غير متجانسة ، ذلك أن أقطار هذه المسامات يمكن أن تكون ضغيرة (٢ — ٥ نانومتر) أو كبيرة ، كما هى عند أنواع الفحم الفعال (من ٢ الى

عدة مئات نانومتر) . وعليه تصلح مسامات هذه المازات لامتزاز المواد التى تختلف جزيئاتها حجما وشكلا .

وفى الوقت نفسه توجد مجموعة من المازات ، تدعى الزيوليتات ، ذات مسامات متجانسة ولا تستطيع امتزاز الجزيئات الأكبر من قطر المسامات . وانطلاقا من هذه الخواص تسمى الزيوليتات غالبا بالمناخل الجزيئية . وكلمة الزيوليت (zeolithos) تعنى باليونانية « الحجر الذى يغلى » . وقد ظهرت فى القرن الثامن عشر بالنظر الى قدرة الزيوليتات الطبيعية على الانتفاح أثناء التسخين نتيجة انفصال الماء من البلورات المائية . ولقد ثبت فى عام ١٩٢٥ أن أحد الزيوليتات الطبيعية وهو الشابازيت يملك القدرة على امتزاز بعض المواد التى لا تزيد أبعاد جزيئاتها عن ٠,٥ نانومتر . وفى عام ١٩٤٨ تم الحصول لأول مرة على زيوليتات اصطناعية .

والزيوليتات بلورات مائية من الألومينوسليكات تركيبها : $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$. حيث n تكافؤ الكاتيون و $x \geqslant 2$. والكاتيونات الداخلة فى تركيب الزيوليتات هى عناصر الفصيلتين الأولى والثانية (وبخاصة Na و K و Mg و Ca و Sr و Ba) . وتنتج الصناعة زيوليتات مختلفة الأنواع البنيوية : A (عندما تساوى قيمة x فى الصيغة البنيوية العامة للزيوليتات 2) و X ($x = 2{,}4 \div 2{,}8$) و Y ($x = 5$) .

تتكون البنية الهيكلية للزيوليت من رباعى سطوح SiO_4 و AlO_4 يرتبطان بايونات مشتركة من الأكسيجين فى شبكة ثلاثية الأبعاد . ويؤدى ابدال Si بـ Al^{3+} الى ظهور شحنة سالبة فائضة تتعادل بكاتيون الفلز القلوى أو القلوى الأرضى الموجود فى فراغات الشبكة . وتوجد فى الزيوليتات تجاويف فارغة كبيرة وصغيرة ذات شكل كروى تقريبا ويبلغ قطرها ١,١٩ و ٠,٦٦ نانومتر بالترتيب . وتتصل هذه التجاويف ببعضها بأقنية ضيقة تدعى « المنافذ أو النوافذ » التى تحدد أبعادها الخواص الجزيئية المسامية للزيوليتات . هذا ويتوقف القطر الفعال للمنافذ على نوع الزيوليت وطبيعة الكاتيون .

وتبعا لتصنيف الزيوليتات المتبع فى الاتحاد السوفيتى ، فانه يشار الى الكاتيون الأكثر انتشارا فى شبكة الزيوليت والى نوع الشبكة البلورية . وفى

الولايات المتحدة الأمريكية وعدد من البلدان الأخرى تصنف الزيوليتات على أساس قطر المنافذ ونوع الشبكة . هذا ويعطى الباحثون أرقاما متضاربة حول القطر الفعال للمنافذ فى الزيوليتات من النوع X .

ونورد أدناه قيم القطر الفعال للمنافذ فى أنواع مختلفة من الزيوليتات :

الاتحاد السوفيتى	الولايات المتحدة الأمريكية	d ، نانومتر
KA	3A	٠,٣
NaA	4A	٠,٤
CaA	5A	٠,٥
CnX	10X	٠,٨ *
NaX	13X	٠,٩ *

* حسب معطيات دوبينين

لا يمتز الزيوليت سوى الجزيئات التى يقل قطرها الحرج (قطر الدائرة العظمى الموجودة فى مستوى عمودى على طول الجزىء) عن القطر الفعال للمنافذ . وفيما يلى قيم الأقطار الحرجة لجزيئات بعض الهيدروكربونات (بالنانومتر) : الميثان ٠,٤ ، الألكانات ذات البناء العادى ($C_3 - C_{11}$) ٠,٤٩ ، البنزول ٠,٥٧ ، السيكلوهكسان ٠,٦١ ، الايسوألكانات الحاوية على مجموعة ميثيلة واحدة فى السلسلة الفرعية ٠,٦٣ ، الألكانات الحاوية على مجموعتين ميثيليتين ٠,٦٧ ، الألكانات الحاوية على مجموعة اثيلية واحدة ٠,٧٢ .

تعتبر الزيوليتات مازات قطبية تحوى فى بنيتها مناطق ذات مجالات كهربائية استاتية لامتجانسة . ولهذا فهى تمتز جيدا الجزيئات القطبية وجزيئات الهيدروكربونات الحاوية على روابط ثنائية وثلاثية ، حتى أن القطر الحرج لهذه الجزيئات يمكن أن يزيد نوعا ما عن قطر المنافذ .

ووفقا للأبعاد الحرجة للجزيئات وقطر المنافذ ، فان الزيوليت KA لا يمتز عمليا سوى الماء ، بينما يمتز الزيوليت NaA — الماء و CO_2 و H_2S و NH_3 و CH_3OH والاثيلين والبروبيلين والديبنات الدنيا والألكينات العادية والايثان ، أما الزيوليت CaA فيمتز الهيدروكربونات العادية والكحولات التى

يصل فيها عدد ذرات الكربون الى ٢٠ وميثيل المركبتانات واثيل المركبتانات وأكسيد الاثيلين وكذلك جميع المركبات التى يمتصها الزيوليت NA . ويمتز الزيوليت CaX الألكانات المتفرعة والكحولات والبنزول والسيكلوهكسان وقرائنها الدنيا التى يبلغ قطرها الحرج حوالى ٠,٨ نانومتر ، ولا يمتز المركبات العطرية ذات الكتلة الجزيئية الكبيرة أو الحاوية على شقوق (جذور) متفرعة مثل ١ ، ٣ ، ٥ — ثلاثى اثيل البنزول و ١ ، ٣ — ثنائى كلور البنزول . ولكن هذه المركبات تمتز على الزيوليت NX .

تطبق عمليات تجزئة الهيدروكربونات على الزيوليتات بشكل واسع فى الصناعة . وهكذا تفصل الألكنات العادية CA من أجزاء الكيروسين والغازولين بالامتزاز على الزيوليت $C_{10}-C_{18}$. وتستخدم هذه الألكنات فيما بعد للحصول ميكروبيولوجيا على البروتينات ولانتاج المنظفات التى تتفكك بيولوجيا . وتجرى عملية الامتزاز ، بوجه عام ، فى الطور البخارى نظرا لأن حدوثها فى طور سائل يجعل من الصعب فصل المكونات غير الممتزة فصلا كليا من طبقة الماز . هذا ويستعان بالبنتان والهكسان والنشادر لطرد الألكانات أثناء عملية مج هذه الأخيرة .

تم فى السنوات الأخيرة فى الاتحاد السوفييتى والبلدان الأخرى اقتراح طرائق مؤتلفة لتحسين أنواع البنزين أى رفع عددها الأوكتانى . وتطبق هذه الطرائق بنجاح فى الوقت الراهن . وهى تجمع بين العملية الامتزازية لنزع البارافين من الأجزاء البنزينية على الزيوليتات وعمليات الايسومرة والاصلاح والألكلة .

تستخدم عملية الامتزاز على الزيوليتات لفصل الألكنات غير المتفرعة (العادية) $C_{10}-C_{18}$ من مخاليطها مع الألكانات . كما أن الامتزاز على الزيوليتات X و Y القائمة على البوتاسيوم والباريوم يستخدم فى الصناعة لاستخلاص بارا — الزايلين من مخلوط الأرينات C_8 . وهنا تكون نسبة استخلاص بارا — الزايلين أعلى بكثير منها أثناء التبلور . وتعتبر الزيوليتات مجففات رائعة للغازات والسوائل ، كما تمتص جيدا المركبات الكبريتية .

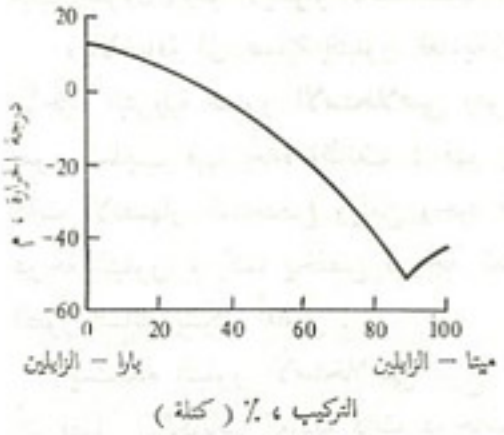
وأخيرا تستعمل الزيوليتات كطور ثابت فى الكروماتوغرافيا الغازية

الامتزازية وذلك أثناء تحليل المخاليط الهيدروكربونية . ونذكر هنا على وجه الخصوص أن استخدام زيوليتات من النوع NaX و CaX يساعد على حل قضية صعبة هى تحليل القسم المؤلف من الألكانات والسيكلوألكانات فى الأجزاء البنزينية .

٥ — ٤ . التبلور

تعتمد طريقة التبلور لفصل مكون معين أو مجموعة مكونات تتمتع بأعلى درجات انصهار فى المخلوط . ويطبق التبلور فى الصناعة كطريقة لنزع البارافين أثناء انتاج زيوت التزليق ولفصل الهيدروكربونات ، وبخاصة بارا‌الزايلين من مخلوطه مع الايسومرات الأخرى واثيل البنزول. ويشكل بارا‌الزايلين مخاليط يوتكتية مع الأرينات C_8 ، كما أن درجة انصهاره (١٣,٢٦°م) تزيد بمقدار ٣٨,٥°م عن درجة انصهار اورثو — الزايلين (وهو أقرب ايسومر له من هذه الناحية) وبمقدار ٦١°م عن درجة انصهار متا‌الزايلين .

يمثل الشكل (٥ — ١) مخطط انصهار الجملة (بارا‌الزايلين + ميتا‌الزايلين) . فعندما تنخفض درجة حرارة المخلوط ذى التركيب المعلوم l/ حتى الدرجة صفر المئوية يبدأ ظهور بلورات من بارا‌الزايلين . ولكن تركيب الطور السائل يتزاح على طول المنحنى كلما استمر انخفاض درجة الحرارة حتى تقترب من نقطة اليوتكتيك (— ٥٢,٧°م) . وهنا يتبلور المخلوط اليوتكتى وتتصلب الجملة كلها . ولهذا ، فانه لفصل بارا‌الزايلين لا يجوز التبريد حتى درجة اليوتكتيك وتفصل بلورات بارا‌الزايلين بالترشيح أو الطرد المركزى .



الشكل ٥ — ١ . المخطط الطورى لتوازن الجملة : بارا‌الزايلين + ميتا‌الزايلين .

ان وجود ايسومرات أخرى بالاضافة الى ميتا.الزايلين فى المخلوط يؤدى الى خفض درجة تبلور المخلوط اليوتكتى حتى الدرجة — ١٠١°م . وفى الصناعة تتم العملية بتبريد مخلوط الزايلينات حتى الدرجة — ٦٠ أو — ٧٠°م ، ثم يفصل بارا.الزايلين .

لا يمكن عمليا فصل الطورين الصلب والسائل عن بعضهما فصلا كاملا . اذ لا بد أن تبقى فى البلورات كمية ما من المحلول الأم نتيجة الامتزاز على السطح والدخول فى مسامات وتجاويف البلورات والنفوذ داخل الشقوق تحت تأثير القوى الشعرية . ولهذا يجب أن ينقى بارا.الزايلين بعملية اعادة التبلور أو صهر قسم من الناتج وتكثيف الشوائب فى أبراج نابضة ذات تدفق تقابلى مستمر . ومن عيوب هذه الطريقة أنها تعطى نسبة منخفضة من بارا.الزايلين (أقل ، بوجه عام ، من ٦٥٪ من نسبته فى المادة الخام) ولا يفصل فيها بشكل حر سوى ايسومر واحد من الايسومرات .

يستعان بعملية التبلور لفصل الدورول أيضا (١ ، ٢ ، ٤ ، ٥ — رباعى ميثيل البنزول) وهو الايسومر الأشد انصهارا بين ايسومرات البنزول الألكيلية C_{10}.

وبالاضافة الى عملية التبلور العادية ، يطبق فى الصناعة وأثناء تحليل الأجزاء البترولية **التبلور الاستخلاصى** وهو عملية تعتمد على المذيبات ، اذ يقوم المذيب فيها بعدة وظائف : فهو يستخلص مكونات المزيج اليوتكتى ذات الانصهار المنخفض ويؤمن وجود طور سائل فى الدرجات الأقل من درجة التبلور ، كما يخفض لزوجة المحلول الأم الذى يساعد على فصل الطور السائل بشكل أفضل .

يستخدم التبلور الاستخلاصى لنزع البارافين من الأجزاء الزيتية . ذلك أن فصل الألكانات العادية ذات درجات التبلور العالية نسبيا أمر لابد منه لتأمين سيوبة جيدة عند الزيوت وللحيلولة دون تشكل البارافين الصلب . ويجب أن يكون المذيب فى هذه العملية انتقائيا الى حد كاف ، أى يجب أن تكون اذابته للألكانات ضعيفة وأن يذيب جيدا المكونات الأخرى فى الجزء الزيتى . وكمذيبات فى هذه العملية تستخدم مخاليط الكيتونات (الأسيتون وميثيل اثيل الكيتون) مع الأرينات كالتولوين ، مثلا ، الذى يساعد وجوده على رفع

ذوبانية المكونات الزيتية وزيادة مردود الزيت المنقى . ويستخدم فى بعض البلدان مذيب أقل انتقائية هو البروبان السائل . ففى هذه الحالة تجرى العملية فى درجات حرارة أكثر انخفاضا وذلك بغية رفع الانتقائية . ويستعمل فى الفترة الأخيرة مخلوط البروبيلين مع الأسيتون الذى يؤمن انتقائية كبيرة وبالتالى يخفض درجة تجمد الزيوت .

يمكن أن يستخدم التبلور الاستخلاصى لأغراض تحليلية أيضا كتجزئة الألكانات الحلقية ذات البنى المختلفة وفصل وتنقية الأرينات وتجزئة المخاليط الايسوبارافينية النفثينية والألكانات المتفرعة والألكانات الحلقية .

وثمة نوع آخر للتبلور هو **التبلور الضمنى** يشكل فيه المركب المضاف مع مكونات المخلوط معقدات صلبة . وكمثال على هذه العملية نخص بالذكر عملية نزع البارافين بالكرباميد وهى تقوم على قدرة الكرباميد على تشكيل معقدات صلبة مع الألكانات العادية .

غالبا ما يعزى تشكل المعقدات الصلبة الى قدرة مكونات المخلوط المراد تجزئته على الدخول فى فراغات الشبكة البلورية للمركب المضاف . وقد تكون هذه الفراغات اما على شكل أقنية أو خلايا مغلقة . عندئذ يسمى المركب المضاف بالضمين (clathratus) .

ولقد تمت ملاحظة الضمائن لأول مرة عام ١٨٨٦ من قبل العالم ميليوس حيث اكتشف أن الهيدروكينون يشكل معقدات مع بعض المواد الطيارة مثل كبريتيد الهيدروجين والغازات الخاملة كالنتروجين والأرغون والكزينون والكريتون . وبما أن تشكل رابطة كيميائية بين هذه الغازات الخاملة والهيدروكينون أمر غير ممكن ، لذا فقد افترض ميليوس بأن المعقد يتكون من جراء تطويق الجزىء بعدة جزيئات من مكون آخر .

ولقد تأكدت فيما بعد صحة هذا الافتراض بفضل الابحاث التى أجريت فى هذا المجال بالاستعانة بأشعة رونتجن . اذ تبين أن جزيئات الهيدروكينون ترتبط فيما بينها بروابط هيدروجينية مكونة معقدات ثلاثية الابعاد تتضمن جزيئات المكون الثانى . ولقد اقترح العالم باول تسمية مثل هذه المركبات

الدخلية بالضمائن انطلاقا من الكلمة اللاتينية clathratus وتعنى « الضمين » أو « السجين » .

ان جزيئات « المركب الضيف» يمكن أن ترتبط مكونة الضمين اذا كانت أبعادها وشكلها مطابقة لأبعاد وشكل الخلية فى الشبكة البلورية لجزيئات « المركب المضيف » . وعلى هذا الأساس تقوم تجزئة الهيدروكربونات وبخاصة ايسومرات الزايلين .

فلتجزئة ايسومرات الزايلين استخدمت معقدات فرنر ذات الصيغة العامة : فلز . (ليجاند)$_4$. (أنيون)$_2$. والنيكل هو الفلز الشائع الاستعمال هنا ، كما تقوم القواعد النتروجينية مثل ٤ — ميثيل البيريدين أو بنزيل الامينات بدور الليجاندات . وهذا يمكن فصل بارا‌الزايلين من مخلوط الزايلينات باستخدام المعقد $Ni(4-CH_3Py)_4(SCH)_2$ (حيث Py البيريدين) . وبابدال أنيون الثيوسيانات بأنيون الفورمات يمكن اغناء المخلوط باورثو- الزايلين . ويتم ترسيب الضمائن فى درجة حرارة منخفضة . بيد أن هذه الطريقة لم تنتشر فى الصناعة نظرا لأنها تستهلك كميات كبيرة من معقد فرنر (حوالى ٥ أجزاء لكل جزء واحد من بارا‌الزايلين) وللتآكل الذى تحدثه المواد فى الأجهزة ولسمية أملاح النيكل ومشتقات البيريدين .

ويشكل الماء مع الألكانات الدنيا وبعض المركبات الكبريتية والسيكلوهكسان والسيكلوبنتان مركبات ضمينة هى هيدرات صلبة .

لا تتكون الضمائن المائية للهيدروكربونات السداسية الحلقات الا عند وجود غازات مساعدة مثل كبريتيد الهيدروجين . عندئذ تدخل جزيئات الهيدروكربونات الحلقية فى التجاويف الكبيرة للضمائن المائية ، بينما تدخل جزيئات كبريتيد الهيدروجين فى التجاويف الصغيرة الأمر الذى يؤدى الى تثبيت الشبكة البلورية .

ان امكانية تشكل ضمائن مائية مع مختلف الهيدروكربونات ، وكذلك ثبات الضمائن نفسها لا تتحدد بقيمة القطر الحرج لجزيئات الهيدروكربونات، كما هو الحال أثناء الامتزاز على الزيوليتات أو عند تشكيل المعقدات مع الكرباميد ، وانما تتعلق بالحجم الاكبر لجزيئات « المركب الضيف» . وكما

الجدول ٥ — ٣

درجة تفكك الضمائن المائية للهيدروكربونات الحلقية

الغاز المساعد : كبريتيد الهيدروجين

الهيدروكربون	الحجم الاكبر للجزيئات بالنانومتر	درجة التفكك (تحت الضغط ١ر٠ ميجاباسكال) المئوية
السيكلوبنتان	٠ر٥٦	١٩ر٨
السيكلوبنتن	٠ر٥٨	١٧ر٢
السيكلوهكسان	٠ر٦٠	١٥ر٣
السيكلوهكسن	٠ر٦٢	١٠
٣،١ — سيكلوهكسادين	٠ر٦٦	٩ر٣
البنزول (البنزن)	٠ر٦٩	٦ر٥

ينتج من الجدول ٥ — ٣ ، فان ثبات الضمائن يقل كلما ازداد الحجم الاكبر للجزيئات الأمر الذى يعزى ، على ما يبدو ، الى تشوه التجاويف وعدم الاستقرار المتزايد فى شبكة الضمين .

لا تشكل الألكانات ذات درجات الغليان القريبة من درجات غليان الألكانات الحلقية $C_5 — C_6$ (كالهكسان ، مثلا ، الذى يساوى الحجم الاكبر لجزيئاته ١ر٠٣ نانومتر) ضمائن مائية أبدا . وعلى هذا الأساس اقترحت مؤخرا طريقة لفصل السيكلوهكسان من الجزئين المتكاثف الغازى والايسومرى .

٥ — ٥ . الطرائق الانتشارية فى تجزئة الهيدروكربونات

ينسب الانتشار الحرارى والانتشار عبر الأغشية الى طرائق التجزئة الانتشارية .

ويتلخص مبدأ ظاهرة **الانتشار الحرارى** فى ظهور تدرج فى التراكيز عندما يوجد تدرج لدرجة الحرارة فى مخلوط مؤلف من عدة مكونات . وقد اكتشف لودفيج هذه الظاهرة عام ١٨٥٦ عندما حافظ فى أحد طرفى انبوبة على شكل U مملوءة بمحلول كبريتات الصوديوم على درجة حرارة قدرها

صفر مئوية وأبقى درجة الحرارة فى الطرف الأخر مساوية ١٠٠°م . وتبين بعد فترة قصيرة أن بلورات الملح تترسب فى الطرف البارد .

ومع ظهور أعمدة الانتشار الحرارى أصبح بالامكان استخدام ظاهرة الانتشار الحرارى فى تجزئة المخاليط التى تصعب تجزئتها بطرائق أخرى . وتتألف الأعمدة من صفيحتين متوازيتين أو اسطوانتين متحدتى المحور تبتعدان عن بعضهما مسافة قدرها ٠,٢٥ — ١ مم . يوضع المخلوط فى الفراغ الكائن بين الاسطوانتين وتسخن احداهما بينما تبرد الأخرى . هذا وتزداد فعالية العمود أثناء دوران الاسطوانة الداخلية . وعندئذ تنتقل جزيئات مادة واحدة الى الجدار البارد أو الاسطوانة الباردة وتهبط الى الأسفل نتيجة الحمل بينما تتوجه جزيئات المادة الأخرى الى الاسطوانة الساخنة وتتركز فى القسم العلوى من العمود . وفيما يلى الخطوط العامة لهذه العملية : ١) يتوجه الى الجدار البارد الهيدروكربون الذى يملك أكبر عدد من ذرات الكربون ويتميز بأعلى درجة غليان ، ٢) عند تساوى درجات الغليان يتجه نحو الجدار البارد المكون ذو الحجم الجزيئى الاصغر ، ٣) عند تساوى الحجوم الجزيئية ودرجات الغليان يتجه نحو الجدار البارد المكون الذى تتميز جزيئاته بأصغر سطح ممكن .

يتخلف الانتشار الحرارى عن تكرير التقطير سواء بالانتاجية أو لاقتصادية . فالقسم الأكبر من العينة يبقى دون تجزئة فى عملية الانتشار الحرارى ويحتاج الى تجزئة اضافية . وعليه يستعان بالانتشار الحرارى عندما لا يصلح استخدام طرائق التجزئة الأخرى ، كما هو الحال ، مثلا ، أثناء تجزئة مخاليط النظائر .

ولقد تمت بطريقة الانتشار الحرارى تجزئة سيس — الدكالين وترانس — الدكالين أيضا وحصل من المخلوط على الكانات متفرعة نقية وألكانات حلقية . كما يمكن بواسطة هذه الطريقة فصل الألكانات أحادية الحلقة عن الألكانات ثنائية وثلاثية الحلقة التى تتركز فى أسفل العمود . وعيب هذه الطريقة هو أنها تستغرق وقتا طويلا (حوالى ١٠٠ ساعة) .

ومنذ عام ١٩٧٠ بدأت تطبق فى الصناعة عمليات تعتمد على اختلاف سرعة انتشار مكونات المخلوط عبر الأغشية .

فالانتشار عبر أغشية ذات مسامات مختلفة الأبعاد يستخدم فى طرائق لأوزموز (الحلول) العكسى والترشيح الفائق . **والأوزموز** هو انتقال تلقائى للمذيب الى المحلول عبر حاجز نصف نفوذى . أما **الأوزموز العكسى** ، فهو انتقال المذيب بالاتجاه العكسى ، أى من المحلول ، وذلك تحت تأثير ضغط يفوق الضغط الأوزموزى ويطبق من ناحية المحلول . هذا وتعمل الوحدات الصناعية لتنقية مياه المصانع وتحلية الماء على مبدأ الأوزموز العكسى.

والترشيح الفائق هو عملية تجزئة للمركبات الكبيرة والصغيرة فى طور سائل وباستخدام أغشية انتقائية تسمح فى الغالب بمرور جزيئات المركبات الصغيرة أو لا تسمح الا بمرور هذه الجزيئات فقط . والقوة المحركة فى هذه العملية هى الفرق بين الضغط العملى (٠,٣ — ١ ميجاباسكال) والضغط الجوى فى الجهة الأخرى من الغشاء .

يمكن استخدام الأغشية البوليميرية غير المسامية لتجزئة الغازات والسوائل بالتبخر من خلال الغشاء . وتتألف هذه العملية من ثلاث مراحل ، وهى : الذوبان الانتقائى للمكونات فى مادة الغشاء وانتشار الجزيئات المذابة خلال الغشاء ثم تبخر هذه الجزيئات من سطح الغشاء .

وبالنظر الى أن سرعة انتشار الغازات عبر الأغشية غير المسامية ضعيفة لذا فانه لم يتسن حتى الآن تنفيذ هذه العملية فى الطور الغازى على نطاق صناعى . وعليه تبقى العملية فى الطور السائل هى العملية الوحيدة الممكن تنفيذها عمليا . وتعتمد التجزئة فيها على الاختلاف فى أشكال جزيئات المكونات المراد تجزئتها وعلى اختلاف ذوبانية هذه المكونات فى مادة الغشاء أيضا .

ويعتقد بأن الجزيئات تنتقل عبر الغشاء فى وضع موجه ، أى أن محاورها الكبيرة تتجه باتجاه الانتشار . وعليه فان سرعة انتشار هذه الجزيئات تزداد كلما قل مقطعها العرضى . وهكذا نرى أن سرعة انتشار بارا‌الزايلين أكبر منها عند ايسومرات الزايلين الأخرى التى يكون المقطع العرضى لجزيئاتها أكبر .

وعلى هذا الأساس نفسه تتم تجزئة مخاليط الألكانات المتفرعة والعادية نظرا لأن الألكانات العادية تنتشر عبر الأغشية غير المسامية بسرعة أكبر .

تتوقف انتقائية التجزئة على مادة الغشاء ولا تتعلق بثخنها ، وتتناسب سرعة الانتشار تناسبا عكسيا مع ثخن الغشاء . ولهذا تستخدم عادة لتأمين انتاجية عالية صفائح رقيقة (٠,٠١ — ٠,١ ملم) يتعين ثخنها بالمتانة الميكانيكية للمادة .

ان العيب الأساسى الذى يعرقل تطبيق عمليات الانتشار عبر الأغشية فى الصناعة هو الانتاجية المنخفضة لهذه العمليات وكذلك قصر فترة استخدام الأغشية .

وبهدف التغلب على هذه الصعوبات تم اقتراح طريقة تجزئة تستخدم فيها أغشية سائلة . وتقوم هذه الطريقة على مرور مكونات الخليط انتقائيا عبر طبقة رقيقة مكونة من مواد فعالة سطحيا وتقع على السطح الفاصل بين الطورين : زيت — ماء . فبهذه الطريقة يمكن فصل الأرينات ، مثلا ، من مخاليطها مع الهيدروكربونات المشبعة نظرا لأنها (أى الارينات) تنفذ عبر الغشاء بسرعة أكبر وتتركز فى المذيب (الزيت) بينما تبقى الهيدروكربونات المشبعة فى المستحلب المائى .

٥ — ٦ . الطرائق الكيميائية فى تجزئة الهيدروكربونات

فقدت الطرائق الكيميائية فى تجزئة وفرز مكونات البترول والغاز أهميتها مع تطور الكروماتوغرافيا والطرائق الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية الأخرى . ولكنها لا تزال تعتبر فى عدد من الحالات الخاصة طرائق لا بد منها لاكمال عملية التجزئة وبخاصة من أجل المكونات ذات الذرات غير المتجانسة والهيدروكربونات غير المشبعة . وتقوم التجزئة هنا على اختلاف قدرة المكونات على الدخول فى تفاعلات الهدرجة ونزع الهيدروجين والسلفنة والايسومرية والهلجنة وغيرها .

فلتفاعل الهدرجة الحفزية ، مثلا ، أهمية تحليلية بالنسبة للمركبات ذات الذرات غير المتجانسة التى تتحول بواسطة هذا التفاعل الى هيدروكربونات سهلة التحليل نسبيا . كما أن جمع تفاعل نزع الهيدروجين من الألكانات

الحلقية (التى تتحول بموجبه الى أرينات) مع تفاعل الايسومرية الهيكلية للألكانات الخماسية الحلقات (حيث تتوسع الحلقة) قد سمح باعطاء فكرة كاملة عن مختلف أنواع الألكانات الحلقية الموجودة فى الأجزاء البترولية .

تتم تنقية الايسوبرن والبيوتاديين من الألكينات بالهدرجة الانتقائية لهذه الأخيرة . كما يستعان بتفاعل السلفنة لفصل الهيدروكربونات العطرية وغير المشبعة من مخاليطها مع الهيدروكربونات المشبعة .

تقوم طريقة تجزئة ايسومرات الزايلين واثيل البنزول على اختلاف سرعتى تفاعلى السلفنة والحلمأة للأحماض السلفونية الناتجة . فسرعة سلفنة ميتاالزايلين أكبر منها عند الايسومرات الأخرى نظرا للتأثير الموجه والمتوافق من قبل المجموعات الميثيلية فى الجزىء . كما أن سرعة حلمأة ميتازايلين حمض السلفونيك أكبر من غيرها . ويمكن بتطبيق السلفنة المتدرجة والحلمأه المتدرجة على الأحماض السلفونية الناتجة (برفع درجة الحرارة وتركيز حمض الكبريتيك تدريجيا) فصل ميتا — الزايلين أولا ومن ثم تجزئة الايسومرات الأخرى بالتتابع .

ولفصل الألكاديينات من مخاليطها مع الألكنات والهيدروكربونات المشبعة يمكن استخدام طرائق الامتزاز الفعال التى تقوم على تشكل معقدات مختلفة الثبات بين الهيدروكربونات غير المشبعة وأملاح الفلزات ذات التكافؤ الانتقالى وبخاصة أملاح النحاس الأحادى التكافؤ وأملاح الفضة .

وللطرائق الميكروبيولوجية فى تجزئة الهيدروكربونات أهمية أيضا وبخاصة عملية نزع البارافين من الأجزاء الغازويلية . اذ تستخدم الكائنات المجهرية هنا كوسط مغذ للألكانات العادية ويتكون نتيجة العملية بروتين اصطناعى وغازويل خال من البارافين . وهنالك طريقة ميكروبيولوجية أخرى لنزع الكبريت من البترول . ذلك أن المركبات الكبريتية تتحول تحت تأثير بعض الكائنات المجهرية الى مركبات تذوب فى الماء ويسهل فصلها من البترول .

هذا وسنقدم عند اللزوم فى الابواب اللاحقة من هذا الكتاب معلومات مفصلة حول الطرائق الكيميائية فى تجزئة وفرز مكونات البترول والغاز الطبيعى .

٥ – ٧. الطرائق الكروماتوغرافية فى تجزئة وتحليل أنواع البترول والمنتجات البترولية

كان العالم الروسى تسفيت أول من اقترح فكرة طريقة التحليل الكروماتوغرافى ، أى الاعتماد فى تجزئة المواد على ظاهرة الامتزاز الانتقائى . والكروماتوغرافيا هى طريقة كيميائية – فيزيائية فى تجزئة المواد تقوم على توزيع المكونات المراد تجزئتها بين طورين : أحدهما ساكن والآخر متحرك ويمر باستمرار خلال الطور الساكن .

تعرف فى الوقت الحاضر عدة أنواع للكروماتوغرافيا تصنف حسب مواصفات مختلفة . فتبعا لطبيعة الظواهر التى تقوم عليها عملية التجزئة ، يميز بين الكروماتوغرافيا الامتزازية والكروماتوغرافيا التوزعية والكروماتوغرافيا الترسيبية . وتعتمد الكروماتوغرافيا الامتزازية على اختلاف امتزازية (القابلية على الامتزاز) المواد المراد تجزئتها على السطح الصلب للماز . وتقوم الكروماتوغرافيا التوزعية على امتصاص السائل للمركبات المراد تجزئتها وعلى الاختلاف فى الذوبانية وفى قيم معاملات التوزع بين طورين سائلين متواجدين أو طورين أحدهما سائل والآخر غازى . وتعتمد الكروماتوغرافيا الترسيبية على ظاهرة تشكل مركبات غير ذوابة من جراء تفاعل المواد المراد تجزئتها مع المادة المرسبة (المرسب) .

ان التصنيف الأكثر انتشارا لأنواع الكروماتوغرافيا هو التصنيف حسب الحالة التجمعية للأطوار المتواجدة (الجدول ٥ – ٤) .

تتم تجزئة المكونات فى أعمدة تحوى الماز (الكروماتوغرافيا العمودية) وفى أنابيب شعرية مملوءة بالطور السائل الساكن (الكروماتوغرافيا الشعرية) وعلى ورقة ترشيح (الكروماتوغرافيا على الورق) وعلى طبقة رقيقة من الماز متوضعة على صفيحة زجاجية (الكروماتوغرافيا على طبقة رقيقة) . وتجرى التجزئة اما عند درجة حرارة وضغط ثابتين أو بالبرمجة أى برفع درجة حرارة أو ضغط الغاز الحامل تدريجيا فوق برنامج معين . وتعتبر جميع أنواع الكروماتوغرافيا

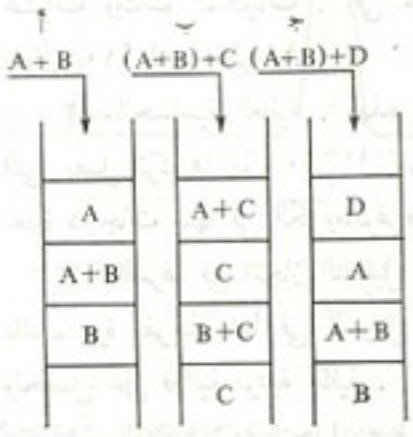
الجدول ٥ – ٤

تصنيف طرائق الكروماتوغرافيا حسب الحالة التجمعية للطورين الساكن والمتحرك

الطور الساكن	الطور المتحرك	اسم الطريقة	أنواع الكروماتوغرافيا
سائل (مذيب)	غازى (غاز حامل)	توزعية غازية سائلة	عمودية ، شعرية ، مع برمجة لدرجة الحرارة
صلب (الماز)	سائل	توزعية سائلة	عمودية ، على الورق
	غازى (غاز حامل)	امتزازية غازية	عمودية ، مع برمجة لدرجة الحرارة
	سائل	امتزازية سائلة	بالتبادل الايونى ، عمودية ، على طبقة رقيقة ، الاظهار المتدرج

طرائق جزيئية ، أما الكروماتوغرافيا السائلة الامتزازية ، فيمكن أن تكون جزيئية وذات تبادل ايونى يتم أثناء تبادل ايونات المكونات المراد تجزئتها مع الايونات السطحية للماز .

وتبعا لطريقة اجراء التحليل يميز بين ثلاثة أنواع للكروماتوغرافيا (الشكل ٥ – ٢) هى : الطريقة الجبهية (أ) وطريقة الاظهار أو الغسل (ب) وطريقة الازاحة (ج) .



الشكل ٥ – ٢ . طرائق التحليل الكروماتوغرافى : أ – الطريقة الجبهية ، ب – طريقة الاظهار ، ج – طريقة الازاحة .

ففى **الطريقة الجبهية** يمرر مخلوط المكونين $A+B$ باستمرار خلال عمود الكروماتوغرافيا الحاوى على الماز الى أن يخرج المكون B الضعيف الامتزاز . وبعد ذلك يبدأ مخلوط المكونين بالخروج من العمود . وهذه الطريقة لا تطبق بشكل واسع نظرا لأن التجزئة بها ليست كاملة ، اذ لا ينفصل

فيها بحالة نقية سوى المكون الضعيف الامتزاز .

وفى **طريقة الاظهار** (الغسل) تدخل الى العمود كمية معينة من المخلوط ($A+B$) والمظهر B الذى يمتز بصورة أضعف من مكونى الخليط . عندئذ ينزاح المكون B بالنسبة الى المكون A وتتشكل مناطق مختلفة فى العمود . وهذه الطريقة أكثر انتشارا من غيرها وهى تسمح فى شروط صحيحة بتجزئة جميع المكونات وبتحليل المخلوط .

وفى **طريقة الازاحة** يدخل الى العمود المخلوط $A+B$ أولا ، ثم المزيج D الأشد امتزازا من المكونين . ويمكن بهذه الطريقة الحصول على كمية ما من المكونين النقيين A و B ، ولكن لا تتم تجزئتهما كليا هنا نظرا للانتشار المتبدل على الحدود الفاصلة بين المناطق .

الكروماتوغرافيا الغازية السائلة. اكتشفت هذه الطريقة عام ١٩٥٢ من قبل جيمس ومارتين وهى أكثر انتشارا فى كيمياء البترول من طرائق الكروماتوغرافيا الأخرى وطرائق التحليل الفيزيائية والكيميائية — الفيزيائية . ويعزى ذلك الى المزايا التالية :

١ — القدرة العالية على التجزئة ، اذ ليست هناك طريقة أخرى تستطيع بمثل هذه السرعة (خلال ٠,٥ — ١ ساعة) تحليل أجزاء البترول المؤلفة من عشرات ومئات المكونات . وفى هذه الطريقة تبلغ الفعالية الحدية للأعمدة حوالى 10^6 لوحا نظريا .

٢ — الحساسية العالية . فهذه الطريقة تسمح بتقدير الشوائب الميكروئية التى يصل تركيزها الى 10^{-10} ٪ . وتكون حساسية الكشف فى الغازات أعلى بعدة درجات منها فى الكروماتوغرافيا السائلة .

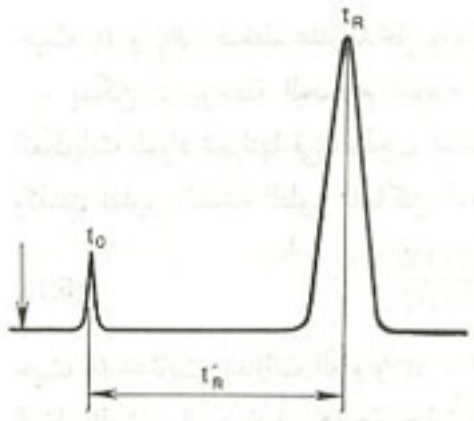
٣ — السرعة فى انجاز التحليل . ذلك أن سرعة الانتشار فى الغازات أكبر بالف مرة تقريبا منها فى السوائل ، ولهذا يتحقق التوازن بسرعة فى العمود ونحصل على فعالية نوعية عالية .

٤ — العينة اللازمة للتحليل صغيرة هنا (أعشار المليجرامات) .

٥ — دقة التحليل العالية ، اذ يبلغ الخطأ النسبى الوسطى لقياس التركيز ٥٪ وقد يصل الى ٢٪ فى أجهزة التخطيط الكروماتوغرافى الحديثة .

٦ — بساطة الأجهزة .

تعتمد الكروماتوغرافيا السائلة الغازية على الاختلاف فى تطايرية مكونات المخلوط والتباين فى البنية الهندسية لجزيئات المكونات وشدة تفاعلها مع الطور الساكن . وتؤمن الأطوار الساكنة الانتقائية قدرة على الاذابة تختلف من مادة الى أخرى وانزياحا متبادلا لمناطق مكونات الخليط . ويميز بين الانتقائية التى تسمح بتجزئة مكونين والانتقائية الجماعية التى تسمح بتجزئة مكونات من سلسلتين متشاكلتين كالألكانات والأرينات وكذلك الانتقائية حسب الكتل الجزيئية ، أى القدرة على تجزئة مكونات سلسلة متشاكلة واحدة . وكما هو الحال فى عمليات الاستخلاص والتكرير الاستخلاصى والازيوتروبى والامتصاص ، فان انتقائية المذيبات فى الكروماتوغرافيا الغازية السائلة يمكن أن تعرف بأنها النسبة بين معاملات فاعلية المكونات المراد تجزئتها فى المذيب . وتتعلق قيم معاملات الفاعلية ببارامترات بقاء المكونات فى عمود الكروماتوغرافيا .



الشكل ٥ — ٣. حساب زمن احتجاز المكونات أثناء التحليل الكروماتوغرافى.

تسمى الفترة الواقعة بين لحظة ادخال العينة فى العمود وظهور النهاية العظمى للذروة **بزمن الاحتجاز** t_R (الشكل ٥ — ٣) . ويتألف زمن الاحتجاز من زمن بقاء المكون فى الطور الغازى t_0 والزمن الذى توجد فيه الجزيئات فى حالة ممتزة t'_R . وتتعلق قيمة t_0 بنسبة الفراغات فى العمود المملوء (« الحجم الميت »). ويمكن أن تتعين بزمن احتجاز المواد التى لا تمتز عمليا ، كالهواء ، مثلا ، أما القدرة الحقيقية للعمود على لاحتجاز ، فتتعين **بالزمن المصحح للاحتجاز** : $t'_R = t_R - t_0$.

يتعلق زمن احتجاز المركبات فى طور ساكن ما بشروط التحليل الكروماتوغرافى

أى بسرعة الغاز الحامل وكمية المذيب فى العمود . وغالبا ما يستعان **بالحجوم النوعية المحتجزة** (V) للمقارنة بين احتجاز مركبات مختلفة فى طور ساكن واحد أو احتجاز مادة واحدة فى عدة أطوار ساكنة . ويعرف الحجم النوعى المحتجز بأنه حجم الغاز الحامل (مقدرا بالشروط العادية ومنسوبا الى جرام واحد من المذيب الموجود فى العمود) الذى يجب امراره لغسل المادة المعنية :

$$V_g = \frac{Ft'_R}{\omega} \frac{273.15}{T} j \qquad (5.8)$$

حيث F السرعة الحجمية للغاز الحامل و ω — كتلة المذيب فى العمود و T — درجة حرارة لمقياس السرعة لتيار الغاز الحامل بالدرجات المطلقة و j — عامل تصحيح يأخذ بعين الاعتبار قابلية الغاز الحامل على الانضغاط (انضغاطية) فى العمود ، ويحسب من العلاقة :

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_1/P_2)^2 - 1}{(P_1/P_2)^3 - 1} \qquad (5.9)$$

حيث P_1 و P_2 الضغط عند مدخل ومخرج العمود بالترتيب .

يمكن ، بواسطة الحجوم النوعية المحتجزة ، حساب معاملات فاعلية المكونات المراد تجزئتها فى المذيب عند حالة قريبة من حالة التمديد اللامتناهى وكذلك تقدير انتقائية الطور الساكن المعنى :

$$\gamma_1^0 = \frac{273.15R}{MV_g P_1^0} \qquad (5.10)$$

حيث R — ثابت الغازات العام و M — الكتلة الجزيئية للمذيب و P_1^0 — ضغط البخار المشبع للمكون فى درجة حرارة العمود .

ولتعيين مكونات المخلوط كل على حدة ، تستخدم البارامترات النسبية للاحتجاز وبخاصة زمن الاحتجاز النسبى :

$$t = t'_R/t' \qquad (5.11)$$

حيث t' — زمن الاحتجاز المصحح للمادة القياسية (وهى غالبا من الألكانات العادية) ويقدر فى الشروط ذاتها التى يقدر فيها t'_R .

وكثيرا ما يستخدم دليل كوفاتش كبارامتر نسبى فى هذا المضمار وهو يحسب من العلاقة :

$$I = 100 \frac{\lg t'_R - \lg t'_n}{\lg t'_{n+1} - \lg t'_n} + 100n \qquad (5.12)$$

حيث t_n و t_{n+1} زمن الاحتجاز المصحح للألكانات العادية التى يبلغ فيها عدد ذرات الكربون n و $(n+1)$.

ويتلخص مبدأ طريقة كوفاتش فى أن زمن احتجاز المركب المعنى يقارن بزمن احتجاز الألكانات العادية التى تؤخذ قيمة دليل احتجازها مساوية لعدد ذرات الكربون مضروبا بـ ١٠٠ . ويفضل عند حساب دليل كوفاتش أن تنتقى الألكانات بحيث يغسل بينها المركب المراد تعيينه .

وتدرج فى المراجع الكيميائية قيم زمن الاحتجاز النسبى ودليل كوفاتش لمختلف المواد بما فى ذلك الهيدروكربونات وذلك فى أطوار ساكنة عديدة . ويتم تعيين هوية المواد بمقارنة القيم النسبية لاحتجاز مكونات المخلوط المراد دراسته مع القيم الواردة فى هذه المراجع . وعندما تكون المادة المتوقع وجودها فى المخلوط متوفرة لدينا بشكل نقى ، فانه تضاف كمية منها الى المخلوط قيد الدراسة ويراقب تغير ارتفاع الذروة وشكلها . فاذا كانت الذروة تعود الى المادة المضافة وجب أن يزداد ارتفاعها ولن يتغير عرضها فى المنتصف . وللتأكد من صحة التعيين تكرر هذه العملية باستخدام عمود يحوى طورا ساكنا آخر يختلف بقطبيته عن الطور الأول .

وفى حالة عدم توفر معايير أو مخاليط معيارية يمكن أن تستخدم لتعيين هوية المركبات العلاقات الخطية بين قيم $\lg V_g$ (أو دلائل الاحتجاز) وبعض الخصائص للمواد قيد الدراسة كعدد ذرات الكربون فى الجزىء ودرجة الغليان ولوغاريتم ضغط البخار المشبع . فهذه العلاقات تنطبق جيدا بوجه عام على مركبات السلسلة المتشاكلة الواحدة .

ولتعيين هوية المخاليط المعقدة والمواد غير الثابتة والمركبات ذات الجزيئات الضخمة وغير الطيارة عمليا ، غالبا ما تستخدم **الكروماتوغرافيا الغازية التحليلية** . وهى طريقة تجمع بين التحليل الكروماتوغرافى والتحليل الكيميائى

فى مخطط كروماتوغرافى موحد . وتهدف هذه الطريقة الى الحصول نتيجة التفاعلات الكيميائية على مخلوط جديد تتجزأ مكوناته بشكل أفضل من تجزئة مكونات المخلوط الأصلى . وتطبق هنا عملية طرح يتم خلالها تحليلان كروماتوغرافيان للمخلوط الأصلى قبل وبعد امتصاص مجموعة معلومة من المكونات. ويمكن بهذه الطريقة مثلا التأكد من وجود هيدروكربونات غير مشبعة فى الاجزاء البترولية وذلك بامتصاصها انتقائيا فى مفاعل يحوى سليكاجل تمت معالجته بحمض الكبريتيك . هذا ويستعان فى الكروماتوغرافيا الغازية التحليلية بتفاعلات الهدرجة ونزع الهيدروجين والأسترة (لتحليل الأحماض الكربونية على شكل اثيرات) والتفكك الحرارى للمركبات ذات الجزيئات الضخمة .

تطبق بشكل واسع الكروماتوغرافيا بطيف الكتلة حيث تتم تجزئة المخلوط بطريقة كروماتوغرافية ثم تتعين هوية المكونات بأطياف الكتلة .

وفى بعض الحالات تفصل المكونات بالكروماتوغرافيا ، ثم تتعين هويتها بالطرائق الطيفية أو بطرائق مستقلة أخرى .

ويمكن تعيين هوية مجموعة من المركبات باستخدام مكاشف خاصة ذات حساسية عالية تجاه المركبات المعنية . فمثلا ، يستخدم لتحليل المركبات الكبريتية مكشاف كولومترى يقوم عمله على معايرة نواتج احتراق المظهر بالبروم الالكتروليتى ومكشاف القنص الالكترونى ذو الحساسية العالية تجاه المركبات الفوسفورية والهالوجينية التى تتمتع بالفة كبيرة للالكترون .

لا يقتصر عمل الطرائق الكروماتوغرافية على تعيين هوية المركبات فحسب بل يتم بموجبها تحليل كمى لهذه المركبات . فتركيب المخلوط يمكن حسابه من مساحة الذروات التى تتعين بواسطة أجهزة الحمل ومقاييس المساحات (بلانيمترات) ووزن الذروات المقصوصة أو يمكن حسابها من حاصل ضرب ارتفاع الذروة فى عرضها فى المنتصف . وعندما تكون الذروات ضيقة أو قريبة من بعضها بحيث يصعب فصلها فان حساب التركيب يكون أقل خطأ عندما تستخدم عوضا عن مساحات الذروات القيم المتناسبة معها لحاصل ضرب ارتفاعات الذروات فى زمن الاحتجاز أو الحجم النوعى المحتجز .

وبالنظر الى أن حساسية المكاشف ليست واحدة بالنسبة لجميع المركبات، لذا ينبغى أثناء التحليل الكمى للمخاليط أخذ معاملات التصحيح بعين الاعتبار. وهنا يمكن استخدام عدة طرائق .

طريقة التسوية . وتقوم على أن مجموع مساحات ($\sum S_i$) الذروات كلها مع اعتبار معاملات التصحيح تؤخذ مساوية ١٠٠٪ . أما معاملات التدريج K_i ، فتتعين بتحليل مخلوط قياسى ذى تركيب معلوم ومؤلف من المكونات نفسها الموجودة فى المخلوط المراد تحليله . ويؤخذ $K_i = 1$ بالنسبة لأحد المكونات ثم تحسب معاملات التصحيح بالنسبة للمكونات الأخرى . وأخيرا يحسب تركيب المخلوط قيد الدراسة من العلاقة :

$$X_i = \frac{K_i S_i}{\sum K_i S_i} 100 \qquad (5.13)$$

هذا ولا يمكن استخدام هذه الطريقة الا عندما تسجل جميع مكونات المخلوط على المخطط الكروماتوغرافى .

طريقة التسوية الداخلية . ويفضل استخدام هذه الطريقة عندما لا تسجل جميع مكونات المخلوط على المخطط الكروماتوغرافى أو عندما يكون من الضرورى تعيين نسبة مكون واحد أو عدة مكونات فى المخلوط . وتتلخص هذه الطريقة فى أن تضاف الى المكونات المراد تحليلها كميات معلومة من مادة تختار بمثابة معيار داخلى . وللحصول على التدريج المناسب يجرى تحليل كروماتوغرافى لعدة مخاليط للمعيار مع كل مكون من المكونات المراد تحليلها وبنسب مختلفة . ثم تضاف الكمية المعلومة من المعيار الداخلى الى العينة المراد تحليلها ويحسب تركيز المكون فى المخلوط بعد تعيين النسبة بين مساحتى ذروتى المكون المطلوب والمعيار على منحنى التدريج .

طريقة التدريج المطلق تطبق أثناء تحليل المخاليط الغازية . ففى هذه الحالة تضاف الى العمود كميات معينة من المكون (q_i) على دفعات ثم تقاس مساحات الذروة (S_i) ويرسم منحنى التدريج $S_i = f(q_i)$. وبعد ذلك تضاف كمية معلومة من المخلوط الى العمود وتحسب نسبة المكون فى المخلوط بالاستعانة بمنحنى التدريج . ونادرا ما تستخدم هذه الطريقة نظرا

للاخطاء المرتكبة أثناء اضافة دفعات من المواد بواسطة محقنة ميكروئية (تكون الاخطاء كبيرة بوجه خاص أثناء اضافة دفعات من السوائل) والى ضرورة تأمين نظام ثابت لعمل المخطط الكروماتوغرافى أثناء التدريج والتحليل . ولا تحتاج طريقتا المعبار الداخلى والتسوية الى معرفة كمية العينة المضافة الى العمود .

الكروماتوغرافيا الشعرية . اكتشف هذه الطريقة العالم غوليه عام ١٩٥٧ وازدادت بفضلها التطبيقات التحليلية الممكنة للكروماتوغرافيا وبخاصة أثناء دراسة التركيب الخاص للأجزاء البترولية . والأعمدة المستخدمة فى هذه الطريقة عبارة عن أنابيب شعرية من الزجاج أو المعدن تلتف على شكل حلزون ويبلغ قطرها الداخلى حوالى ٠,٢٥ ملم ويصل طولها الى عدة عشرات من الامتار وتكون مملوءة بطور ساكن هو المذيب . والأعمدة الشعرية أكثر فعالية ، بفضل طولها الكبير ، من الأعمدة العادية المملوءة بحامل صلب يقع عليه المذيب والتى لا يتجاوز طولها عدة أمتار . وتبلغ فعالية الأعمدة الشعرية ٣٠٠٠ ــ ٥٠٠٠ لوحا نظريا لكل متر واحد أى أنها تبلغ ٦١٠ لوحا نظريا عندما يساوى طول العمود ٢٠٠ م . وتستخدم هذه الأعمدة بنجاح فى تجزئة المركبات ذات التطايرية القريبة جدا ما بينها ، وكذلك أثناء تحليل النظائر والايسومرات

لقد كان التحليل بوجه عام وحتى تحليل الهيدروكربونات C_4 الايسومرية يلاقى صعوبات معينة عند استخدام أعمدة الحشو . بيد أن الأعمدة الشعرية الحاوية على طور ساكن لا قطبى تسمح بتحليل جميع ايسومرات الهكسان والهبتان والأوكتان . ولقد ساعد استخدام الأعمدة الشعرية على اجراء تعيين كامل لمكونات أجزاء البترول البنزينية التى تتقطر حتى الدرجة ١٧٥°م . فألكيلات البنزول الموجودة فى هذه الأجزاء يمكن تحليلها بعد فصلها مسبقا بواسطة الكروماتوغرافيا الامتزازية السائلة أو الاستخلاص ، أو تحليلها وهى موجودة فى الجزء الأصلى مباشرة ، أى دون فصلها مسبقا ، وذلك فى أعمدة تحوى أطوارا ساكنة ذات انتقائية عالية . وهكذا نرى أن دليل احتجاز البنزول على بولى اثيلين جليكول فى الدرجة ١٠٠°م يساوى ٩٨٨ ، أى أن

ذروة البنزول على المخطط الكروماتوغرافى تظهر بين النونان والديكان . وفى حالة استخدام طور أكثر انتقائية ، وهو N ، N' ــ بيس (٢ـسيانواثيل) الفورماميد ، يصبح دليل احتجاز البنزول فى الدرجة ١٨٠°م مساويا ١٨٠٠ ، أى أن البنزول يحتجز كالأوكتاديكان .

تحتل أعمدة الحشو الميكروئية التى يتراوح قطرها الداخلى من ٠,٨ الى ١ ملم مكانا وسطا بين أعمدة الحشو العادية والأعمدة الشعرية . وتكون فعاليتها أعلى منها عند الأعمدة الشعرية نظرا لقلة الفراغات فيها . وهى أشد فعالية من أعمدة الحشو العادية التى يبلغ قطرها عدة مليمترات نظرا للدور الضعيف الذى يلعبه الانتشار العرضى والأثر الجدارى المؤديان الى تشويه الخطوط الكروماتوغرافية .

يمكن بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية السائلة ذات أعمدة الحشو تحليل مجموعة من الهيدروكربونات العالية الغليان وبخاصة الألكانات العادية والأرينات التى سبق فصلها بطرائق أخرى . وهنا يجب أن تختار درجة حرارة التحليل بحيث يكون عندها ضغط بخار مكونات المخلوط التى تخرج فى النهاية من العمود مساويا ١٣٣ باسكال تقريبا وتتحدد النهاية العليا لدرجة حرارة عمل الأعمدة بتطايرية الطور الساكن والثبات الحرارى للمواد المراد تحليلها . كما أن استخدام حوامل صلبة مشبعة بكمية قليلة جدا من المذيب (أقل من ١٪) يساعد على خفض كل من زمن احتجاز المكونات ودرجة حرارة التحليل . وتحصل النتيجة نفسها أثناء اجراء الكروماتوغرافيا الغازية مع برمجة لدرجة الحرارة والضغط . ولقد مكنت هذه الطرائق من استخدام أطوار ساكنة عالية الغليان ، مثل زيت التزليق السليكونى والراتنج البولى فنيلى ، ليس فقط فى تحليل مشتقات النفثالين وثنائى الفنيل وانما فى تحليل الهيدروكربونات العطرية والمتعددة الحلقات ابتداء من الانتراسين وحتى البنزبريلين ، وكذلك تحليل مخلوط من الألكانات العادية حتى C_{88} أيضا .

تطبق الكروماتوغرافيا الغازية السائلة على نطاق أوسع بالمقارنة مع الكروماتوغافيا الامتزازية الغازية . ويعزى ذلك الى سهولة اختيار السوائل الساكنة المختلفة فى انتقائيتها الأمر الذى يسمح بتحليل مختلف المخاليط .

وعلاوة على ذلك ، فان ايسوثرمات (منحنيات تساوى درجة الحرارة) الذوبانية خطية عمليا بفضل التجانس الكبير للسوائل ، ولهذا تكون ذروات المركبات المراد تحليلها متماثلة (متناظرة) بوجه عام . ومن ناحية أخرى ، فان مجال انتقاء المازات اللازمة فى الكروماتوغرافيا الامتزازية محدود كما أن المازات نفسها ليست متجانسة الأمر الذى يؤدى الى انحراف ايسوثرمات الامتزاز (أى تصبح لا خطية) وتشويه الذروات وبالتالى تردو عملية التجزئة .

ولكن الكروماتوغرافيا الغازية السائلة ليست هى الأخرى خالية من العيوب . فتطايرية وعدم ثبات الأطوار الساكنة تعيق تحليل الشوائب الميكروئية وكذلك المركبات ذات الجزيئات الضخمة فى درجات الحرارة العالية ، كما أن الذوبانية الضعيفة للغازات فى السوائل وزمن الاحتجاز القصير جدا يعرقلان تحليل المركبات المنخفضة الغليان بطريقة الكروماتوغرافيا السائلة الغازية .

الكروماتوغرافيا الامتزازية الغازية. وهى تتميز بثبات حرارى أكبر للأطوار الساكنة ، أى المازات . ويمكن تطبيقها بنجاح سواء فى درجات الحرارة العالية بهدف تحليل المركبات المرتفعة الغليان أو فى درجات حرارة منخفضة بهدف تحليل الغازات الطبيعية والبترولية . ولتحليل جزيئات الغازات الضعيفة الامتزاز والهيدروكربونات السهلة الغليان تستخدم مازات ذات سطح نوعى كبير كالزيوليتات وأنواع السليكاجل ذات المسامات الدقيقة . وكلما ازداد حجم الجزيئات المراد تحليلها وجب استخدام مازات ذات مسامات أكبر وذات سطح أقل . ولقد أدى انتاج المازات المتجانسة وبخاصة الزيوليتات والبوليمرات المسامية المكونة أساسا من البوليمرات المشتركة للاستيرين واثيل الاستيرين وثنائى فينيل البنزول ، الى جعل الذروات أكثر تماثلا (تناظرا) والى اتساع مجال تطبيق الكروماتوغرافيا الامتزازية الغازية .

يعتبر السناج المغرفت (graphitired) من أهم المازات فى الكروماتوغرافيا الامتزازية الغازية . فالامتزاز عليه يتم على حساب قوى تشتت خاصة ، كما أن عدد أماكن تلامس حلقات الجزىء مع السطح المستوى لدقائق السناج يلعب دورا ملموسا أثناء تجزئة المخاليط . فمثلا ، يتغير زمن احتجاز

الهيدروكربونات C_6 بانخفاض سطح التلامس حسب السلسلة التالية : الهكسان > البنزول > السيكلوهكسان . هذا ويستخدم السناج المغرفت فى تحليل الايسومرات والنظائر أيضا .

الكروماتوغرافيا الامتزازية السائلة . تستخدم من أجل التجزئة الجماعية للهيدروكربونات الى أجزاء أرينية وألكانية — سيكلوألكانية ، وكذلك من أجل تجزئة الأرينات حسب درجة حلقيتها . وتملأ فيها الأعمدة الكروماتوغرافية بالسليكاجل أو بماز ثنائى من أكسيد الألومنيوم والسليكاجل وتستخدم الألكانات العادية $C_5 - C_9$ كمجات (desorbent) أثناء تحليل الأجزاء الكيروسينية والزيتية وذلك بهدف جرف الهيدروكربونات المشبعة ، كما يستعمل كل من البنزول والأسيتون والكلوروفورم ومخلوط من الكحول والبنزول لمج المكونات العطرية والمكونات ذات الذرات غير المتجانسة . ويساعد تطبيق الازدياد المتدرج أو المستمر لقطبية الطور الساكن على خفض زمن احتجاز المواد . وتسمى هذه الطريقة بالاظهار أو الجرف المتدرج .

تؤخذ العينة وتجزأ الى أجزاء كروماتوغرافية ثم يعين مردود كل جزء بعد فصل المذيبات بالتقطير ويعين كل من معامل الانكسار n_D^{20} والتشتت ويرسم المخطط الكروماتوغرافى بوضع قيم n_D^{20} على المحور الأفقى وقيم مردود الأجزاء على المحور الشاقولى . ويساعد هذا المخطط على تجميع الأجزاء المتجاورة . وتنسب الأجزاء التى تقع قبل الارتفاع الحاد للمنحنى n_D^{20} الى المركبات الألكانية — السيكلوألكانية . أما الحد الفاصل بين الألكانات الحلقية والأرينات ، فيمكن تعيينه بازدياد التشتت وبالازدياد الحاد لحجوم المذيب المستهلك فى عملية الأجزاء الميكروئية .

وباجراء الكروماتوغرافيا الامتزازية السائلة على الألكانات والسيكلو ألكانات (بالنسبة الى الأجزاء التى يبدأ غليانها حوالى الدرجة ٢٥٠°م) يمكن تركيز وتجميع الهيدروكربونات حسب الفصائل التالية : ١) ألكانات عادية أو ضعيفة التفرع تتجمد فوق الدرجة ٢٠°م ، ٢) ألكانات متفرعة ذات بناء متماثل (n_D^{20} 1,45 — 1,47) ، ٣) ألكانات أحادية الحلقة (n_D^{20} 1,47 — 1,48) ، ٤) ألكانات ثنائية الحلقات (n_D^{20} 1,48 — 1,49) ،

٥) ألكانات ثلاثية الحلقات ومتعددة الحلقات (حتى الازدياد الحاد لحجم المذيب أثناء المج) . ويمكن تقسيم الأرينات هى الاخرى الى أرينات خفيفة ، وهى أحادية الحلقة بشكل عام ($n_D^{20} < 1{,}53$) ، ومتوسطة وهى ثنائية الحلقات (n_D^{20} 1,53 — 1 55) ، وثقيلة وهى ثلاثية الحلقات ، ومتعددة الحلقات ($n_D^{20} > 1{,}55$) . وبعد الأرينات الثقيلة يلاحظ أحيانا انخفاض فى معامل الانكسار ثم تنفصل المواد الراتنجية .

يمكن تحديد منطقة الأرينات فى العمود الكروماتوغرافى بالتعريض لأشعة ما فوق البنفسجى (وعلى هذا الأساس تقوم طريقة ما بعد أو فوق الكروماتوغرافيا — ultra—chromatography) . وعندئذ تضىء أرينات الأجزاء الكيروسينة — الجازولينية وتعطى ضوءا أزرق ساطعا . هذا وتحسب النسبة الحجمية للأرينات فى المزيج من النسبة بين طول المنطقة الوضاءة والطول الكلى للمناطق الهيدروكربونية . أما أرينات الاجزاء البنزينية ، فلا تعطى تفلورا (fluorescence) فى الضوء ما بعد البنفسجى ، ولكن الكروماتوغرافيا المذكورة أعلاه يمكن استخدامها فى هذه الحالة بعد اضافة كواشف مفلورة الى الجزء قيد الدراسة .

تستخدم طريقة فوق الكروماتوغرافيا مع الكواشف المفلورة المختلطة من أجل تعيين التركيب الكيميائى الجماعى للأجزاء التى لا تحتوى على الأرينات فحسب ، وانما على الألكانات أيضا . عندئذ تتوضع الألكانات بين مناطق الأرينات والألكانات والألكانات الحلقية ، وتتلون الحدود الفاصلة بين هذه المناطق بألوان مختلفة .

الكروماتوغرافيا السائلة . تطبق هذه الطريقة على نطاق محدود أثناء دراسة التركيب الكيميائى لأنواع البترول . وهى تتم اما فى أعمدة تحوى حاملا مشبعا بالمذيب أو على الورق . وهكذا يمكن بطريقة الكروماتوغرافيا السائلة التوزعية تجميع الألكانات من مخاليطها مع الألكانات أحادية وثنائية الحلقات للأجزاء البنزينية وذلك باستخدام الأثيلين أو الاثير الميثيلى لجليكول الاثيلين المحمول على السليكاجل كطور ساكن ، أما الطور المتحرك هنا ، فهو

المركبات الأليفاتية فوق القلورية التى تتمتع بقدرة اذابة عالية بالنسبة الى الألكانات .

ويلاحظ فى الاونة الأخيرة انتعاش طريقة الكروماتوغرافيا السائلة بفضل ايجاد أجهزة متطورة مزودة بمكاشف حساسة ويتم التسجيل فيها اوتوماتيكيا . ولزيادة سرعة التحليل ورفع فعالية التجزئة تجرى الكروماتوغرافيا السائلة تحت ضغط يصل الى ٣٠ ميجاباسكال . ومن الأفضل استخدام هذه الطريقة لدراسة المركبات البوليمرية فى البترول .

الكروماتوغرافيا على الورق . اكتشفت هذه الطريقة عام ١٩٤١ من قبل مارتين وسيندج وتعتبر من أنواع الكروماتوغرافيا السائلة التوزعية. وتستخدم فيها عوضا عن العمود ورقة ترشيح مسامية ، كما يقوم الماء المحمول على ألياف السليولوز بدور الطور الساكن . والطور المتحرك هنا هو المذيبات العضوية . تستخدم الكروماتوغرافيا على الورق أثناء تحليل المواد الراتنجية والأسفلتينات . تغمس الورقة فى محلول الكحول والبنزول للعينة وتترك مدة ١٢ — ١٤ ساعة حيث يتكون عليها مخطط كروماتوغرافى بينما يتطاير المذيب أثناء ذلك . ولدى تعريض الورقة لأشعة ما فوق البنفسجى تعطى منطقة الراتنجات ضوءا أصفر ساطعا وتضاء منطقة الأسفلتينات بلون بنى عاتم .

يمكن استخدام الكروماتوغرافيا فى **الطبقات الرقيقة** عوضا عن الكروماتوغرافيا على الورق . وهنا ينشر الماز (السليكاجل) على صفيحة زجاجية بحيث يشكل طبقة رقيقة يبلغ ثخنها حوالى ١ ملم وتضاف مادة رابطة خاملة لتثبيت الطبقة . توضع العينة المراد تحليلها على طرف الصفيحة ثم تغمس فى المذيب الذى ينتقل تدريجيا الى طبقة الماز . عندئذ تتكون مناطق من مكونات العينة ، علما بأن المكونات الأقل قطبية هى التى تنتقل بسرعة أكبر ، كما هو الحال فى العمود الكروماتوغرافى أيضا .

والكروماتوغرافيا بالجل أحد انواع الكروماتوغرافيا السائلة حيث يتم توزع المكونات فيها حسب أبعاد وحجوم جزيئاتها . ففى جميع طرائق التجزئة الكروماتوغرافية تجرف المواد ، وبخاصة المنتمية الى سلسلة متشاكلة واحدة ، حسب تزايد كتلها الجزيئية . ويحدث العكس فى الكروماتوغرافيا بالجل :

اذ تصل الجزيئات الصغيرة الى شبكة الجل وتبقى محتجزة فيها بينما لا تستطيع الجزيئات الكبيرة النفوذ الى هذه الشبكة ، ولذا تجرف من العمود أولا .

ولتجزئة مكونات البترول ذات الجزيئات الضخمة يستخدم نوعان من الجل : البوليمرات المسامية والسفاديكسات المؤلكلة وهى بوليمرات من نوع بولى السكروز أو الديكسترانات تنتفخ ، بفضل الألكلة ، فى المذيبات العضوية وتصبح عندئذ صالحة لتحليل الهيدروكربونات . ولقد تسنى ، باستخدام جلات من بولى الاستيرين ، اجراء تجزئة للأسفلتينات حسب الكتل الجزيئية .

هذا ولا تستخدم الكروماتوغرافيا لتعيين وتحليل المخاليط فحسب ، بل وتستخدم لفصل المكونات أيضا .

تسمح **الكروماتوغرافيا التحضيرية** بتجزئة جميع المخاليط مهما كان نوعها بما فى ذلك الأزيوتروبات والايسومرات . ويعود ذلك الى القدرة العالية للأعمدة فيها على التجزئة والى استخدام أطوار ساكنة انتقائية . ولفصل المواد بهدف تعيين هويتها فيما بعد بطرائق أخرى يمكن أن يزود الكروماتوغراف العادى بوحدة تحضيرية تتألف من أعمدة يبلغ قطرها ٢٠ ملم وتصل انتاجيتها الى عدة عشرات من الجرامات فى اليوم . ولفصل المركبات بهدف دراسة خواصها أو استعمالها فى التخليقات المخبرية تستخدم كروماتوغرافات تحضيرية خاصة ذات أعمدة قطرها ١٠٠ — ٢٠٠ ملم وتبلغ انتاجيتها كجم واحد وأكثر فى اليوم . وللحصول على مواد التخليق الصناعى تستخدم الكروماتوغرافيا الانتاجية وهى أعمدة قطرها ١ — ٣ متر وتصل انتاجيتها الى ١٠٠٠ طن فى العام .

والعيب الرئيسى للكروماتوغرافيا التحضيرية هو انتاجيتها المنخفضة نسبيا ، كما أن ازدياد قطر الأعمدة يؤدى الى خفض فعالية التجزئة بسبب الأثر الجدارى : اذ تكون كثافة الطور الساكن عند جدران العمود المملوء أقل دوما منها فى منتصفه . ولهذا فان نسبة الفراغات وسرعة التيار عند الجدران أكبر منها فى المنتصف الأمر الذى ينجم عنه تشوه الخطوط الكروماتوغرافية .

ولرفع الانتاجية يمكن الاستعاضة عن العملية الدورية العادية ، التى

يشترك فيها فى كل لحظة من لحظات التجزئة قسم من الماز فقط ، بعملية مستمرة يتحرك فيها الماز والطور المتحرك باتجاهين متعاكسين . وأفضل الحالات هى عندما تكون طبقة الماز ثابتة بالنسبة لجدران العمود الحلقى الدوار ويدخل الغاز الحامل الى العمود من نقاط مختلفة .

يمكن رفع الانتاجية بتطبيق طريقة جديدة **تدعى التقطير الكروماتوغرافى** الذى اقترحه جوخوفيتسكى ومساعدوه . وتجمع هذه الطريقة بين الكروماتوغرافيا وتكرير التقطير وذلك عندما تستخدم الكروماتوغرافيا مكونات المخلوط المراد تجزئته كطور متحرك . وهنا يدفع المخلوط المراد تجزئته داخل انبوبة تحوى مادة حشو خاملة (كريات زجاجية أو معدنية) ويمرر الغاز الحامل . عندئذ يحدث التبخر فى القسم الخلفى من السائل بينما تتم عملية التكاثف بالتبريد فى القسم الأمامى منه .

تستخدم هذه الطريقة لأغراض تحليلية وتحضيرية وللحصول على منحنيات درجات الحرارة الحقيقية لغليان الأجزاء البترولية . وفى هذا المجال يفضل التقطير الكروماتوغرافى على تكرير التقطير نظرا لكون التجزئة أكثر دقة فيه وتصل الى حد تجزئة المكونات تجزئة كاملة كما أنه يستهلك كميات أقل من العينة (حوالى ٠,١ ملل) اللازمة للتحليل .

٥ — ٨ . طريقة تحليل البترول باستخدام طيف الكتلة

تم استخدام التحليل الطيفى الكتلى لأول مرة عام ١٩٤٠ وذلك من أجل تحليل الأجزاء البترولية الخفيفة الغليان . ولقد كان من المتعذر تعيين هوية مكونات المخاليط الكبيرة الجزيئات بهذه الطريقة نظرا لتشابه أطياف الكتلة للهيدروكربونات وبخاصة الايسومرات . ولكن تصميم أجهزة من نوع الكروماس (chromass) فتح مجالات أوسع للتحليل الطيفى الكتلى أثناء جمع هذه الطريقة مع التجزئة الكروماتوغرافية التحضيرية .

ويتلخص مبدأ التحليل الطيفى الكتلى فى حدوث تأين تحللى لجزيئات المركبات العضوية تحت تأثير صدمة الكترونية مما يؤدى الى تشكل مجموعة من القطع (الشظايا) الخاصة بالجزيئات الأصلية . وتجرى العملية تحت التفريغ الشديد حيث يحول ذلك دون تصادم الجزيئات الذى قد ينعكس

على أطياف الكتلة . ويتم تأين الجزيئات ، أى انفصال الالكترونات التكافؤية وتشكل ايون جزيئى ، أثناء اصطدامها مع الالكترونات التى تملك قدرة أعلى بقليل من عتبة التأين (١٠ — ١٢ الكترون فلط) . ويؤدى ازدياد طاقة الالكترونات الى قطع الروابط الكيميائية فى الجزيئات وتشكل ايونات وقطع (شظايا) محايدة .

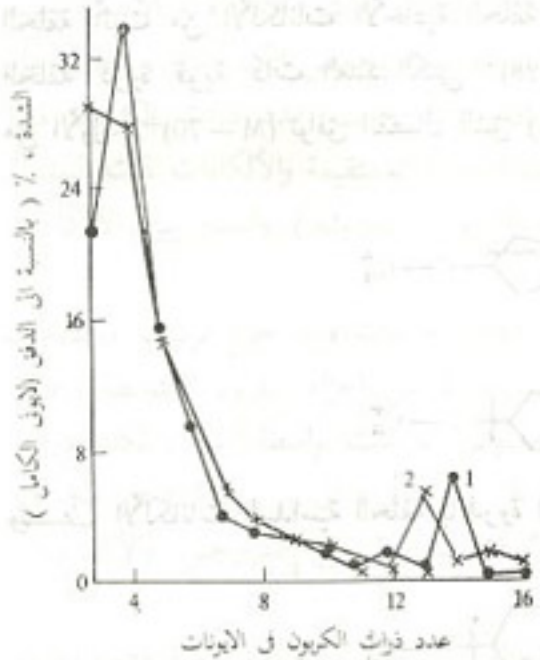
يتفكك الايون الجزيئى من خلال حالة المعقد الفعال الذى يجرى تفككه غالبا باتجاه تشكيل منتجات ثابتة . ويتم تأين الجزيئات بسرعة (خلال 10^{-15} ثانية) بينما يكون التفكك عملية طويلة نسبيا وتستمر 10^{-6} — 10^{-10} ثانية . وخلال هذه الفترة من الزمن تتوزع الطاقة الفائضة التى يحصل عليها الجزىء المتأين من الالكترون (أعلى من جهد التأين) على الحالات الدورانية والاهتزازية والالكترونية . فاذا وجدت فى الجزىء جملة تساعد على نقل الاثارة كجملة الروابط الاقترانية مثلا ، استطاعت الطاقة الفائضة أن تتوزع بشكل متساو فى الجزىء كله ، وتصبح درجة تفكك مثل هذه المركبات صغيرة نسبيا . وفى حالة عدم وجود جملة كهذه ، فان الطاقة الفائضة لن تستطيع التوزع فى الايون الجزيئى كله . عندئذ تؤثر على احدى الروابط الضعيفة فى منطقة الذرة ذات الشحنة الموجبة المتمركزة طاقة تكفى لقطعها أى أن التحليل يصبح أمرا واقعا .

يتعين ثبات الجزيئات تجاه الصدمة الالكترونية بالكمية النسبية للايونات الجزيئية غير المتفككة W_M :

$$W_M = \frac{I_{mol}}{I_{mol} + \sum I_{frag}} \qquad (5.14)$$

حيث I_{mol} و I_{frag} كميتا الايونات الجزيئية والمتقطعة .

يمكن التعبير عن تأثير الخصائص البنيوية لجزيئات المركبات المراد دراستها على اتجاه تفكك الايون الجزيئى بمنحنيات توزع حدة ذروات الايونات حسب عدد الذرات الكربونية . ويعرض على الشكل (٥ — ٤) منحنيا التوزع للهكساديكان (1) و ٢ — ميثيل خماسى الديكان (2) . وتلاحظ على منحنى الهكساديكان نهاية عظمى توافق الايونات $C_4H_9^+$



الشكل ٥ — ٤ . منحنيات توزع شدات قمم الايونات حسب عدد ذرات الكربون فى أطياف الكتلة للهكساديكان (1) و ٢ — ميثيل البنتاديكان (2) .

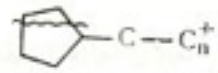
تتضاءل بعدها حدة الذروات حتى الوصول الى الايون الجزيئى . ويدل ظهور أية نهاية عظمى فى هذا المنحنى على وجود بديل فى الجزىء . وهكذا نرى فى حالة وجود مجموعة ميثيلية فى الوضع 2 أنه تظهر على منحنى التوزع نهاية عظمى توافق الايونات $(M - C_3H_8)^+$. وبوجه خاص تظهر أثناء تفكك ٢ — ميثيل خماسى الديكان نهاية عظمى توافق الايونات $(C_{13}H_{27})^+$ الأمر الذى يعود الى انخفاض طاقة قطع الرابطة الموافقة C — C :

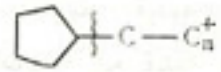
$$CH_3(CH_2)_{12}\text{—}CHCH_3 \quad (CH_3) \qquad m/e = 183$$
$$\leftarrow \quad C_{13}H_{27}^+$$

ان الايونات الجزيئية للألكانات غير ثابتة ، كما أن الألكانات ذات السلسلة المتفرعة أقل ثباتا من الألكانات العادية . فمثلا تساوى قيمة W_M لرباعى الديكان و ٢ — ميثيل ثلاثى الديكان بالترتيب ١,٣٤٪ و ٠,٣٨٪ .

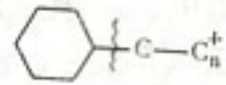
والألكانات الحلقية أكثر ثباتا تجاه الصدمة الالكترونية من الألكانات حيث أن الحلقات السداسية اثبت من الحلقات الخماسية والألكانات الثنائية

الحلقة أثبت من الألكانات الأحادية الحلقة . وتعطى الألكانات الخماسية الحلقة ذروة قوية ذات العدد الكتلى $^{+}(M-28)$ وذروة أخرى أضعف من الأولى $^{+}(M-70)$ توافق انفصال الشق (الجذر) ونزوح الهيدروجين :

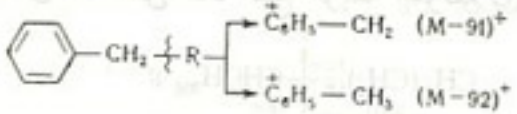




وتتصف الألكانات السداسية الحلقة بالذروة التالية $^{+}(M-84)$:



تتأين الهيدروكربونات العطرية (الأروماتية) بسهولة نظرا لأن جهود تأينها ضعيفة ولكن تفكك الايونات الجزيئية يكون ضعيفا نسبيا فهو يساوى فى حالة البنزول ٣٣٪ ومن أجل الكريزن ٤٨٪ . ويكون الاتجاه الأكثر احتمالا لتفكك ألكيلات البنزول فى الرابطة — β وقد يرافقه نزوح الهيدروجين أيضا :



اذن يمكن التعرف على المركبات من الذروات المميزة لأطياف الكتلة . ويعتمد أثناء تعيين التركيب الجماعى على مجموع ارتفاعات الذروات الموافقة للايونات والتى تتصف بها مجموعة المركبات المعنية . وفى تحليل الأجزاء البنزينية يساعد قياس أطياف الكتلة على تعيين نسبة الألكانات والألكانات الحلقية والألكنات والديينات والألكنات الحلقية وألكيلات البنزول والكنيلات البنزول . وتعطى الألكنات والألكانات الحلقية ذروات مميزة واحدة ، لذا فان

تجزئتها تستدعى الحصول على أطياف الكتلة لعينتين هما العينة الأصلية وعينة أخرى تؤخذ بعد فصل الألكنات بالمعالجة بحمض الكبريتيك . وعلاوة على ذلك فانه يمكن تعيين توزع الجزيئات حسب عدد ذرات الكربون فيها وكذلك النسبة بين الألكانات ذات السلسلة المستقيمة والألكانات ذات السلسلة المتفرعة (حسب اختلاف شدة الذروات الجزيئية) والنسبة بين الألكانات السداسية والخماسية الحلقات .

تعطى طريقة القياس بطيف الكتلة معلومات قيمة حول تركيب مجموعات مستقلة من المركبات التى فصلت مسبقا من أجزاء البترول المتوسطة والعالية الجزيئات . ونذكر على وجه الخصوص أنه تمت بواسطة أطياف الكتلة دراسة توزع الأرينات حسب أنواعها من C_nH_{2n-6} الى C_nH_{2n-24} فى مختلف أنواع البترول وكذلك توزع المركبات الحاوية على النتروجين والأكسيجين وتعيين نسبة الايسوبرنويدات .

وأخيرا ، فان دراسة أطياف الكتلة أثناء تحليل الأجزاء البترولية قضية معقدة جدا وتتم بواسطة الحاسبات الالكترونية .

٥ — ٩ . طريقة قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء

تستخدم طريقة قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية وبخاصة الاشعة تحت الحمراء على نطاق واسع فى تحليل أنواع البترول .

يعزى امتصاص الطاقة فى المجال فوق البنفسجى الى تغيرات الحالة الطاقية للالكترونات الخارجية . ففى المركبات العضوية يكون مثل هذا الامتصا ص مرتبطا بانتقال الالكترونات σ و π التكافؤية من المدارات الرابطة الى المدارات الرخوة الموافقة وانتقال الكترونات الأزواج الفردية للذرات غير المتجانسة (الالكترونات — n) من النوع $n \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \sigma^*$.

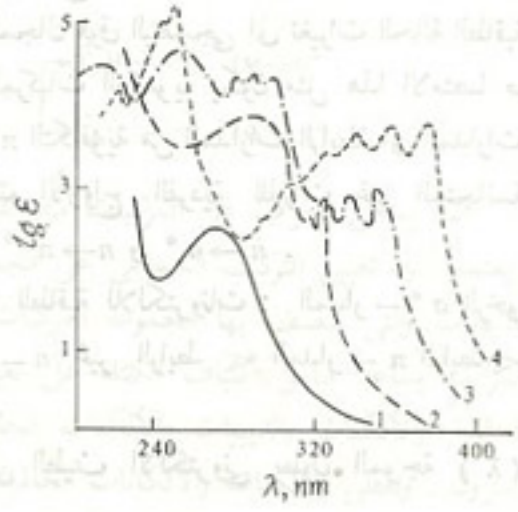
وفيما يلى ترتيب المستويات الطاقية للالكترونات : المدار — σ^* الرخو > المدار π^* الرخو > المدار — n غير الرابط > المدار — π الرابط > المدار σ الرابط .

تتميز خطوط الامتصاص فى الطيف الالكترونى بطول الموجة (λ)

وبشدة الامتصاص . وتتعين شدة خطوط الامتصاص باحتمال الانتقال الالكترونى وتقاس عادة بالمعامل الجزيئى للامتصاص فى النهاية العظمى للخط (ε_{max} أو $\lg \varepsilon_{max}$) .

والانتقالات الممكنة فى جزيئات الهيدروكربونات المشبعة هى فقط الانتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$ التى تتطلب أعلى طاقة ممكنة . وتقع الخطوط الموافقة لهذه الانتقالات فى المجال فوق البنفسجى البعيد ، لذا يحتاج كشفها الى أجهزة معقدة ، كما أن خطوط امتصاص الألكنات والألكينات ذات الروابط الثنائية المعزولة تقع قبل المجال ٢٠٠ نانومتر وتعزى الى الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$. ولتعيين مكونات الأجزاء البترولية يستعان بأطياف الامتصاص الالكترونية الواقعة فى المجال فوق البنفسجى الأوسط ($\lambda = 200 - 400$nm).

يسبب اقتران الروابط الثنائية انزياح خطوط الامتصاص فى اتجاه الموجات الطويلة كما تزداد شدة هذه الخطوط فى الوقت نفسه . فالأرينات تمتص فى المجال فوق البنفسجى الأوسط أيضا . اذن يمكن استخدام طريقة قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية لتحليل الهيدروكربونات البوليينية والعطرية ، أما الهيدروكربونات الأخرى ، فتكون « شفافة » فى المجال فوق البنفسجى الأوسط. وعند تحليل منتجات المعالجة الحرارية للأجزاء البترولية التى يحتمل وجود البوليينات فيها لابد من عزل البوليينات مسبقا عن الهيدروكربونات العطرية .



الشكل ٥ – ٥ . تمثيل منحنيات امتصاص الأنواع الرئيسية من الأرينات فى المجال فوق البنفسجى: 1 – أحادية الحلقة ، 2 – ثنائية الحلقة ، 3 – متعددة الحلقات ومتكاثفة بشكل غير خطى ، 4 – متعددة الحلقات ومتكاثفة خطيا.

يلاحظ على الشكل ٥ – ٥ أن الأطياف فوق البنفسجية للأرينات تختلف اختلافا ملموسا فيما بينها وذلك تبعا لعدد الحلقات والطابع الخطى (مثل الانتراسين) أو اللاخطى (مثل الفنانترين) لتكاثفها . فالنهاية العظمى لامتصاص الأرينات الأحادية الحلقة تقع فى المجال ٢٥٥ – ٢٧٥ نانومتر بينما تتصف الأرينات الثنائية الحلقة بخط أشد ذى نهاية عظمى تقع فى المجال ٢٧٥ – ٢٩٠ نانومتر وذروتين متجاورتين فى المجال ٣١٠ – ٣٣٠ نانومتر .

تطبق طريقة التحليل الطيفى فوق البنفسجى ، نظرا لحساسيتها العالية ، لتعيين آثار الأرينات فى المواد اللاعطرية .

ان وجود مركبات ذات ذرات غير متجانسة فى الجزء البترولى يساعد على زيادة الامتصاص فى الطيف فوق البنفسجى وقد يؤدى الى ارتكاب أخطاء أثناء التحليل . هذا وتطبق الطريقة المذكورة أثناء دراسة تركيب أنواع البترول على نطاق محدود نظرا لأن خطوط الطيف فيها عريضة جدا ومتداخلة فيما بينها .

وخلافا لما يحدث فى المجال فوق البنفسجى الأوسط ، فان جميع المركبات العضوية تمتص فى المجال تحت الأحمر . فهذا المجال للطيف الكهربائى المغنطيسى يتوقف على اهتزازات الذرات فى الجزيئات . وتتصف كل جملة بنيوية بمجموعة خاصة بها من خطوط الامتصاص يتعلق عددها ومكانها وشدتها الى حد ما بتركيب الجزء الآخر من الجزىء . ولتعيين التركيب الجماعى للمخاليط المعقدة تستخدم عادة خطوط مميزة وهى خطوط شديدة [عند $\in > 10$ مول/(ل. سم)] تحافظ عمليا على شدتها وشكلها العام بغض النظر عن بناء الجزء الآخر من الجزىء . هذا ويتغير مكان الخطوط المميزة تغيرا طفيفا لا يتجاوز نصف عرض الخط نفسه .

تستخدم الأطياف تحت الحمراء لتعيين نوع البترول . وكمقياس لتعيين نسبة الأرينات تؤخذ المساحة (S_1) للخط $\nu = 1610\ cm^{-1}$ الناجم عن اهتزازات الرابطة C—C فى الحلقة العطرية ، كما تؤخذ المساحة (S_2) للخط $\nu = 720\ cm^{-1}$ المعبر عن اهتزاز الروابط C—C فى السلاسل الطويلة كمقياس لتعيين نسبة الألكانات . أما النسبة $A = S_1/S_2$ ، فتؤخذ

كدليل لعطرية البترول . ولا تظهر البنى النفثينية بالأطياف تحت الحمراء . وتكون $A < 0,35$ عند أنواع البترول الميثانية و $0,5 \leqslant A \leqslant 0,3$ عند أنواع البترول الميثانية النفثينية و $1,2 < A < 0,6$ عند أنواع البترول النفثينية و $3,5 \leqslant A \leqslant 1,2$ لأنواع البترول النفثينية العطرية .

يمكن بواسطة الأطياف تحت الحمراء تعيين موضع البدائل فى الحلقة البنزينية وذلك اعتمادا على خطوط الامتصاص فى المجال ٨٠٠ — ٦٨٠ سم$^{-1}$ والناجمة عن الاهتزازات غير المستوية لذرات الهيدروجين غير المستبدلة فى الحلقة .

وفى حالة الألكنات يمكن تقدير نسبة الايسومر — سيس والايسومر — ترانس و α — الألكنات والبنى الفينيليدينية .

ونستطيع اعتمادا على الأطياف تحت الحمراء أن نعين تقريبيا نسبة المجموعة CH_3 (حسب شدة خط الامتصاص $\nu = 1375\ cm^{-1}$) وكذلك نسبة المجموعات CH_2 فى الألكانات . بيد أن دقة هذا التعيين ليست كبيرة نظرا لأنه تستخدم هنا القيم الوسطية لمعاملات الامتصاص العائدة لمواد مختلفة .

٥ — ١٠ . الطنين المغنطيسى النووى

تستخدم طريقة الطنين المغنطيسى النووى بشكل واسع فى دراسة بنية المركبات العضوية وذلك الى جانب طرائق التحليل الطيفى الضوئى . ويعتمد امتصاص طاقة الاشعاع الذى يستخدم فى هذه الطريقة على الخواص المغنطيسية للنوى .

وللحصول على أطياف الطنين المغنطيسى النووى ، توضع العينة فى مجال مغنطيسى قوى متجانس وتعرض هنا للاشعاع . وتتحقق شروط الامتصاص الطنينى للطاقة بتغيير تردد المولد الذى يثير مجالا مغنطيسيا عموديا على المجال الدائم للمغنطيس . ويتعلق التردد الطنينى بجهد المجال المغنطيسى الدائم وبالعزم المغنطيسى للنوى . والطريقة الأكثر انتشارا فى دراسة المركبات العضوية والبترول هى طريقة الطنين المغنطيسى البروتونى .

تتصف أطياف الطنين المغنطيسى البروتونى بقيم الانزياحات الكيميائية للبروتونات . ويعرف الانزياح الكيميائى بأنه المسافة بين الاشارات الطنينية لبروتونات كل من العينة المدروسة ومادة قياسية هى رباعى ميثيل سيلان . وتتوقف هذه المسافة على جهد المجال المغنطيسى ، ولذا يقاس الانزياح الكيميائى بوحدات نسبية هى أجزاء المليون من المجال أو التردد الطنينى . ويتعلق الانزياح الكيميائى ببنية الجزيئات . وبالتحديد ، بالكثافة الالكترونية حول البروتون وبالمجالات المغنطيسية الثانوية التى تنشأ من جراء حركة الكترونات الذرات المجاورة .

وكلما تطورت أجهزة الطنين المغنطيسى النووى وارتفع التردد العملى لمقاييس الأطياف حتى ١٠٠ — ٢٢٠ MHz ازدادت انتقائية تعيين وضع البروتونات فى البنى المختلفة . وتقدم طريقة الطنين المغنطيسى البروتونى معلومات حول توزع الهيدروجين المرتبط مع الحلقات العطرية والذرات غير المتجانسة وكذلك الهيدروجين الذى يدخل فى تركيب المجموعات الميثيلية والميثلينية والميثينية . وحظى بأهمية خاصة استخدام طريقة الطنين المغنطيسى النووى فى دراسة الاجزاء البترولية المرتفعة الغليان .

الباب السادس

ألكنات البترول

٦ – ١ . النسبة العامة للألكانات فى أنواع البترول والغازات المرافقة

ان الألكانات (الهيدروكربونات الميثانية) هى مواد غازية أو سائلة أو صلبة . فالألكانات الغازية تحوى فى سلسلتها من ذرة الى أربع ذرات من الكربون ($C_1 - C_4$) وتدخل فى تركيب الغازات الطبيعية والمرافقة (كالميثان والايثان والبروبان والبيوتان والايسوبيوتان) . أما الألكانات السائلة ، فتحوى من خمس ذرات الى خمس عشرة ذرة من الكربون ($C_5 - C_{15}$) . وابتداء من الهكساديكان (C_{16}) تكون الألكانات العادية صلبة ويمكنها فى درجة الحرارة العادية أن توجد فى حالة مذابة أو على شكل بلورات فى البترول والأجزاء العالية الغليان .

تبلغ النسبة العامة للألكانات فى البترول ٢٥ – ٣٠٪ (حجما) (بغض النظر عن الغازات المذابة) . واذا أخذنا بعين الاعتبار الهيدروكربونات الموجودة فى حالة مذابة ، ازدادت نسبة الألكانات حتى ٤٠ – ٥٠٪ ، وقد تصل فى بعض أنواع البترول الى ٥٠ – ٧٠٪ . ولكن هنالك أنواع من البترول لا تتعدى نسبة الألكانات فيها ١٠ – ١٥٪ . وأكثر أنواع البترول السوفييتى غنى بالألكانات هو البترول المستخرج من حقول اوزيكسوات ومانجيشلاك وغيرها .

تنخفض نسبة الألكانات فى أجزاء البترول كلما ازدادت الكتلة الجزيئية الوسطية لهذه الأجزاء . ففى الأجزاء الوسطى التى تتقطر بين الدرجتين ٢٠٠ و ٣٠٠ م ، لا تتجاوز نسبة الألكانات عادة ٥٥ – ٦١٪ . ولكن نسبة هذه الهيدروكربونات تنخفض الى ١٩ – ٥٪ وأكثر عند الأجزاء التى تتقطر بالقرب من الدرجة ٥٠٠°م . وتستثنى من هذه القاعدة أنواع البترول الغنية بالبارافين والمستخرجة فى شبه جزيرة مانجيشلاك . فهنا تزداد نسبة الألكانات

بارتفاع درجة حرارة فصل الأجزاء علما أن هذه النسبة تتضاءل تدريجيا فى الأجزاء الثقيلة .

تختلف نسبة الألكانات فى البترول تبعا للحقل المستخرج منه . فنرى مثلا فى الجزء العريض الذى يتقطر اعتبارا من بدء الغليان وحتى الدرجة ٣٠٠°م أن نسبة الألكانات فى بترول مانجيشلاك تبلغ ٨٨٪ ، وفى بترول سيبيريا ٥٢ – ٧١٪ ، وفى بترول تاتاريا ٥٥٪ ، وفى بترول باكو ٣٠ – ٤٠٪ . وتكون الألكانات فى الأجزاء العليا من البترول مواد صلبة كالبارافين والسيرزين جزئيا .

تتمثل ألكانات البترول بايسومرات ذات بناء عادى ومتفرع ، علما أن نسبة هذه الايسومرات تتوقف على نوع البترول . وهكذا نرى فى أنواع البترول ذات التحول العميق أن الألكانات تشكل غالبا ٥٠٪ وأكثر من نسبة جميع الايسومرات تليها الايسومرات الحاوية على مجموعة ميثيلية فى الموضع 2. ثم الايسومرات المستبدلة فى الموضع 3 . وتشكل الايسومرات المستبدلة فى الموضعين 2 و 3 الكتلة الرئيسية بين الايسومرات الأحادية الاستبدال بينما لا تشكل الايسومرات الأخرى سوى نسبة ضئيلة من النسبة الكلية لهذا الهيدروكربون. وتكون الايسومرات المستبدلة مرتين فى ذرة واحدة من الكربون قليلة الانتشار بحيث تغلب فى الهيدروكربون الايسومرات ذات البناء المتماثل (المتناظر) .

وتوجد نسبة قليلة من ايسومرات الألكانات تكون فيها السلسلة الجانبية أطول من الميثيل . وهناك شواذ عن هذه القاعدة . فالبترول المستخرج من حقول أناستاسييفسك فى اقليم كراسنادار وكذلك أنواع البترول المستخرجة من حقول نفتينى كامنى تحتوى على هيدروكربونات شديدة التفرع كما لا يحتوى بترول أناستاسييفسك عمليا على الهكسان والهبتان والأوكتان .

تحتوى أنواع البترول ذات الطبيعة النفثينية على ألكانات ذات بناء متماثل تصل نسبتها الى ٧٥٪ وأكثر . ونذكر هنا على وجه الخصوص أن الهيدروكربونات المتفرعة الحاوية على بديلين هى السائدة بين الهيدروكربونات المتفرعة الموجودة فى البنزين المحضر من بترول جيرنوفسك . ولا يحتوى هذا النوع من البترول على الألكانات الحلقية البسيطة (كالبنتان الحلقى والهكسان الحلقى) .

وفى البترول المستخرج من حقول نفتينى كامنى يلاحظ أن القسم البنزينى المحضر منه والمؤلف من ألكانات متفرعة ذات ذرة كربون ثالثية واحدة يحتوى على أكثر من نصف الألكانات جميعها تليها هيدروكربونات ذات بديلين ثم نسبة قليلة من هيدروكربونات ذات ثلاثة بدلاء .

تتوزع الألكانات المتفرعة توزعا غير متساو فى أجزاء البترول المختلفة . ففى بترول بونك — سيتى ، مثلا ، يتجمع حوالى ٥٠٪ منها فى الجزء $C_8 - C_{10}$ و٣٢,٢٪ فى الجزء $C_{11} - C_{17}$ ويبقى ١٠,٨٪ فقط للجزء $C_{18} - C_{25}$. أما نسبة الهيدروكربونات $C_{26} - C_{38}$ فى هذا النوع من البترول ، فلا تشكل سوى ٥,٩٪ من مجموع الألكانات المتفرعة .

تمت دراسة التركيب الهيدروكربونى للجزء ١٤٠ — ١٨٠°م من بترول بونك — سيتى بأحدث الطرق وأمكن فرز وتصنيف ٤٩ فردا من الألكانات والألكانات الحلقية (أى ما يعادل ٨٤٪ من مجموع الهيدروكربونات المحتملة أو ١٠٪ من كمية البترول) بما فى ذلك ستة أفراد من بين اثنى عشر فردا محتملا من ثنائى ميثيل أوكتانات : ٢،٤- ، ٢،٥- ، ٢،٦- ، ٣،٤- ، ٤،٤- ، ٤،٥-ثنائى ميثيل أوكتانات . أما الأفراد الستة الباقية وهى ٢،٢- ، ٢،٣- ، ٢،٧- ، ٣،٣- ، ٣،٥- ، ٣،٦-ثنائى ميثيل أوكتانات ، فتوجد على ما يبدو بكميات قليلة فى هذا النوع من البترول .

ووجد الهيدروكربونان ٢،٦-ثنائى ميثيل الأوكتان و ٢-ميثيل-٣-برو بيل الهكسان بنسبة عالية فى البترول (٠,٥٥٪ و ٠,٦٤٪) . أما نسبة كل من الهيدروكربونات الأخرى ، فلم تتجاوز أجزاء فى المئة . وينسب الهيدروكربون الأول الى القرائن المهدرجة للايسوبرنويدات اللاحلقية ، بينما ينشأ الهيدروكربون الثانى من تربين أحادى الحلقة هو السيلفسترن .

٦ — ٢ . الألكانات الغازية

الغازات الهيدروكربونية

تقسم الغازات الهيدروكربونية تبعا لمنشئها وطرائق استخراجها الى غازات طبيعية ومرافقة وغازات مكامن التكاثف الغازى . وتستخرج الغازات الطبيعية

ن مكامن الغازات فقط وتتألف أساسا من الميثان مع نسبة قليلة من الايثان والبروبان والبيوتانات والبنتانات ، كما تحتوى على النتروجين وكبريتيد الهيدروجين وثانى أكسيد النتروجين أيضا . وتنسب هذه الغازات الى فصيلة الغازات الجافة . وتتراوح نسبة الميثان فيها من ٩٣ الى ٩٩٪ وتحوى نسبة قليلة من الايثان والبروبان كما تصادف فيها ، بوجه عام ، آثار من هيدروكربونات ذات وزن جزيئى أكبر ، علما أن بعض أنواع هذه الغازات تتميز باحتوائها على نسبة مرتفعة من هذه الهيدروكربونات . وتوجد فى الغازات الطبيعية نسبة قليلة من ثانى أكسيد الكربون والنتروجين .

وتجدر الاشارة هنا الى تركيب الغاز المستخرج من حقول اورنبرغ . فتوضعات الغاز هنا ضخمة يصل ارتفاعها الى ٥١٤ م وتحتوى على حاشية من البترول . ويقع الحد الفاصل بين الغاز والبترول على عمق ١٧٥٠ مترا ، أما الحد الفاصل بين الماء والبترول ، فيقع على عمق ١٧٧٠ م . ويسحب من جميع الآبار هنا ، بالاضافة الى الغاز ، ناتج التكثيف condensate وكبريتيد الهيدروجين . وفيما يلى تركيب الغاز المستخرج من حقول أورنبرغ مقدرا بالنسب المئوية الحجمية :

CH_4	81,5	C_5H_{12}	0,4—2,8
C_2H_6	3,1—5,4	C_6H_{14} وما فوق	0—0,9
C_3H_8	1,03—2,1	N_2	2,4—7,4
$iso - C_4H_{10}$	0,15—0,7	CO_2	1,0—3,2
$n - C_4H_{10}$	0,32—2,1	H_2S	1,3—4,5

هذا وتختلف الى حدما نسبة بعض المكونات من مكان الى آخر فى هذا الحقل الكبير .

يعتبر مكمن اورنغوى فى شرق سيبيريا أغنى مكمن للغاز الطبيعى فى الاتحاد السوفييتى . ويتصف هذا الغاز بالتركيب التالى (مقدرا بالنسب المئوية الحجمية) : $N_2 = 0,90 - 1,09$ ، $CO_2 = 0,21 - 0,44$ ، $CH_4 = 85,31 - 97,88$ ، $C_2H_6 = 0,82 - 5,81$ ، $C_3H_8 = 0 - 5,3$ ، $\sum C_4 = 0,014 - 2,05$ ، $\sum C_5 = 0,02 - 0,18$. ولا يحتوى هذا الغاز عمليا على كبريتيد الهيدروجين. هذا ويجرى فى الوقت الحاضر مد خط أنابيب لهذا الغاز من شرق سيبيريا الى اوروبا الغربية .

تستخرج **الغازات المرافقة** مع البترول . فعند خروج البترول الى سطح الأرض ينفصل منه الغاز من جراء انخفاض الضغط . وتنسب الغازات المرافقة الى الغازات الدهنية وتعتبر مصدرا للحصول على البنزين الخفيف أو ما يسمى **بالبنزين الغازى** .

تكون **غازات مكامن التكاثف الغازى** فى طبقاتها تحت الأرض مشبعة بالهيدروكربونات البترولية السائلة . ولدى خروج هذا الغاز الى سطح الأرض يترسب الطور السائل على شكل ناتج تكثيف بسبب انخفاض الضغط وينفصل بسهولة عن الكتلة الأساسية .

يحتوى هذا النوع من الغازات على نسبة كبيرة من الميثان وهيدروكربونات عالية الجزيئات تدخل فى تركيب الاجزاء البنزينية والكيروسينية والديزلية للبترول . وأغلب مكامن الغاز المكتشفة والتى تستغل فى الفترة الأخيرة هى مكامن هذا النوع . ويحتوى الغاز المستخرج من هذه المكامن على ٢ — ٥٪ وأكثر من الهيدروكربونات السائلة .

وتبين لدى دراسة خمسين ناتج تكثيف من مكامن التكاثف الغازى فى آسيا الوسطى أنها تتألف أساسا من أجزاء بنزينية (١٠٠ — ٢٠٠°م) أو هيدروكربونات تركيبها $C_7 — C_{13}$ ، أما نسبة أخف جزء (حتى الدرجة ١٠٠°م) فى هذه النواتج ، فنادرا ما تتعدى ١٠٪ . وتتميز بعض نواتج التكثيف باحتوائها على نسبة عالية من قرائن البنزول (البنزين) (٢٠ — ٣٠٪ واكثر) وقرائن الهكسان الحلقى (حتى ٢٠ — ٢٥٪) بينما يحتوى البعض الآخر على نسبة منخفضة من هذه الهيدروكربونات ونسبة مرتفعة من قرائن البنتان الحلقى .

يتميز التركيب الهيدروكربونى لنواتج التكثيف بالمواصفات التالية : تكون الألكانات الحاوية على مجموعة ميثيلية واحدة مثل ٢ ، و ٣ — ، و ٤ — ميثيل ألكانات هى السائدة بين الألكانات ذات البناء المتفرع وأكثرها نسبة ٢ — ميثيل بنتان و ٢ — ميثيل هكسان و ٢ — ميثيل هبتان . وتغلب الايسومرات ٢ ، ٣ — و ٢ ، ٤ — ثنائية الميثيل بين المشتقات الثنائية الميثيل

وفى مصانع تكرير البترول تحضر من الغازات البترولية فى وحدات التجزئة الغازية الأجزاء الهيدروكربونية التالية (بدرجة نقاوة تبلغ ٩٠ — ٩٦٪ حجما) :

١) الجزء الاثيانى : ويستعمل كمادة أولية للتفكك الحرارى وكمبرد refrigerant فى وحدات نزع البارافين من الزيوت وفصل الزايلين وفى مجالات أخرى .

٢) الجزء البروبانى : ويستعمل كمادة أولية فى التفكك الحرارى وللحصول على الغاز المميع وكمبرد .

٣) الجزء الايسوبيوتانى : ويستعمل كمادة أولية فى وحدات الألكلة وانتاج الكاوتشوك الاصطناعى .

٤) الجزء n — البيوتانى : ويستعمل كمادة أولية فى التفكك الحرارى وانتاج الكاوتشوك الاصطناعى وكمكون فى غاز المنازل وفى مجالات أخرى .

٥) الجزء الايسوبنتانى : ويستعمل كمادة أولية فى صناعة الكاوتشوك الايسوبرنى وكمكون فى أنواع البنزين ذات الرقم الأوكتانى المرتفع .

٦) الجزء البنتانى : ويستعمل كمادة أولية فى عمليات التحول الايسومرى والتفكك الحرارى وفى الحصول على الكحولات الأميلية .

٦ — ٣ . الألكانات السائلة

هيدروكربونات الأجزاء الخفيفة فى البترول

تدخل الألكانات ابتداء من C_5 وحتى C_9 فى تركيب الأجزاء البنزينية وتكون سائلة فى الشروط العادية . وأثبت تحليل الهيدروكربونات المستخلصة من عشرة أنواع من البترول المتوفر فى الاتحاد السوفييتى أن الأجزاء البنزينية فيها هى مركبات تحتوى على أبسط البدلاء . ويستثنى منها البترول المستخرج من

حقول أناستاسيفسك ونفتينى كامنى حيث يحتوى هذا البترول على ايسومرات ذات سلاسل فرعية طويلة .

تشير دراسة المعطيات الخاصة بنسبة الألكانات فى الأجزاء البنزينية التى تتقطر فى مجال واحد (النسبة الوسطية بين ٧٧ نوعا من البترول المستخرج فى الاتحاد السوفييتى وبلدان أخرى) الى أن الكمية الكبرى فيها تعود الى أبسط هيدروكربون فى هذه الفصيلة يليه عادة الايسومر الحاوى على مجموعة ميثيلية فى الموضع 2 أو 3 .

وقد استخلص من هذه الأجزاء الخفيفة ٢٤ ايسومرا للنونان من أصل ايسومراته الممكنة نظريا والبالغ عددها ٣٥ ايسومرا . وعثر فيها على الايسومرات الخمسة للهكسان وعلى سبعة ايسومرات للهبتان من أصل تسعة وعلى ستة عشر ايسومرا للأوكتان من أصل ثمانية عشر ايسومرا له . هذا وان نسبة الايسومرات المتفرعة جدا صغيرة هنا .

وهكذا نرى أن نسبة الأوكتان وايسومراته الثلاثة الأولى تزيد عن ٨٥٪ من مجموع الأوكتانات كما تشكل نسبة الهكسان وايسومراته البسيطة ٩٧٪ من مجموع الهكسانات .

ولدى دراسة البنزين المحضر من أنواع مختلفة من البترول تم تعيين حوالى ٩٠٪ من الهيدروكربونات وبالتحديد الألكانات والألكانات الحلقية C_5 و C_6 والأرينات ، وظهرت بعض الخصائص القانونية فى توزع الهيدروكربونات فى البنزين تبعا لنوع البترول . وتبين أن جميع أنواع البنزين المحضرة من أنواع مختلفة من البترول تحوى تقريبا مجموعة واحدة من الهيدروكربونات تختلف كميتها من بنزين الى آخر علما أن حوالى نصف البنزين (٥٠٪) المحضر من كل بترول يتألف من الهيدروكربونات العشرة الأولى الموجودة بكمية كبيرة .

أما البارافينات السائلة $C_{10}-C_{15}$ المستعملة فى صناعة الكحولات والمستحضرات البروتينية والفيتامينية ، فتحضر من الأجزاء الديزلية بطريقة نزع البارافين بالكربامايد أو بطريقة الاستخلاص الامتزازى على مناخل جزيئية (الزيوليتات) .

الجدول ٦ – ١

الهيدروكربونات الموجودة بأكبر كمية فى البنزين المحضر من أنواع مختلفة من البترول حسب معطيات بتروف

بترول سوراخان		بترول قويبازى		بترول كومشاغيل	
الهيدروكربون	النسبة المئوية الكتلية	الهيدروكربون	النسبة المئوية الكتلية	الهيدروكربون	النسبة المئوية الكتلية
ميثيل سيكلوهكسان	٢٠,٠٥	هبتان	٩,٧٤	ميثيل سيكلوهكسان	١٣,٠٦
سيكلوهكسان	٧,٣٧	هكسان	٨,٤٣	٣،١ – ثنائى ميثيل سيكلو هكسان	٦١,٩
٣،١ – ثنائى ميثيل سيكلو هكسان	٥,٦٨	اوكتان	٧,١٢	سيكلوهكسان	٤,٦٤
٢،١ – ثنائى ميثيل سيكلو بنتان	٥,٤٩	بنتان	٦,٣٢	٤،٢،١ – ثلاثى ميثيل سيكلوبنتان	٤,١٠
ميثيل سيكلو بنتان	٤,٥٩	بيوتان	٤,٦٩	٢ – ميثيل بيوتان	٣,٥٥
٤،٢،١ – ثلاثى ميثيل سيكلو بنتان	٣,٤٥	٢ – ميثيل هبتان	٤,٦٩	ميثيل سيكلوبنتان	٣,١٥
٢ – ميثيل هكسان	٣,١٦	ميثيل سيكلوهكسان	٣,٧٤	٣،١،١ – ثلاثى ميثيل سيكلو بنتان	٣,٣٩
١،١ – ثنائى ميثيل سيكلوبنتان	٢,٩٩	٢ – ميثيل بيوتان	٣,٥٧	٣،٢،١ – ثلاثى ميثيل سيكلوبنتان	٣,٥٢
ايثيل سيكلوهكسان	٢,٢٣	٣ – ميثيل هكسان	٣,٤٣	٢،١ – ثنائى ميثيل سيكلو بنتان	٣,٣٩
٣،٢،١ – ثلاثى ميثيل سيكلو بنتان	٢,٠٥	٢ – ميثيل بنتان	٣,٠٦	٢،١ – ثنائى ميثيل سيكلوهكسان	٣,٢٧
المجموع	٥٧,٠٦	المجموع	٥٤,٧٩	المجموع	٤٥,٦٢

ان دراسة التركيب الهيدروكربونى للأجزاء الوسطى للبترول أصعب بكثير منها عند الأجزاء الأخرى . ويظهر هذا الأمر بوضوح أثناء دراسة البترول المستخرج من حقول روماشكينو وحقول ارلانسك . فهذان النوعان من البترول يتميزان باحتوائهما على نسبة عالية من المركبات الكبريتية (تبلغ نسبة الكبريت فيهما ١,٨ و ٢,٨٤٪ على التوالى) والمواد الراتينجية (٩,٩ و ٢٠,٣٪) . ويمكن أن ينسبا الى أنواع البترول البارافينية (تبلغ نسبة البارافين فيهما ٤,٩ و ٤,٧٪) . ولقد تمت دراسة هذين النوعين من البترول حسب برنامج واحد وأعطيت لهما خصائص مشتركة بالاضافة الى مواصفات تتعلق بالتركيب الهيدروكربونى لكل منهما : ففى البداية تم نزع الاسفلت (deasphaltization) من البترول ثم قطر فى درجة حرارة منخفضة بهدف الحصول على الجزء ١٨٠ — ٣٥٠°م الذى أجريت عليه الدراسة فيما بعد . وتبين أن هذا الجزء يحتوى على الألكانات العادية بنسبة قدرها ١٩٪ تقريبا كما تبلغ نسبة الأرينات فيه ٢٠٪ . هذا وقد استخدمت أثناء الدراسة مختلف طرائق التجزئة وتصنيف الهيدروكربونات . اذ قسمت الأجزاء الفرعية ١٨٠ — ٢٠٠° و ٢٠٠ — ٣٠٠° و ٣٠٠ — ٣٥٠°م بواسطة الكروماتوغرافيا الامتزازية على السليكاجل الى قسمين : ١) مزيج من الألكانات والسيكلو ألكانات (الألكانات الحلقية) و ٢) مزيج من الأرينات والمركبات الكبريتية . ثم فصلت الألكانات العادية من المزيج بطريقة تشكيل المعقدات مع الكرباميد وفرزت بعد ذلك بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية السائلة . وتبين أن الهيدروكربونات التى تم فصلها بالثيوكرباميد تحتوى الى جانب الألكانات العادية على كمية من الألكانات المتفرعة والألكانات الحلقية . وهكذا ثبت ، مثلا ، أن الهيدروكربونات المتبلورة فى الجزء ٣٠٠ — ٣٥٠°م من بترول روماشكينو ، والتى تشكل معقدا مع الثيوكرباميد احتوت على ٦٠٪ ألكانات عادية وحوالى ٤٠٪ ألكانات متفرعة وحلقية . وأثناء الدراسة وضعت طريقة أخرى لفصل الألكانات العادية من مزيج الهيدروكربونات المشبعة وذلك بواسطة الكروماتوغرافيا الامتزازية على الفحم الفعال (المنشط) . وقد جرى تطوير هذه الطريقة فيما بعد وأصبحت

تستخدم لتجزئة مزيج من الألكانات والألكانات الحلقية المتفرعة وهو أكثر مزيج من هيدروكربونات البترول تصعب تجزئته . وعثر فى القطارة distillate ١٨٠ — ٣٥٠°م من بترول روماشكينو وارلانسك على الألكانات العادية ابتداء من C_{11} (اونديكان) وحتى C_{30} (ايكوزان) . وتتراوح نسبة كل هيدروكربون منها من ٠,٤ الى ٠,٥٪ . وأثبت تحليل الأجزاء الكيروميينية فى سبعة وسبعين نوعا من البترول المحلى والأجنبى أنها تحتوى على عشرة ايسومرات للديكان تم فصل قسم منها جزئيا واكتشف القسم الأكبر اسبكتروفوتومتريا . وقد عثر فى هذه الأجزاء ، من بين الهيدروكربونات C_{11} — C_{16} ، على أونديكان ودوديكان وتريديكان وتترادیكان وبنتاديكان وهكساديكان . وأظهر استخدام تفاعل نزع الهيدروجين أن الجزء الأصلى (١٨٠ — ٣٥٠°م) يحتوى الى جانب قرائن البنزول (عشرون مركبا تتراوح درجات غليانها من ١٧٠ م الى ٢١٥°م) ، وقرائن النفتالين (عشرون مركبا تتراوح درجات غليانها من ٢١٥ م الى ٣٠٠°م) ، على هيدروكربونين ذوى بنية مختلطة هما سيكلوهكسيل بنزول و ١ — سيكلوهسكيل — ٢ — فنيل ايثان .

واذا جمعنا نتائج دراسات التركيب الهيدروكربونى للبترول رأينا أن عدد الهيدروكربونات التى تم فصلها منه حتى الآن أو المكتشفة فيه بصورة قاطعة يزيد عن ٦٠٠ هيدروكربون . وتعتبر الألكانات العادية أكثرها تعرضا للبحث والدراسة .

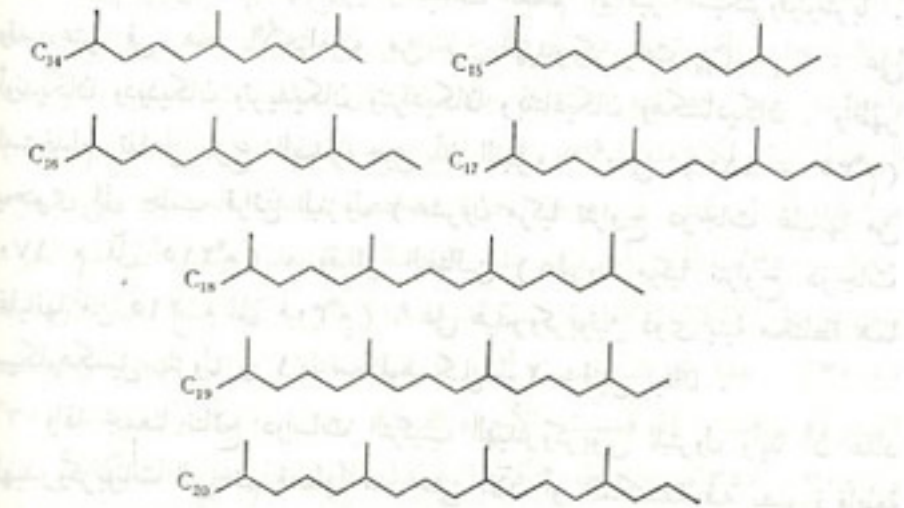
وقد ثبت وجود جميع الألكانات العادية ابتداء من البيوتان ($t_B = 0,5$ °C) وحتى التريتریاكونتان ($t_B = 475$ °C) فى البترول وفصل البعض منها بحالة حرة وبدرجة نقاوة تزيد عن ٩٩٪ (جزيئيا) . هذا وتنخفض نسبة الألكانات العادية فى البترول كلما ازدادت كتلتها الجزيئية بحيث تصبح نسبة القرائن العالية منها أقل من ٠,١٪ .

الهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن فى البترول

اكتشفت فى البترول فى الستينات من القرن الحالى هيدروكربونات ذات بناء يشبه بناء الايسوبرن ، وتنتمى اليها بولى التربينات الأليفانية التى تتألف

من هيكل بولى ايسوبرنى تتابع فيه مجموعات الميثيل بعد كل ثلاث مجموعات ميثيلينية ويمكن اعتبارها كنواتج لبلمرة الايسوبرن . وهذه التسمية تنطبق شرطيا على الألكانات ذات البناء المتفرع والتى تعتبر نظائر مهدرجة لأشباه الايسوبرن .

ويمكن تمثيل الهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن $C_{11}-C_{20}$ على النحو التالى :



وتنتمى غالبا الى هذا النوع من الهيدروكربونات ٢ ، ٦ – ثنائى ميثيل ألكان و ٢ ، ٦ ، ١٠ – ثلاثى ميثيل ألكان و ٢ ، ٦ ، ١٠ ، ١٤ – رباعى ميثيل ألكان . وفى الوقت الحاضر تم تخليق (اصطناع) القسم الأكبر من هذه الهيدروكربونات وهو يجرى بوجه عام حسب المخطط التالى :

كيتون ← كحول ← هيدروكربون غير مشبع ← ألكان .

هذا وندرج فى الجدول ٦ – ٢ بعض الخواص الفيزيائية لهذه الهيدروكربونات . اكتشف البريستان والفيتان لأول مرة فى البترول الايرانى والبترول المستخرج من حقول تكساس الشرقية . ولقد أشرنا فى الباب الثالث الى أن تشكل الهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن فى البترول يرتبط بوجود الفيتول فى النباتات .

يظهر من الجدول ٦ – ٢ أن البترول بأنواعه المختلفة يحتوى على الهيدروكربونات السبعة $C_{14}-C_{20}$ المشابهة للايسوبرن وتصل نسبتها الكلية فيه الى ١,٥ – ٢ ٪ بينما تتراوح نسبة كل منها من ٠,٢ الى ٠,٣ ٪ . وتتميز بعض أنواع البترول باحتوائها على نسبة مرتفعة من البريستان (C_{19}) والفيتان(C_{20}).

تم تعيين نسبة الهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن فى أربعة أنواع من البترول البارافينى المحلى (بترول روماشكينو و غروزنى وسورغوت وأوختا)، كما جرى خلال ذلك تعيين الألكانات ذات التركيب $C_{11}-C_{19}$ والحاوية على مجموعتين ميثيليتين : ٢ ، ٦ – ثنائى ميثيل نونان و ٢ ، ٦ – ثنائى ميثيل ديكان و ٢ ، ٦ – ثنائى ميثيل أونديكان . وقد بلغت النسبة الكلية للهيدروكربونات العشرة الجديدة ذات التركيب $C_{11}-C_{20}$ (٢ ، ٦ – ثنائى ميثيل ألكان و ٢ ، ٦ ، ١٠ – ثلاثى ميثيل ألكان ، و ٢ ، ٦ ، ١٠ ، ١٤ – رباعى ميثيل ألكان) ٢ – ٣ ٪ .

الجدول ٦ – ٢

الخواص الفيزيائية للهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن فى البترول

الهيدروكربون	t_B، تحت الضغط ١٠ ميغاباسكال، °C	t_{free} °C	n_D^{20}	ρ^{20} kg/m³
٢، ٦، ١٠ – ثلاثى ميثيل أونديكان (فارنزان)	٢٣٦,٢–٢٣٧,٥	< –١٠٠	١,٤٢٧٠	٧٥٩,٣
٢، ٦، ١٠ – ثلاثى ميثيل دوديكان	٢٥٣	< –٩٠	١,٤٣٣٥	٧٧١,٤
٢، ٦، ١٠ – ثلاثى ميثيل رباعى ديكان	٢٨٥	< –٨٠	١,٤٣٦١	٧٨٠,٦
٢، ٦، ١٠ – ثلاثى ميثيل بنتاديكان	٣٠٠	< –٧٠	١,٤٤٠٠	٧٨٤,٥
٢، ٦، ١٠، ١٤ – رباعى ميثيل بنتاديكان (بريستان)	٣٣١,٢–٣٣٢,٥	< –٧٠	١,٤٣٩٠	٧٨٤,٥
٢، ٦، ١٠، ١٤ – رباعى ميثيل هكساديكان (فيتان)	٣٥٢,٥–٣٥٣	< –٧٠	١,٤٤٢٠	٧٩٣,٥

اذن ، فالبترول بأنواعه المختلفة يتصف باحتوائه على نسبة عالية من الهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن ويشكل البريستان والفيتان الجزء الأساسى بينها (٣٠ — ٤٠ ٪) ، كما يوجدان بأكبر كمية فى أنواع البترول البارافينية .

درس بتروف بطريقتى الكروماتوغرافيا الغازية السائلة وطيف الكتلة ٣٢٠ عينة من البترول المستخرج من جميع الحقول تقريبا فى الاتحاد

الجدول ٦ — ٣

نسبة الهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن فى أنواع مختلفة من البترول ، ٪ (كتلة)

حسب معطيات سائين

الهيدروكربون	البترول		
	روماشكينو	ايركوتسك	شرق تكساس
٢ ، ٦ ، ١٠ — ثلاثى ميثيل أونديكان	٠٫٢	٠٫٢	٠٫١
٢ ، ٦ ، ١٠ — ثلاثى ميثيل دوديكان (فارنزان)	٠٫٢	٠٫٢	٠٫٢
٢ ، ٦ ، ١٠ — ثلاثى ميثيل تريديكان	٠٫٢	٠٫١٥	٠٫٢
٢ ، ٦ ، ١٠ — ثلاثى ميثيل تتراديكان	٠٫١	٠٫١	—
٢ ، ٦ ، ١٠ — ثلاثى ميثيل بنتاديكان	٠٫٢	٠٫٣	٠٫٠٦
٢ ، ٦ ، ١٠ ، ١٤ — رباعى ميثيل بنتا ديكان (بريستان)	٠٫٢	٠٫٣	٠٫٥
٢ ، ٦ ، ١٠ ، ١٤ — رباعى ميثيل هكساديكان	٠٫٤	٠٫٥	٠٫٢

السوفييتى وتبين أن كل أنواع البترول المدروسة يمكن أن تصنف فى فصيلتين A و B . وتشمل الفصيلة A أنواع البترول التى تظهر على مخططاتها الكروماتوغرافية بكميات تحليلية ذروات للألكانات ذات البناء العادى ، بينما لا تظهر هذه الذروات على المخططات الكروماتوغرافية لأنواع البترول التابعة للفصيلة B . ومن ناحية أخرى تقسم أنواع البترول فى الفصيلة A الى فئتين A^1 و A^2 وذلك تبعا للتركيز النسبى للهيدروكربونات العادية والمشابهة للايسوبرن فيها ، كما تقسم أنواع البترول فى الفصيلة B الى فئتين B^1 و B^2 وذلك تبعا لوجود أو عدم وجود الهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن فيها .

الجدول ٦ — ٤

تركيب أنواع البترول حسب فئاتها مقدرا بالنسب المئوية الكتلية (الجزء ٢٠٠—٤٣٠°م)

تشير الأرقام الواقعة بين قوسين الى التراكيز الشائعة لهيدروكربونات الفصيلة المعنية

الفئة	مجموع الألكانات	الألكانات الحلقية	الأرينات	ألكانات	
				عادية	متفرعة
A^1	١٥ — ٦٠	١٥ — ٤٥	١٠ — ٧٠	٥ — ٢٥	٠٫٠٥ — ٦
	(٢٥ — ٥٠)	(٢٠ — ٤٠)	(٢٠ — ٤٠)	(٨ — ١٢)	(٠٫٥ — ٣)
A^2	١٠ — ٣٠	٢٠ — ٦٠	١٥ — ٧٠	٠٫٥ — ٥	١٫٠ — ٦٫٠
	(١٥ — ٢٥)	(٣٥ — ٥٥)	(٢٠ — ٤٠)	(١ — ٣)	(١٫٥ — ٣)
B^2	٥ — ٣٠	٢٠ — ٧٠	٢٠ — ٨٠	٠٫٥	٠٫٥ — ٦٫٠
	(١٠ — ٢٥)	(٣٥ — ٥٥)	(٢٠ — ٤٥)	—	(٠٫٢ — ٣)
B^1	٤ — ١٠	٢٠ — ٧٠	٢٥ — ٨٠	—	
	(٦ — ١٠)	(٥٠ — ٦٥)	(٢٥ — ٥٠)	—	

تشمل الفئة A^1 أنواع البترول ذات الأساس الميثانى والميثانى النفثينى وهى أكثر الأنواع انتشارا فى الطبيعة وتصنف فى الفئة A^2 الأنواع ذات الأساس النفثينى البارافينى وهى أنواع نادرة جدا . ويتميز القسم الأكبر من أنواع البترول فى الفئة A^2 بأن الهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن تتفوق فيها كثيرا على الهيدروكربونات العادية التى تكون نسبتها فى أنواع البترول فى الفئة A^1 أقل وسطيا بمرتبة واحدة علما أن طبيعة التوزع النسبى للألكانات تبقى ثابتة فى الحالتين .

تتضمن الفئة B^2 أنواع البترول ذات الأساس الميثانى النفثينى والنفثينى وهى أكثر انتشارا من أنواع بترول الفئة A^2 . ويكون توزع الهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن فى القسم الأعظم من أنواع بترول هذه الفئة مماثلا لتوزعها فى أنواع بترول الفئتين A^1 و A^2 بالرغم من أنه توجد بينها أحيانا أنواع ذات نسبة أقل من البريستان والفيتان . أما أنواع بترول الفئة B^1 ، فتتصف بعدم وجود ذروات للألكانات على مخططاتها الكروماتوغرافية .

وتتميز باحتوائها على نسبة عظمى من الألكانات الحلقية وهى ذات أساس نفثينى أو نفثينى عطرى .

وفى القسم المشبع من الجزء ٢٠٠ ــ ٤٣٠°م تتغير نسبة الألكانات الحلقية التى يتراوح عدد الحلقات فيها من حلقة واحدة الى خمس حلقات على النحو التالى : ٧٥ ــ ٩٥ ٪ فى أنواع بترول الفئتين B^1 و B^2 ، ٦٠ ــ ٧٥ ٪ فى أنواع بترول الفئة A^2 و ٣٠ ــ ٦٠ ٪ فى أنواع بترول الفئة A^1 .

اذن ، فالصورة الكروماتوغرافية للتوزع النسبى لتراكيز الهيدروكربونات تتغير مع تغير النوع الكيميائى للبترول ويمكن أن تعتبر « الوجه » الكروماتوغرافى للبترول .

٦ ــ ٤ . الألكانات الصلبة

ان الألكانات C_{16} وما فوقها هى مواد صلبة فى الشروط العادية وتتألف من البارافينات والسيروزينات .

والبارافين هو مزيج من هيدروكربونات صلبة من السلسلة الميثانية يغلب عليها البناء العادى وتتضمن ألكانات متفرعة (سيروزينات) ومركبات تحتوى فى السلسلة الألكانية الطويلة على نوى أرينية أو ألكانية حلقية .

تكون درجة انصهار السيروزينات أقل منها عند الايسومرات العادية وذلك فى حال تساوى الكتلة الجزيئية . وتتراوح كثافة البارافين الصلب من ٨٦٥ الى ٩٤٠ جم/سم٣ أما كثافته وهو فى حالة مصهورة ، فتقع بين ٧٧٧ و ٧٩٠ جم/سم٣ . وذوبانية البارافين ليست كبيرة فى المواد العضوية باستثناء ثنائى كبريتيد الكربون الذى يذيب ١٢ جزءا من البارافين كما يذوب فى البنزين الخفيف ١١,٧ جزءا منه .

تزداد درجات انصهار مكونات البارافين كلما ازدادت كتلها الجزيئية . ويعتبر الهكساديكان (درجة انصهاره ١٨°م) أقلها انصهارا . وليست للبارافين الطبيعى المستحضر من البترول درجة انصهار محددة نظرا لانه عبارة عن مزيج من عدة هيدروكربونات .

يقسم البارافين ، تبعا لدرجة الانصهار ، الى ثلاثة أنواع هى البارافين

اللين (درجة انصهاره أقل من ٤٠°م) والبارافين متوسط الانصهار (تتراوح درجة انصهاره من ٤٥ الى ٥٠°م) والبارافين الصلب (تتراوح درجة انصهاره من ٥٠ الى ٦٥°م) .

تتواجد البارافينات الصلبة فى جميع أنواع البترول بنسبة قليلة غالبا تتراوح من أعشار فى المئة الى ٥ ٪ . ولكن هذه النسبة ترتفع الى ٧ ــ ١٢ ٪ فى أنواع البترول البارافينى .

تتعين حالة البارافين فى البترول ، قبل كل شئ بدرجة الحرارة فهو يذوب فيه بكميات غير محدودة فى درجات أعلى من الدرجة ٤٠°م .

ينفصل البارافين من البترول الخام وهو فى حالة بلورية دقيقة وذلك لوجود المواد الراتينجية ولأن شوائب السيروزينات الموجودة فيه تتمسك بالزيوت وتحتفظ بها .

والبارافينات تحوى دوما كمية قليلة من الهيدروكربونات السائلة (الزيوت) المتبقية من الجزء البترولى . وتحتوى البارافينات السائلة (التى تتقطر حتى الدرجة ٣٦٠ ــ ٣٧٠°م) على ألكانات ذات بناء عادى بنسبة تتراوح من ٩٠ الى ٩٩ ٪ (كتلة) . أما البارافينات الصلبة (التى تتقطر حتى الدرجة ٣٦٠ ــ ٣٧٠°م) ، فتحوى أكثر من ٧٥ ٪ (كتلة) ألكانات عادية وكميات قليلة من الألكانات الحلقية والهيدروكربونات المتفرعة . وأكثر ما يوجد فى البارافينات الألكانات ذات البناء العادى تليها الألكانات المتفرعة ثم الألكانات الحلقية وقليل جدا من الأرينات . والألكانات الحلقية الموجودة فى البارافينات هى عبارة عن مشتقات ألكيلية للسيكلوبنتان (حلقى البنتان) والسيكلوهكسان (حلقى الهكسان) . وتوجد فى البارافينات العالية الانصهار كميات واضحة من ألكانات حلقية ذات حلقات متكاثفة :



وعثر فى البارافينات المنخفضة الانصهار على آثار فقط من الأرينات التى توجد بنسبة أعلى فى البارافينات المتبقية (الهيدروكربونات الميثانية

العطرية ومشتقات النفثالين والأرينات الحاوية على ثلاث حلقات متكاثفة أو أكثر) وتزداد نسبة البارافين فى البترول كلما انخفضت كثافة الأخير .

تصنع البارافينات الصلبة بنزع الزيت بواسطة مذيبات انتقائية تتكون أثناء انتاج الزيوت أو القطارات البارافينية من أنواع البترول البارافينية . ويتصف البارافين الخام بالمواصفات التالية : نسبة الزيت ١ — ٢ ٪ كتلة ، درجة الانصهار ٥٢ — ٥٥°م ، درجة الاشتعال فى بوتقة مغلقة ٢٢٠°م . هذا ويتعرض البارافين الخام لتنقية اضافية فى وحدات التنقية الامتزازية أو التنقية الهيدرولية . وفيما يلى بعض خواص البارافينات التجارية :

	B_1	B_2	B_3	B_4
درجة الانصهار ، م	٥٠ — ٥٢	٥٢ — ٥٤	٥٤ — ٥٦	٥٦ — ٥٨
نسبة الزيت ، ٪ كتلة	≤ ٠,٨	≤ ٠,٥	≤ ٠,٥	≤ ٠,٥
المسافة (بالملم) التى تخترقها الابرة فيه تحت تأثير حمل قدره ١٠٠ جرام — قوة (gf)	≤ ١٨	≤ ١٦	≤ ١٤	≤ ١٣

السيروزينات : ألكانات صلبة متفرعة غالبا وذات طبيعة هجينة أحيانا .

اذا كانت درجة انصهار البارافين التجارى العادى الذى يحوى من ٢٠ الى ٣٥ ذرة كربون لا تتجاوز ٥٠ — ٥٥°م ، فان درجات انصهار الألكانات المتفرعة ذات الكتلة الجزيئية نفسها أقل من ذلك . وتتراوح الكتلة الجزيئية البارافينات من ٣٠٠ الى ٤٥٠ بينما تقع الكتل الجزيئية للسيروزينات بين ٥٠٠ — ٧٥٠ ، وهذا يوافق وجود عدد من ذرات الكربون فى السلسلة يتراوح من ٣٦ الى ٥٥ ذرة .

تصادف السيروزينات فى الطبيعة على شكل هيدروكربونات صلبة فى بعض أنواع البترول النفثينية . ولا يمكن عمليا فصل شوائب السيروزينات من البارافينات . والمصدر الرئيسى للسيروزين هو الشمع الجبلى أو الأوزوكيريت ozocerite وكذلك راسب الفاصمة البارافينية لانواع البترول ذات الأساس

النفثينى . هذا وتوجد توضعات الأوزوكيريت فى أوكرانيا وجزيرة تشلكين وآسيا الوسطى .

والسيروزين المحضر من ناتج تكثيف البترول الخالى من الأسفلت يتألف أساسا من ألكانات حلقية وأرينات ذات سلاسل ألكيلية طويلة تشكل معقدا مع الكرباميد وأخرى ذات سلاسل متفرعة لا تشكل معقدا معه .

تحوى الألكانات الحلقية فى هذا البترول وسطيا حلقتين أو ثلاث حلقات فى الجزىء ، بينما يتراوح عدد الحلقات فى جزىء الأرينات من حلقة واحدة الى ثلاث حلقات .

ليست المعلومات المتوفرة الآن عن التركيب الكيميائى للسيروزين كافية . فالبعض يعتبر أن السيروزينات تتألف غالبا من ألكانات عادية ذات جزيئات ضخمة . ولكن هناك عدد من الأبحاث يثبت بشكل مقنع أن السيروزينات هى ألكانات حلقية ذات سلاسل جانبية طويلة ، وتحوى ، اضافة الى ذلك ، ألكانات متفرعة وقليلا من الألكانات العادية وقليلا جدا من الأرينات الألكانية . ونذكر على وجه الخصوص أن الهيدروكربونات الصلبة فى هلام البترول أو الفازلين (petrolatum) تتألف أساسا من الكانات حلقية تحوى حتى ثلاث حلقات فى الجزىء . هذا وتنخفض نسبة الألكانات الحلقية ذات السلسلة الجانبية غير المتفرعة كلما ارتفعت حدود تقطير أجزاء هلام البترول ، كما يزداد من جراء ذلك عدد الحلقات فى الجزىء الواحد .

والصفة المميزة للسيروزينات هى بنيتها البلورية الدقيقة . اذ أنها تتألف من بلورات أصغر وأدق من بلورات البارافين .

تشبه الخواص الفيزيائية للسيروزينات الى حد كبير خواص الهيدروكربونات العادية باستثناء أن كثافتها ومعامل انكسارها أعلى بقليل . وفى حال تساوى درجات الانصهار ، تكون كثافة ولزوجة السيروزينات أعلى منهما عند الهيدروكربونات العادية ، كما أن معامل الانكسار عند السيروزينات أعلى بكثير منه عند البارافينات .

ومن الناحية الكيميائية ، تمتاز السيروزينات بأنها أقل ثباتا من البارافينات .

والأوزوكيريت (الشمع الجبلى) هو مزيج معقد من الألكانات العادية والمتفرعة يغلب فيه النوع الثانى (الألكانات المتفرعة).

ولفصل الأوزوكيريت أو السيروزين من البترول يترك هذا الأخير ليستقر فترة من الزمن فيتشكل بعد ذلك راسب أسود يحوى الى جانب الأوزوكيريت شوائب معدنية ومواد راتينجية أيضا. هذا ويحوى الشمع البترولى ١٠ — ٥٠ ٪ (كتلة) ألكانات عادية كما تصل فيه نسبة الأرينات والألكانات الحلقية والمتفرعة الى ٤٠— ٩٠ ٪.

٦ — ٥. خواص الألكانات

تتوفر فى المراجع الكيميائية معلومات حول الخواص الفيزيائية للألكانات الموجودة فى البترول بكميات عالية. وسنقتصر دراستنا هنا على بعض الخواص التى تلعب دورا هاما سواء فى دراسة أو تصنيع وتكنولوجيا البترول والغاز الطبيعى.

إن الألكانات مشبعة بالهيدروجين وهى بالمقارنة مع هيدروكربونات السلاسل الأخرى تتصف بأصغر قيم للكثافة ومعامل الانكسار، الأمر الذى يعطى فكرة عامة عن نوع البترول والمجموعة التى ينسب اليها، كما يستغل فى الأغراض التحليلية.

والملاحظ أن قيم درجات الغليان والكثافة تكون أكبر ما يمكن عند الهيدروكربونات العادية التى ترتبط جزيئاتها بشكل أفضل فى الطور السائل وأصغر ما يمكن عند الهيدروكربونات الأكثر تفرعا (راجع الجدول ٦ — ٥).

والألكانات الصلبة بلورية. وتؤثر العوامل الهندسية لتوضع الجزيئات فى الشبكة البلورية تأثيرا واضحا على درجات الانصهار. اذ كلما ازداد تناظر الجزىء ارتفعت درجة الانصهار وأصبح ارتباطه فى البلورة سهلا ومتينا.

تجعل ذرة الكربون فى الألكانات الذرات المرتبطة بها تتمركز على محاور رباعى سطوح منتظم. وتفيد معطيات تحليل البنية باشعة اكس أن مراكز ذرات الكربون فى الألكانات تبعد عن بعضها مسافة قدرها ٠,١٥٤ نانومتر بينما تساوى المسافة بين مركز ذرة الكربون ومركز ذرة الهيدروجين

الجدول ٦ — ٥

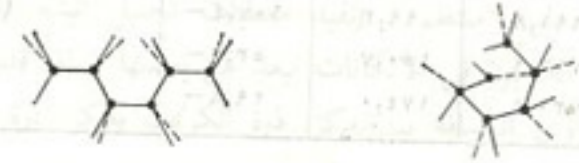
الخواص الفيزيائية للألكانات

الهيدروكربون	t_f, °C	t_{bl}, °C	ρ^{20}, kg/m³	n_D^{20}
ميثان	— ١٨٢,٦	— ١٦١,٦	٠,٣٠٢٠ (−١٠٠°)	
ايثان	— ١٨٣,٦	— ٨٨,٦	٠,٥٦١٤ (−١٠٠°)	
بروبان	— ١٨٧,٧	— ٤٢,٣	٠,٥٧٩٤ (−٣٠°)	
بيوتان	— ١٣٨,٣	٠,٥ —	٠,٥٧٨٩	
ايسوبيوتان	— ١٥٩,٦	— ١١,٧	٠,٥٥٩٣	
بنتان	— ١٢٩,٧	٣٦,٠٨	٦٢٦,٢	١,٣٥٧٧
٢ — ميثيل بيوتان	— ١٥٩,٦	٢٨	٦٢٠	١,٣٥٧٩
٢، ٢ — ثنائى ميثيل بروبان	— ١٦,٦	٩,٥	٥٩٢	١,٣٥١٣
هكسان	— ٩٥,٣	٦٨,٧	٦٦٤,٧	١,٣٧٥٠
٢ — ميثيل بنتان	— ١٥٣,٧	٦٠,٢	٦٥٤,٢	١,٣٧١٥
٣ — ميثيل بنتان	— ١١٨	٦٣,٢	٦٦٤,٧	١,٣٧٦٥
٢، ٣ — ثنائى ميثيل بيوتان	— ١٢٨,٤	٥٨	٦٦١,٨	١,٣٧٨٣
هبتان	— ٩٠,٦	٩٨,٤	٦٨٣,٧	١,٣٨٦٧
٢ — ميثيل هكسان	— ١١٨,٩	٩٠,١	٦٧٧,٥	١,٣٨٧٧
٣ — ميثيل هكسان	— ١١٩,٤	٩١,٩	٦٨٧	١,٣٨٨٧
٢، ٢ — ثنائى ميثيل بنتان	— ١٢٣,٨	٧٩,٢	٦٧٣	١,٣٨٢١
٢، ٣ — ثنائى ميثيل بنتان	—	٨٩,٨	٦٩٥,٤	١,٣٩٢٠
٢، ٤ — ثنائى ميثيل بنتان	— ١١٩,٥	٨٠,٥	٦٧٢,٧	١,٣٨١٤
٣، ٣ — ثنائى ميثيل بنتان	— ١٣٥	٨٦,١	٦٩٣,٣	١,٣٩٠٣
٣ — اثيل بنتان	— ٩٣,٤	٩٣,٥	٦٩٧,٨	١,٣٩٣٤
٢، ٢، ٣ — ثلاثى ميثيل بيوتان (تريبتان)	— ٢٥	٨٠,٩	٦٨٩,٤	١,٣٨٩٤
أوكتان	— ٥٦,٨	١٢٥,٦	٧٠٢,٨	١,٣٩٧٦
٢ — ميثيل هبتان	— ١٠٩,٥	١١٧,٧	٦٩٦,٦	١,٣٩٤٧
٢، ٢، ٤ — ثلاثى ميثيل بنتان (ايسوأدلتان)	— ١٠٧,٤	٩٩,٢	٦٩١,٨	—
نونان	— ٥٣,٧	١٥٠,٧	٧١٧,٩	١,٤٠٥٦
ديكان	— ٢٩,٨	١٧٤,٠	٧٣٠,١	١,٤١٢٠

تابع الجدول ٦ — ٥

الهيدروكربون	t_f, °C	t_B, °C	ρ^{20}, kg/m³	n_D^{20}
أوندیکان	−٢٥,٧	١٩٥,٨	٧٤٠,٤	١,٤١٩٠
دودیکان	−٩,٦٥	٢١٦,٢	٧٤٨,٩	١,٤٢١٨
تریدیکان	−٦,٢	٢٣٤	٧٥٦	—
تترادیکان	−٥,٥	٢٥٢,٥	٧٦٣	—
پنتادیکان	١٠	٢٧٠,٥	٧٦٨,٩	—
هکسادیکان (سیتان)	١٨,٢	٢٨٧,٥	٧٧٣	—
هپتادیکان	٢٢,٥	٣٠٣	٧٥٨,٠٥٠	—
اوکتادیکان	٢٨	٣١٧	٧٦٢,٠٥٠	—
نونادیکان	٣٢	٣٣٠	٧٦٦,٠٥٠	—
ایکوزان	٣٦,٤	٣٤٤	٧٦٩,٠٥٠	—
هنایکوزان	٤٠,٤	٣٥٦	٧٧٥,٠٤٠٣	—
دوکازان	٤٤,٤	٣٦٨	٧٧٨,٠٤٤٤	—
تریکوزان	٤٧,٧	٣٨٠	٧٩٩,٩٤٨	—
تتراکوزان	٥٠,٩	٣٨٩,٢	—	—
پنتاکوزان	٥٤	٤٠٥	٧٧٩	—
هکساکوزان	٦٠	٤١٨	٧٧٩	—
هپتاکوزان	٥٩,٥	٤٢٣	٧٧٩,٦٥٩٠٥	—
اوکتاکوزان	٦٥	٤٤٦	٧٧٩	—
نوناکوزان	٦٣,٦	٤٨٠	—	—
تریاکونتان	٧٠	٤٦١	—	—
پنتاتریاکونتان	٧٤,٧	٥٠٠	٧٨٢٧٤	—
پنتاکونتان	٩٣	٦٠٧	—	—

٠,١١ نانومتر . ولکن ، بما أن الدوران حول الرابطة یتم بسهولة ولا یتطلب صرف طاقة تذکر ، لذا یمکن أن تأخذ السلسلة الکربونیة أشکالا مختلفة فی الفراغ بما فیها الشکل الحلزونی :



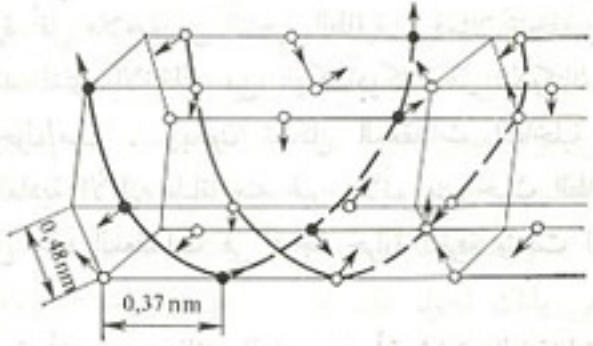
ولا تتعلق درجة الانصهار بالکتلة الجزیئیة فحسب ، بل وببناء السلسلة أیضا . فالملاحظ أن الانخفاض الأعظم فی درجة الانصهار یحدث عند اقتراب البدیل من وسط السلسلة .

المعقدات مع الکربامید والثیوکربامید

فی عام ١٩٤٠ أثبت البحاثة الألمانی بنجن أن المرکبات الألیفاتیة ذات البنیة الخطیة للجزیئات ، وبخاصة الألکانات الحاویة علی أکثر من ست ذرات کربون تشکل مع الکربامید معقدات بلوریة . أما الألکانات المتفرعة والهیدروکربونات الحلقیة (الألکانات الحلقیة والأرینات) ، فلیست قادرة ، بوجه عام ، علی تشکیل معقدات مع الکربامید .

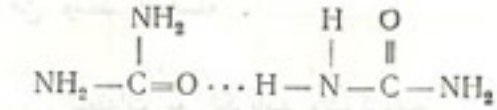
ولکن تبین فیما بعد أن الکربامید یمکن أن یشکل معقدات مع الألکانات المتفرعة أیضا بشرط أن تحتوی جزیئاتها علی جزء غیر متفرع لسلسلة تتألف من تسع ذرات کربون أو اکثر ، مثل ٢ — میثیل اوندیکان ، کما یشکل معقدات مع الهیدروکربونات الحلقیة التی تحوی سلسلة خطیة جانبیة تتألف من ١٨ ذرة کربون أو أکثر .

ولقد ساعد التحلیل البنیوی بأشعة اکس علی توضیح بناء المعقدات : اذ تبین أنها ذات بنیة سداسیة الشکل تتوضع فیها جزیئات الکربامید وفق



الشکل ٦ — ١ . تمثیل الشبکة البلوریة لمعقد الکربامید :
○ — ذرات الأکسیجین فی جزیئات الکربامید ، ● — ذرات الأکسیجین فی خلیة عنصریة واحدة .

حلزون على أضلاع مواشير سداسية منتظمة (الشكل ٦ — ١) . ويبقى الحلزون قائما بفضل الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات مثل :



ويتصف هذا الحلزون بأن التفافاته (فتله) ، وهى خلايا أساسية تتألف من ستة جزيئات من الكرباميد ، متوازية فيما بينها وتبعد بعضها عن بعض مسافة قدرها ٠,٣٧ نونامتر . وتشكل داخل الحلزون قناة مسدسة الشكل ذات قطر فعال يبلغ ٠,٤٩ نونامتر . ويتراوح المقطع العرضى لجزيئات الألكانات العادية من ٠,٣٨ الى ٠,٤٢ نونامتر ولهذا فهى تتوضع جيدا فى القناة وتتثبت فيها على حساب قوى فان در فالس . أما جزيئات الألكانات المتفرعة والألكانات الحلقية والأرينات ، فلها أقطار حدية أكبر من ٠,٤٩ نونامتر (وهى قيمة القطر الفعال للقناة) ، ولهذا لا تشكل معقدات داخلية مع الكرباميد .

يرتفع ثبات المعقدات كلما ازداد طول سلسلة الألكان العادى . ويعزى ذلك الى أن المسافة بين جزيئات الهيدروكربونات الموجودة فى القناة تبقى بحدود ٠,٢٤ نونامتر . وكلما قصرت جزيئات الألكانات العادية ازداد عدد الفراغات فى القناة وأصبح تشكل المعقدات الكربامیدية الذى يرافقه انتشار الحرارة أقل ملاءمة من الناحية الطاقية . فمثلا تنخفض حرارة تفاعل تشكل المعقد لدى الانتقال من الهكساديكان الى الأوكتان من ٨٨ الى ٣٣,١ كيلوجول/مول . ويكون تشكل المعقدات الداخلية مع الهكسان والألكانات العادية الأقل غليانا منه غير ملائم من حيث الطاقة ويكون من المتعذر فصل هذه المعقدات فى درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوى العادى .

ومن ناحية أخرى ، فانه بالرغم من أن ثبات المعقدات يرتفع كلما ازداد طول جزيئات الألكانات العادية فان العملية الأكثر فعالية هنا هى عملية نزع البارافين بواسطة الكربامید من الأجزاء البترولية المتوسطة التى

لا تزيد فيها درجة الغليان عن ٣٥٠° م ، بينما تسيطر الهيدروكربونات ذات البناء الهجينى فى الأجزاء الأعلى غليانا وتنخفض انتقائية عملية التجزئة وتصبح العملية الأكثر فعالية لنزع البارافين هى عملية التبلور الاستخلاصى باستخدام المذيبات الانتقائية .

تنسب معقدات الألكانات العادية مع الكربامید الى المركبات غير قياسية بمعنى أن النسبة بين عدد مولات المكونات فى المعقد ليست صحيحة . وقد اقترحت عدة علاقات تجريبية لتعيين النسبة المولية بين الكربامید والهيدروكربون ينتج منها أن كل مجموعة CH_2 فى جزىء الهيدروكربون تحتاج الى حوالى ٠,٧ مول من الكربامید .

ان الهدف من عملية نزع البارافين بواسطة الكربامید هو الحصول على أنواع منخفضة التجمد من وقود الديزل لاستعمالها فى فصل الشتاء وكذلك الحصول على زيوت للمحولات وألكانات عادية سائلة تستخدم كمادة أولية فى صناعة المركزات البروتينية الفيتامينية والأحماض الدهنية الاصطناعية والكحولات والمنظفات .

يستحسن أن تكون المادة الأولية المخصصة لعملية نزع البارافين بالكربامید خالية من الراتينجات والمركبات الكبريتية التى تعتبر مثبطات لعملية تشكيل المعقدات . ولهذا تجرى مسبقا للمادة الخام تنقية هيدرولية . وعلاوة على ذلك فانه يفضل أثناء صناعة الألكانات أن تكون نسبتها عالية فى الجزء الأصلى (<٢٠٪) وأن تكون نسبة الأرينات منخفضة (١٥٪ على الأكثر) .

تشترط معظم طرائق عملية نزع البارافين بالكربامید استخدام المنشطات activator وهى مواد تعجل عملية تشكيل المعقدات . ويستعان لهذا الغرض بالكحولات (الكحول الميثيلى أكثرها فعالية فى هذا المجال) والكيتونات والنيتروألكانات . والمنشطات تذيب انتقائيا المثبطات أى الأرينات والمركبات الكبريتية . وهى بذلك تحول دون امتزازها على بلورات الكربامید . وعلاوة على ذلك ، فان المنشط يساعد ، باذابته لقسم من الكربامید على سير العملية فى وسط متجانس وبسرعة أكبر .

يضاف الى المزيج الأصلى مذيب أيضا، وذلك لخفض اللزوجة ولتأمين

تماس أقوى بين المركبات المتفاعلة ولتسهيل نقل المعلقات suspensions الناتجة . كما أن اجراء العملية فى وجود المذيب يرفع درجة نقاوة الألكانات المنفصلة . وتصنف المذيبات المستخدمة لهذا الغرض فى ثلاث مجموعات هى : ١) مجموعة تذيب جيدا الهيدروكربونات وتذيب قليلا الكربامید (البنزين والتولوين والكيتونات وبعض الكحولات) ، ٢) مجموعة تذيب جيدا الكربامید وتذيب قليلا الهيدروكربونات (الماء والمحاليل المائية للكحولات الدنيا) ، ٣) مجموعة تذيب جيدا الهيدروكربونات والكربامید (الكحول الايسوبروبيلى والكحول الايسوبيوتيلى وميثيل ايسوبيوتيل كيتون وغيرها) . وثمة مركبات (مثل الأسيتون وميثيل اثيل كيتون والكحول الايسوبروبيلى وميثيلين كلوريد ومزيج من النيتروألكانات) تقوم فى آن واحد بدور المذيب والمنشط .

تجرى عملية نزع البارافين بالكربامید فى الدرجة ٢٠ — ٣٥ مئوية . ويؤدى ارتفاع درجة الحرارة الى زيادة الذوبانية المتبادلة بين المواد المتفاعلة وخفض لزوجتها وتحسين شروط التماس فيما بينها ولكن ينخفض عندئذ ثبات المعقدات وانتقاء الهيدروكربونات الميثانية العادية . ويتوقف اختيار درجة الحرارة على النسبة المطلوبة لنزع البارافين وعلى حدود تقطير الجزء الأصلى كما يعتمد على نوع الكربامید المضاف اما فى حالة بلورية أم على شكل محلول مائى . ولرفع ثبات المعقدات ينبغى أن تجرى عملية نزع البارافين من الأجزاء المنخفضة الغليان وكذلك العملية التى تستعمل فيها محاليل مائية للكربامید عند درجة حرارة أكثر انخفاضا .

تجرى عملية نزع البارافين بالكربامید لأغراض تحليلية أيضا ولكن كمية الألكانات العادية المستخلصة بهذه الطريقة لن تكون كافية . والأفضل من ذلك هو أن تستخلص هذه الألكانات بالامتزاز على الزيوليتات .

لا تشكل الألكانات معقدات مع الكربامید فحسب ، بل ومع الثيوكربامید $NH_2\overset{\overset{S}{\|}}{C}NH_2$ أيضا . وتتصف المعقدات مع الثيوكربامید بتشكل قناة ذات قطر كبير (٠,٦ — ٠,٧ نونامتر حسب معطيات العديد من الباحثين) .

ولهذا يمكن أن تقوم بدور الجزيئات « الضيوف » هنا الهيدروكربونات الحلقية والايسوألكانات مثل الايسوأوكتان وأشباه الايسوبرن والسيكلوهكسان وألكيلات البنزول ذات الشقوق (الجذور) الألكيلية المتفرعة وبعض الأرينات المتفرعة الحاوية على بدلاء ألكيلية . وتسمح طريقة الكروماتوغرافيا الجبهية فى أعمدة تحوى الثيوكربامید بتجزئة ثنائى ألكيل السيكلوهكسانات الايسومرية الفراغية التى لم تتسن تجزئتها بطرائق أخرى . ولا تشكل الألكانات العادية ذات السلسلة الطويلة الحاوية على أقل من ١٦ ذرة كربون معقدات مع الثيوكربامید نظرا لأن جزيئات هذه الهيدروكربونات لا يمكنها بواسطة قوى فان در فالس الضعيفة نسبيا البقاء فى قناة ذات قطر كبير . ولكن عندما تكون سلسلة هذه الهيدروكربونات أطول من السلسلة السابقة فانها تستطيع عندئذ الالتفاف مشكلة حلزونا يقرب قطره من قطر القناة وبالتالى تصبح قادرة على تشكيل معقدات مع الثيوكربامید . والثيوكربامید أقل من الكربامید قدرة على التجزئة الانتقائية . هذا وتساعد عملية تشكيل المعقدات مع الثيوكربامید على تركيز وتجميع هيدروكربونات معينة أو مجموعة من الهيدروكربونات فقط .

المركبات الضمنية للغازات الهيدروكربونية مع الماء

ان الضمائن المائية أو الهيدرات الغازية معروفة منذ زمن بعيد . ففى عام ١٨١١ اكتشف ديفى هيدرات الكلور الغازية ، ثم أجريت بعد ذلك أولى الأبحاث المتعلقة بالمركبات الضمنية للغازات الهيدروكربونية مع الماء .

والهيدرات الغازية هى مركبات ضمنية غير قياسية صيغتها العامة $M \cdot nH_2O$ حيث M جزىء مكون الهيدرات و $n \geqslant 5{,}67$ ، وهى مواد بلورية صلبة تشبه الثلج أو الجليد الهش ولكن شبكتها البلورية تمتاز عن الشبكة البلورية للجليد بثباتها فوق درجة الصفر المئوية واحتوائها على تجاويف (جيوب) داخلية ذات أبعاد معينة يمكنها استيعاب جزيئات عدد من المركبات مثل الميثان والايثان والبروبان والايسوبيوتان والاثيلين والبروبيلين والأسيتيلين .

تم تعيين بنية الهيدرات الغازية نتيجة الأبحاث التى قام بها شتاكلبرغ

فى الفترة الواقعة بين الأربعينات والخمسينات من القرن الحالى . وتبين أن وجود مكون الهيدرات يمكن أن يؤدى الى نشوء شبكة بلورية لنوعين مختلفين من جزيئات الماء المرتبطة فيما بينها بروابط هيدروجينية . وتتألف الخلية الأساسية فى بنية النوع الأول من ٤٦ جزىء ماء وتحوى تجويفين صغيرين لهما شكل ذو ١٢ سطحا رقطرهما الوسطى ٠,٥٢ نانومتر ، كما توجد فيها ستة تجاويف كبيرة لها شكل ذو ١٤ سطحا وقطرها الوسطى ٠,٥٩ نانومتر . أما الخلية الأساسية فى بنية النوع الثانى فتتألف من ١٣٦ جزىء ماء وتحتوى على ستة عشر تجويفا صغيرا (قطر كل منها ٠,٤٨ نانومتر) وثمانية تجاويف كبيرة (قطر كل منها ٠,٦٩ نانومتر) . واذا كان القطر الأعظم للجزيئات « الضيوف » أقل من ٠,٤٨ نانومتر ، امتلأت جميع التجاويف الصغيرة والكبيرة فى البنية البلورية للنوع الثانى . وعندها تأخذ n فى الصيغة العامة للهيدرات الغازية أصغر قيمة لها وهى ٥,٦٧ .

يشكل الميثان والهيدروكربونات C_2 هيدرات غازية ذات بنية من النوع الأول بينما يشكل الايسوبيوتان والبروبيلين هيدرات صيغتها $M \cdot 17\,H_2O$ وتوافق امتلاء التجاويف الكبيرة فقط فى بنية النوع الثانى . ولا يشترك البيوتان وقرائنه العليا التى يزيد القطر الأعظم لجزيئاتها عن ٠,٦٩ فى عملية تشكل الهيدرات . ومن المحتمل تشكل هيدرات غازية مختلطة تقوم فيها جزيئات لمركبات مختلفة بدور مكونات الهيدرات .

يرافق عدد من العمليات فى صناعة تكرير البترول والصناعة البتروكيميائية تشكل هيدرات تؤدى الى سد الأنابيب والأجهزة . وللحيلولة دون تشكلها أو التخلص منها فى حالة نشوئها يعمد الى اتباع الوسائل التالية : رفع درجة الحرارة (تسخين الغاز بالماء أو البخار الساخن) أو خفض الضغط أو خفض نسبة الماء فى الغاز عن طريق التجفيف أو الاستعانة بمواد اضافية خاصة (كالجليكولات والكحولات) تخفض الضغط الجزئى لبخار الماء .

يقترح استخدام الهيدرات الغازية فى تحلية ماء البحر . فمثلا ، يخلط البروبان السائل مع ماء البحر فتتشكل عندئذ هيدرات لا تستطيع الأملاح المنحلة فى الماء النفوذ الى شبكتها . وثمة تطبيق آخر للهيدرات الغازية

يهدف الى حفظ وتخزين الغازات الطبيعية والخاملة على شكل هيدرات .

ونشير هنا الى الدراسات المتعلقة بتجزئة المخاليط ثنائية المكونات والمخاليط متعددة المكونات بواسطة الضمائن المائية ونخص بالذكر منها طريقة نزع المركبتان من الغاز الطبيعى .

التفاعلات الأساسية للألكانات

لا تتأثر الألكانات بالعديد من المواد الكيميائية . ومن المتفق عليه أن تدرس خواصها الكيميائية بالتفصيل فى كتب الكيمياء العضوية . وعليه سنقتصر دراستنا هنا على العمليات الشائعة الاستعمال فى مجال صناعة البترول وأهمها الأكسدة والتحولات الحرارية والتى سنعرضها مفصلا فى البابين الحادى عشر والثانى عشر .

الأكسدة : تجرى أكسدة الألكانات العادية فى الطور السائل وبوجود المادة الحفازة $K - Mn$ وفى درجات حرارة غير مرتفعة (١٠٥ — ١٤٠°م) ويتكون بنتيجتها مزيج من الأحماض الدهنية (الدسمة) الاصطناعية . بالاضافة الى الأحماض الدهنية الاصطناعية تتكون أحماض دنيا أحادية وثنائية الكربوكسيل ذوابة فى الماء وأحماض هيدروكسيلية أيضا . وقد وضعت طريقة تكنولوجية أخرى للحصول على الكحولات الدهنية العليا بأكسدة البارافين فى وجود مركبات البورون . هذا ويمكن فى درجات الحرارة الأعلى من الدرجات المذكورة أن تتأكسد الألكانات فى الطور الغازى معطية مزيجا من مركبات حاوية على الأكسيجين مثل الألدهيدات والكيتونات والأحماض (راجع آلية الأكسدة فى الباب الثالث عشر) .

التحول مع بخار الماء . يتفاعل الميثان مع بخار الماء فى درجة حرارة مرتفعة :

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

ويستخدم المزيج الغازى الناتج للحصول على الكحول الميثيلى وفى عمليات أخرى .

تكسير الألكانات ان الألكانات غير ثابتة ثرموديناميكياً وتتفكك الى هيدروجين وكربون فى درجات الحرارة التالية (بالدرجات المطلقة) : الميثان ⩾ ٩٠٠ والايثان ⩾ ٥٠٠ والبروبان ⩾ ٤٠٠ والبيوتان ⩾ ٣٥٠ والبنتان ⩾ ٣٢٠ والهكسان والألكانات ذات العدد الكبير من ذرات الكربون فى الدرجة ٣٠٠ . ويجرى التفكك الحرارى للألكانات حسب الآلية المتسلسلة الشقية (راجع البابين الحادى عشر والثانى عشر) . وتطبق على نطاق واسع أثناء معالجة البترول عملية نزع الهيدروجين الحفزى من البارافين وتكسير قطارات التقطير المباشر بغية الحصول على الألكنات (راجع البابين الحادى عشر والثانى عشر) وكذلك عملية التحول الايسومرى للبيوتان والبنتان والهكسان بهدف زيادة العدد الأوكتانى للبنزين .

النترجة . يتفاعل الميثان حوالى الدرجة ٥٠٠°م مع HNO_3 أو NO_2 :

$$CH_4 + HNO_3 \rightarrow CH_3NO_2 + H_2O$$

يستعمل النيتروميثان كمذيب وفى صناعة المواد المتفجرة أيضا . ويلاحظ أثناء نترجة الألكانات حسب طريقة كونوفالوف (فى الدرجة ١٤٠°م وبواسطة HNO_3 المخفف) أن استبدال الرابطة الثالثة C—H بمجموعة النيترو أسهل مما هو عليه عند الرابطة الثانية التى يكون استبدالها ، هى الأخرى ، أسهل بكثير منه عند الرابطة الأولى .

وخلافا للنترجة فى درجات حرارة منخفضة ، فان النترجة فى درجات الحرارة المرتفعة (أعلى من ٤٠٠°م) تكون غير انتقائية .

الهلجنة . تنتمى عمليات هلجنة الألكانات الى التفاعلات المتسلسلة الشقية. ويميز بين الهلجنة الحرارية والهلجنة الكيميائية الضوئية والهلجنة بالمبادرات . وتستطيع ذرة الهالوجين الحرة المثارة أن تحل محل ذرة الهيدروجين فى الألكان العادى . وقد اكتشف هذا التفاعل عام ١٩٤٠ من قبل ديوما

$$Cl_2 \xrightarrow[Cl \rightarrow 2\dot{Cl}]{\text{جدار، ٢٥٠ — ٥٠٠°م}} \dot{Cl} + \dot{Cl}$$

ويستمر نمو السلسلة عن طريق ذرة الكلور التى تكونت فى مرحلة نشوء السلسلة :

$$\dot{Cl} + RH \rightarrow \dot{R} + HCl$$
$$\dot{R} + Cl_2 \rightarrow RCl + \dot{Cl}$$

وتكون السلسلة الناشئة أثناء كلورة النواتج التجارية مؤلفة من عشرات أو مئات الحلقات .

ويتم عادة قطع السلسلة أثناء الكلورة فى الطور الغازى اما على مادة حشو أو على جدار الوعاء :

$$\dot{Cl} \xrightarrow{\text{جدار}} Cl_{ads}$$

وأثناء كلورة الهيدروكربونات فى الطور السائل يحدث ، بشكل عام ، قطع ثنائى للسلسلة على شقوق حرة :

$$2RCH_2\dot{C}H_2 \begin{cases} \rightarrow RCH_2CH_2CH_2CH_2R \\ \rightarrow RCH=CH_2 + RCH_2CH_3 \end{cases}$$

يتم قطع السلسلة أثناء تفاعلات المشتقات الكلورية اما على ذرات الكلور $2\dot{Cl} \rightarrow Cl_2$ أو بشكل متقاطع $\dot{R} + \dot{Cl} \rightarrow RCl$.

يلعب توجيه هجوم المادة المتفاعلة دورا هاما أثناء هلجنة الهيدروكربونات البارافينية وذلك لأنه يؤدى الى تشكل هالوجينيدات الألكيل الايسومرية . ويتعين تركيب الايسومرات بالحركية (القابلية على الحركة) النسبية عند ذرات الهيدروجين المختلفة . وتتعلق القدرة التفاعلية لذرات الهيدروجين بوضعها فى ذرة الكربون الأولية أو الثانوية أو الثالثية . وهى تتغير حسب الترتيب التالى : ثالثى ⩾ ثانوى ⩾ أولى . ويؤدى ارتفاع درجة الحرارة الى جعل القدرات التفاعلية عند ذرات الهيدروجين متقاربة فيما بينها .

تحتل المشتقات الكلورية للميثان والبارافين مكانة هامة فى الصناعة . يحضر كلوريد الميثيل وكلوريد الميثيلين بكلورة الميثان فى الدرجة ٥٠٠ — ٥٥٠°م . ويحصل على الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون بالكلورة

الكيميائية الضوئية الكلوريد الميثيلين فى الطور السائل . وكما يتشكل كلوريد الاثيل بكلورة الايثان فى الطور الغازى بين الدرجتين ٤٥٠ — ٥٠٠°م . ولدى كلورة مزيج تجارى من n — البنتان والايسوبنتان فى الطور الغازى يتكون مزيج من سبعة ايسومرات لأحادى كلور البنتان ضيفتها العامة $C_5H_{11}Cl$ ويستخدم للحصول على مزيج من ايسومرات الكحولات الأميلية (البنتازول) . أما ناتج الاستبدال الجزئى للهيدروجين بالكلور فى جزء الألكانات C_{10}—C_{18} ، فيستخدم فى انتاج المواد الفعالة سطحيا مثل ألكيل أريل سولفونات :

$$C_{12}H_{25}Cl + C_6H_6 \xrightarrow[-HCl]{HCl_3} C_{12}H_{25} - C_6H_5 \xrightarrow[-H_2O]{+H_2SO_4} C_{12}H_{25} - C_6H_4 - SO_3H \xrightarrow[-H_2O]{+NaOH} C_{12}H_{25} - C_6H_4SO_3Na$$

تجرى كلورة البارافين فى الطور السائل بين الدرجتين ٧٠ و ١٢٠°م ويتكون بنتيجتها مزيج يحتوى على الكلور بنسبة تتراوح من ٤٠ : (كلور البارافين — ٤٠) الى ٧٠ ٪ (كلور البارافين — ٧٠) .

$$C_nH_{2n} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} C_nH_{2n-1}Cl \xrightarrow[-5HCl]{5Cl_2} C_nH_{2n-6}Cl_6 \xrightarrow[-16\ HCl]{+16\ Cl_2} C_nH_{2n-22}Cl_{22}$$

تستخدم البارافينات الأحادية الكلور فى صنع المواد التى تضاف الى زيوت التزليق أو التشحيم . ويستعمل كلور البارافين — ٤٠ كملدن ولتشريب الورق والأقمشة بهدف رفع قدرتها على مقاومة النار . وتطبق فى الصناعة بشكل واسع المشتقات الفلورية التى تنتج من فلورة بعض الأجزاء البترولية وتستخدم كزيوت تشحيم وتزليق مقاومة للحرارة والمواد الكيميائية وتعتبر من الموائع الهيدرولية الجيدة . وتسمى المشتقات الفلورية للميثان والايثان بالفريونات وهى تستعمل كمواد للتبريد وتحضر فى الصناعة عن طريق استبدال ذرات الكلور بالفلور فى كل من الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون ورباعى وخماسى وسداسى كلور الايثان وميثيل الكلوروفورم ولقد أعطيت الفريونات تسميات مختصرة توافق تركيبها الكيميائى مثل الفريون — ١٢ والفريون — ١١٣ وغيرهما . فالرقم الأخير من اليمين يدل على عدد ذرات الفلور ويزيد الرقم الثانى من اليمين عن عدد ذرات الهيدروجين بواحد بينما يقل الرقم الأول من اليسار عن عدد ذرات الكربون بواحد . هذا ويعتبر الفريون — ١٢ والفريون — ٢٢ والفريون — ١١٣ أكثر الفريونات أهمية فى الصناعة .

السلفنة . يسلفن حمض الكبريتيك المدخن (الأوليوم) ببطء أثناء التسخين البارافينات التى تحتوى فى سلسلتها على مجموعة ميثيلية :

$$CH_3CHCH_2CH_3 + H_2SO_4 \rightarrow CH_3\underset{CH_3}{\overset{SO_3H}{C}} - CH_2CH_3$$

الكلورة السلفونية . اكتشف فى الفترة الواقعة بين عامى ١٩٣٦ و ١٩٤٠ تفاعلان هامان للهيدروكربونات المشبعة هما الكلورة السلفونية والأكسدة السلفونية .

ويطبق تفاعل الكلورة السلفونية فى الصناعة على الكوجازين (الجزء العالى الغليان من البنزين الاصطناعى) . وفيما يلى آلية تفاعل الكلورة السلفونية :

تحليل ضوئى

$$Cl_2 \longrightarrow 2\dot{Cl}$$

$$C_nH_{2n+2} + \dot{Cl} \rightarrow C_nH_{2n+1} + HCl$$

$$C_nH_{2n+2} + SO_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}SO_2$$

$$C_nH_{2n+1}SO_2 + Cl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}SO_2Cl + \dot{Cl}$$

وهلم جرا .

تستعمل الكلوريدات السلفونية المحضرة من الكوجازين فى صناعة المنظفات . ولهذا الغرض تحول بفعل المواد القلوية الى أملاح لأحماض السلفونيك $AlK - SO_2ONa$.

تتفاعل الكلوريدات السلفونية الأليفاتية مع الكحولات والفنولات والأمينات مشكلة استرات وأميدات تستعمل كملدنات ومواد وسطية .

الأكسدة السلفونية . ان تفاعل الأكسدة السلفونية لا عكوس وناشر للحرارة ويتسرع بفعل الضوء أو المبادرات (initiators) :

$$RH + SO_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow RSO_2OH$$

وتتألف آلية الأكسدة السلفونية للألكانات من المراحل التالية :

$$\dot{R} + SO_2 \rightarrow R\dot{S}O_2$$

$$R\dot{S}O_2 + O_2 \rightarrow RSO_2O\dot{O}$$

$$RSO_2O\dot{O} + RH \rightarrow RSO_2OOH + \dot{R}$$

$$RSO_2O\dot{O} + SO_2 + H_2O \rightarrow RSO_2OH + H_2SO_4$$

يستهلك تشكل حمض الكبريتيك حوالى نصف كمية ثانى أكسيد الكبريت وذلك عند اضافة الماء . وفى حالة الهيدروكربونات الدنيا تجرى العملية تلقائيا بعد أول تعرض للاشعاع . بينما يتطلب التفاعل مع الهيدروكربونات العليا تعريض الكتلة المتفاعلة للضوء حتى ولو لم يدخل الماء فى التفاعل .

تتغير القدرة التفاعلية لمختلف ذرات الهيدروجين أثناء الأكسدة السلفونية كتغيرها أثناء الكلورة السلفونية : H — ثانوى > — H أولى > — H — ثالثى . وعلى العكس من ذلك ، فان الأكسدة تكون أسرع ما يمكن عند ذرة الكربون الثالثية .

تعطى عملية نزع الهيدروجين من البارافينات $C_{11}-C_{16}$ مزيجا من الأوليفينات الأحادية الموافقة (عملية « باكول ») . وتدخل هذه الأوليفينات فى صناعة ألكيل بنزول السلفونات والكحولات العليا وغيرها من مكونات المنظفات الاصطناعية والمواد الفعالة سطحيا .

لعبت عملية التحول الايسومرى لـ n — الألكانات دورا صناعيا هاما فى رفع العدد الأوكتانى للبنزين وبخاصة فى الأجزاء الرأسية (راجع الباب الثانى عشر) . وتجرى هذه العملية على مواد حفازة حمضية أحادية أو ثنائية الوظيفة وفى درجات حرارة منخفضة نسبيا (راجع الباب الثانى عشر) .

الباب السابع

الألكانات الحلقية فى البترول

٧ — ١ . معلومات عامة

تحدد الألكانات الحلقية (النفثينات) المكان الخاص لأنواع البترول سواء بين المركبات العضوية الطبيعية أو بين أنواع الوقود الخام ذات المنشأ العضوى (caustobioliths) . وتتراوح نسبتها فى البترول من ٢٥ الى ٧٥ ٪ (كتلة) .

تتواجد الألكانات الحلقية فى جميع الأجزاء . وتزداد نسبتها عادة كلما ازداد ثقل الجزء ولا تهبط الا فى الأجزاء الزيتية المرتفعة الغليان وذلك من جراء ارتفاع كمية البنى العطرية فيها . ويعتبر البترول المستخرج من حقول باكو وامبنسك غنيا بالألكانات الحلقية : اذ تبلغ نسبتها فيه ٤٠ — ٦٠ ٪ (كتلة) وقد تصل الى ٦٠ — ٨٠ ٪ (كتلة) فى بعض الأجزاء ، بينما تكون نسبتها أقل بكثير فى البترول المستخرج من المناطق الشرقية فى الاتحاد السوفييتى .

وأكثر الألكانات الحلقية ثباتا هى الألكانات ذات الحلقات الخماسية والسداسية . وهى تنتشر وتسود فى جميع أنواع البترول . وقد اكتشف فيها العديد من قرائن السيكلوبنتان والسيكلوهكسان . وتحتوى الأجزاء العليا من البترول على هيدروكربونات تتألف من حلقتين أو ثلاث حلقات تختلف فى بنائها ولكنها تشترك بذرتين كربونيتين (C_nH_{2n-2} C_nH_{2n-4}) . وعلاوة على ذلك ، فقد عثر فى البترول على هيدروكربونات عبارة عن مجموعات مختلفة من حلقات خماسية وسداسية أغلبها عطرية وتسمى بالهيدروكربونات الهجينة (راجع الباب الثامن) . ولم تكتشف فى البترول هيدروكربونات ثلاثية أو رباعية الحلقات .

هذا وتختلف نسبة الألكانات الحلقية وتوزعها فى الأجزاء البترولية تبعا لنوع البترول .

ان الألكانات الأحادية الحلقة والحاوية على سلسلة ألكيلية جانبية طويلة أقل ثباتا ثرموديناميكيا من الألكانات التى استبدلت فيها ذرتان أو ثلاث ذرات من الهيدروجين بشقين أو ثلاثة شقوق أقصر من السلسلة الجانبية السابقة . ولهذا يوجد حد واضح لتعقد الألكانات الأحادية الحلقة .

يتعين توزع الألكانات الحلقية فى أنواع البنى المختلفة بتركيب البترول والمجال الحرارى الذى يتقطر فيه الجزء . فمثلا ، تختفى الألكانات الأحادية الحلقة فى الأجزاء ٣٠٠ ــ ٣٥٠°م وتوجد الألكانات الثنائية الحلقة فى الأجزاء المحصورة بين الدرجتين ١٦٠ و ٥٠٠°م ، علما أن كميتها تتضاءل بشكل واضح بعد الدرجة ٤٠٠°م . أما الألكانات ثلاثية الحلقات ، فتوجد فى الأجزاء الأعلى من ٣٥٠ ــ ٤٠٠°م . وتجدر الاشارة هنا الى أن هذا التوزيع قد يختلف نوعا ما من بترول الى آخر .

كانت دراسة تركيب الألكانات الحلقية بالطرائق الكيميائية تصطدم حتى وقت قريب بصعوبات حجة . ولكن الطرائق الآلية الحديثة ، وكذلك طريقة الكروماتوغرافيا ، الغازية الشعرية ، ساعدت فى الحصول على معطيات موثوق بها ومضمونة على الأقل بالنسبة الى أجزاء البترول الخفيفة .

٧ ــ ٢ . الألكانات الأحادية الحلقة

تتجمع الألكانات الأحادية الحلقة والتى تحوى من خمس ذرات الى ثماني ذرات كربونية فى الجزىء ، فى الجزء الذى يبدأ غليانه فى الدرجة ١٢٥ م. ولتقدير نسبتها العامة فى هذا الجزء درست أنواع البترول المستخرجة من الحقول النموذجية (الجدول ٧ ــ ١) ، وتبين أن مردود الجزء الذى يبدأ غليانه فى الدرجة ١٢٥°م يتراوح من ٠,٨ الى ١٣,٩ ٪ (كتلة) وأن نسبة هيدروكربونات فصيلة السيكلوبنتان فيه تنحصر بين ١٤,٥ ٪ (بترول سورغوت) و ٥٣ ٪ (بترول ايخابينسك) كما تتراوح نسبة السيكلوهكسانات

الجدول ٧ ــ ١

التركيب الجماعى للجزء ١٢٥°م ($C_6 - C_8$) فى بعض أنواع البترول مقدرا بالنسب المئوية الكتلية

حسب معطيات بتروف

البترول	مردود الجزء ١٢٥°م	ألكانات عادية	ألكانات متفرعة	هيدروكربونات فصيلة السيكلوبنتان	هيدروكربونات فصيلة السيكلوهكسان	آريانات
غروزنى البارافينى	٦,٨	٢٨,٥	٢٧,٥	٢٢,٠	٢٠,٠	٢,٠
سورغوت	٥,٧	٤١,٥	٣٠,٠	١٤,٥	١٤,٠	—
بارومايسك	١٣,٩	١٤,٥	١٦,٠	٣١,٠	٣١,٠	٧,٥
ايخابينسك	٧,٠	٤,٠	١١,٥	٥٣,٥	٢٧,٠	٤,٥
باكو (غريازيفايا سوبكا)	٠,٨	١,٥	٢٠,٠	٤١,٥	٣٦,٥	٠,٥
باكو (نفتينى كامنى)	٢,٤	٢,٠	٤٦,٠	٢٥,٥	٢٦,٥	آثار

فيه من ١٤ ٪ (بترول سورغوت) الى ٣٦,٥ ٪ (بترول باكو ، حقل غريازيفايا سوبكا) .

الألكانات الحلقية من فصيلة السيكلوبنتان

يتضح من الجدول ٧ ــ ٢ الذى يتضمن معطيات عن تركيب هيدروكربونات فصيلة السيكلوبنتان أن نسبة السيكلوبنتان ليست كبيرة فى معظم أنواع البترول ولا تتجاوز ٣ ٪ (كتلة) من مجموع الألكانات الحلقية فى هذه الفصيلة . أما نسبة ميثيل السيكلوبنتان ، فتصل فى بترول سورغوت الى ٢٤,٥ ٪ (كتلة) بينما تنعدم عمليا فى بترول باكو .

تشكل الهيدروكربونات C_7 الكتلة الأساسية بين مركبات فصيلة السيكلوبنتان وتبلغ نسبتها ٤٠ ــ ٤٨,٥ ٪ (كتلة) فى أنواع بترول غروزنى البارافينى وسورغوت وبارومايسك وايخابينسك . حتى أن نسبة الألكانات الحلقية C_7 تصل الى ٢٨ ٪ (كتلة) فى بترول باكو الذى لا يحوى سوى آثار

الجدول ٧ – ٢

نسبة الهيدروكربونات $C_5 - C_8$ التابعة لفصيلة السيكلوبنتان فى بعض أنواع البترول مقدرة بالنسب المئوية الكتلية

حسب معطيات بتروف

الهيدروكربونات	أنواع البترول				
	بترول غروزنى البارافينى	بترول سورغوت	بترول باروماىسك	بترول ايخابينسك	بترول باكو: غريازيفايا سوبكا	بترول باكو: نفتينى كامنى
السيكلوبنتان	٢,٥	٣,٠	١,٠	١,٠	آثار	آثار
ميثيل السيكلوبنتان	١٩,٥	٢٤,٥	١٧,٠	٨,٠	آثار	٢
السيكلوبنتانات C_6	٤٨,٥	٤٠,٠	٤٧,٠	٤٠,٠	١٢,٠	٢٨
اثيل السيكلوبنتان	٨	٢٩,٠	١٤	١٠	١٧	٩
١، ١ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتان	١٢	٨,٥	٥	١٢	٣٣	آثار
١، ٣ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتانات*	٤٠	٣٠,٠	٤٠	٥٣	٣٦	٣٥
١، ٢ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتانات*	٤٠	٣٢,٥	٤١	٢٥	١٤	٥٦
السيكلوبنتانات C_8	٢٩,٥	٣٢,٥	٣٥,٠	٥١,٠	٨٨	٧٠
١، ٣ – ثلاثى ميثيل السيكلوبنتان	٢٤,٥	٢٠,٠	١٦,٥	٢٣,٥	٢٣	١٢,٥
١، ١، ٢ – ثلاثى ميثيل السيكلوبنتان	٤,٠	٤,٥	٢,٥	١,٥	٨	٨
١، ٢، ٤ – ثلاثى ميثيل السيكلوبنتانات*	٢٤,٠	١٩,٠	٢٢,٠	٢٠,٠	٢٥	٢٣
١، ١، ٣ – ثلاثى ميثيل السيكلوبنتانات*	١٩,٥	١٧,٠	٣٧,٠	٣٥,٠	١٦	٣١,٥
ميثيل اثيل السيكلوبنتانات	٢٨,٠	٣٩,٥	٢١,٠	٢٠,٠	٢٨	٢٥

* مجموع الايسومرات الفراغية .

من السيكلوبنتان وميثيل السيكلوبنتان . وتجدر الاشارة هنا الى أن تركيب الهيدروكربونات C_7 يغلب فيه الهيدروكربونان الأكثر ثباتا : ١ ، ٢ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتان و ١ ، ٣ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتان ، أى الهيدروكربونان الحاويان على مجموعتين ميثيليتين فى ذرتين كربونيتين مختلفتين من حلقة السيكلوبنتان . وتوجد فيه كمية أقل من ١ ، ١ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتان واثيل السيكلوبنتان .

الجدول ٧ – ٣

نسبة الهيدروكربونات C_9 التابعة لفصيلة السيكلوبنتان فى بعض أنواع البترول مقدرة بالنسبة المئوية الكتلية

حسب معطيات بتروف

الهيدروكربونات	أنواع البترول				
	بترول غروزنى	بترول سورغوت	بترول باروماىسك	بترول ايخابينسك	بترول باكو: غريازيفايا سوبكا	بترول باكو: نفتينى كامنى
١، ٢، ٣، ٤ – رباعى ميثيل السيكلوبنتان*	١٠	١٨	١٧,٥	٣٢	٦,٥	٤,٥
١، ١، ٢، ٤ – رباعى ميثيل السيكلوبنتان*	٢,٥	٢	٢	٣	آثار	آثار
١، ٤–ثنائى ميثيل –٢– اثيل السيكلوبنتان*	٣٣	٢١	٢٢,٥	١٤	٢٠	١٩,٥
١، ٢–ثنائى ميثيل–٣– اثيل السيكلوبنتان*	٢٢,٥	٢١	٢١	٢٣	٢٣	٢٨
١، ١–ثنائى ميثيل–٣– اثيل السيكلوبنتان	٨	٢,٥	١٠	٦	٣	٣,٥
مجموع السيكلوبنتانات ثنائية الاستبدال	٢٤	٣٥,٥	٢٧	٢٢	٤١,٥	٤٤,٥

* مجموع الايسومرات الفراغية.

وتوجد فى الجزء الذى يبدأ غليانه فى الدرجة ١٢٥ م نسبة كبيرة من السيكلوبنتانات C_6 ، تبلغ ٢٩,٥ ٪ فى بترول غروزنى البارافينى وتشكل فى بترول باكو (حقل غريازيفاياسوبكا) ٨٨ ٪ من مجموع الألكانات الحلقية فى الجزء . وتتمثل هذه السيكلوبنتانات هنا أساسا بثلاثى ميثيل السيكلوبنتانات و ميثيل اثيل السيكلوبنتان. وكما هو الحال عند ثنائى ميثيل السيكلوبنتانات ، فان السيكلوبنتانات الحاوية على بدلاء عند ذرات كربونية مختلفة هى السائدة بين هذه الهيدروكربونات . وندرج فى الجدول ٧ — ٣ تركيب الهيدروكربونات C_9 التابعة لفصيلة السيكلوبنتان . ويتضح منه أن الهيدروكربونات السائدة بينها هى ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ — رباعى ميثيل السيكلوبنتان و ١ ، ٤ — ثنائى ميثيل — ٢ — اثيل السيكلوبنتان و ١ ، ٢ — ثنائى ميثيل — ٣ — اثيل السيكلوبنتان . أما الهيدروكربونات الحاوية على بديل عند ذرة واحدة من الكربون فى السيكلوبنتان ، مثل ١ ، ١ ، ٢ ، ٤ — رباعى ميثيل السيكلوبنتان ، فتوجد بكميات قليلة لا تتعدى ٣ ٪ من جزء الألكانات الحلقية C_9 .

تبين معطيات الجدول ٧ — ١ أن قوانين توزع ايسومرات الألكانات الحلقية التابعة لفصيلتى السيكلوبنتان والسيكلوهكسان قريبة جدا فى جميع أنواع البترول وذلك بالرغم من أن هذه الأنواع تختلف سواء من حيث نسبة المكونات الخفيفة فيها أو بتركيبها الجماعى أيضا . وتتوفر فى الوقت الحاضر معطيات حول توزع الألكانات الحلقية C_7 — C_9 فى العديد من أنواع البترول المحلية والأجنبية . وتؤكد هذه المعطيات ان توزع الهيدروكربونات الحلقية فى جميع أنواع البترول المدروسة هو نفسه تقريبا كما فى الأمثلة المذكورة أعلاها .

الألكانات الحلقية من فصيلة السيكلوهكسان

يتضمن الجدول ٧ — ٤ نسبة الألكانات الحلقية التابعة لفصيلة السيكلوهكسان فى بعض أنواع البترول . ويتضح منه أن نسبة السيكلوهكسان تتغير ضمن مجال واسع ابتداء من ١ ٪ (كتلة) فى بترول باكو (غريازيفايا سوبكا)

وحتى ١٨ ٪ (كتلة) فى بترول سورغوت وهى تفوق كثيرا نسبة السيكلوبنتان . ويلاحظ أن نسبة ميثيل السيكلوهكسان ذى الطاقة الحرة الأقل من طاقة السيكلوهكسان تزيد من مرتين الى ست مرات عن نسبة السيكلوهكسان . ويعتبر ميثيل السيكلوهكسان مكونا أساسيا فى عدد من أنواع البترول (ايخابينسك وباروماياسك وسورغوت وغروزنى) [٣٦,٥ — ٥٠ ٪ (كتلة)] . وقد اكتشفت الكيل السيكلوهكسانات C_8 بكمية وافرة فى الجزء الذى يبدأ غليانه فى الدرجة ١٢٥°م . وأقل نسبة لها توجد فى بترول غروزنى البارافينى [٣٥ ٪

الجدول ٧ — ٤

نسبة الهيدروكربونات C_7 — C_9 التابعة لفصيلة السيكلوهكسان، ٪ (كتلة)

حسب معطيات بتروف

الهيدروكربونات	البترول				
	غروزنى	سورغوت	باروماياسك	ايخابينسك	بترول باكو
					غريازيفايا سوبكا	نفتيشى كامنى
السيكلوهكسان	١٥	١٨	١٣,٥	٩,٥	١	١,٥
ميثيل السيكلوهكسان	٥٠	٤٢	٤٩,٥	٣٦,٥	٦	٤
السيكلوهكسانات C_8:	٣٥	٤٠	٣٧	٥٤	٩٣	٩٤,٥
١ ، ٢ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسانات*	١٩	١٥	٢٢	٢٦	٢٧,٥	٤٤
١ ، ٣ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسانات*	٢٥	—	٢٥,٥	٣٤	٣٤	١٩
١ ، ٤ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان*	١٥	٤١	١٦,٥	١٧	١٧	٢٤,٥
اثيل السيكلوهكسان	٤١	٤٤	٣٦,٥	٢٣	٢٣	١٢,٥

* مجموع الايسومرات الفراغية . لم تؤخذ بعين الاعتبار الكميات الضئيلة من ١ ، ١ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان .

(كتلة)] بينما المركبات السائدة فى بترول باكو (غريازيفايا سوبكا ونفتينى كامنى) [٩٣ – ٩٤ ٪ (كتلة)] .

توجد بين السيكلوهكسانات المستبدلة C_6 (راجع الجدول ٧ – ٤) ١ ، ٢ – و ١ ، ٣ – و ١ ، ٤ – ثنائى ميثيل السيكلوهكسانات واثيل السيكلوهكسان ، وقد عثر على كميات قليلة جدا من ١ ، ١ – ثنائى ميثيل السيكلوهكسان . وهذا يعنى أن السيكلوهكسانات الحاوية على بدلاء فى ذرات الكربون المختلفة هى السائدة هنا كما فى حالة ثنائى ميثيل السيكلوبنتانات . وتتراوح نسبة هذه الايسومرات فى مجال ضيق . وعلى العكس من ذلك ، فان نسبة اثيل السيكلوهكسان فى الجزء الذى يبدأ غليانه فى الدرجة ١٢٥°م تتراوح من ١٢,٥ ٪ (كتلة) فى بترول باكو (نفتينى كامنى) الى ٤١ ٪ (كتلة) فى بترول غروزنى البارافينى . ويتضح من الجدول ٧ – ٥ المتضمن تركيب الهيدروكربونات C_6 التابعة لفصيلة السيكلوهكسان أنه توجد بينها هيم – سيكلوهكسانات (البادئة – هيم تعنى استبدال ذرتى هيدروجين تخصان ذرة كربون واحدة) وسيكلوهكسانات ثنائية وثلاثية الاستبدال . ولا تختلف نسبة هذه الهيدروكربونات الا قليلا فى أنواع البترول ، ولكن يغلب بين هيم – السيكلوهكسانات ١ ، ١ ، ٣ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان الأكثر ثباتا ثرموديناميكيا (٧٤ – ٨٣ ٪ من مجموع هيم – السيكلوهكسانات) ويتواجد كل من ١ ، ١ ، ٢ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان و ١ ، ١ ، ٤ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان بنسبة أقل بكثير (٣ – ١٥ ٪) . ويسود ١ ، ٢ ، ٤ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان (٦١ – ٨٠ ٪) بين السيكلوهكسانات ثلاثية الاستبدال بينما وجدت آثار فقط من ١ ، ٣ ، ٥ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان فى بترول بارومايسك وبترول باكو (غريازيفايا سوبكا) وبلغت نسبته ٩ ٪ فى بترول سورغوت وبترول باكو المستخرج من حقل كاراداغ . ويلاحظ بين السيكلوهكسانات ثنائية الاستبدال أن نسبة ١ – ميثيل – ٣ – اثيل السيكلوهكسان تفوق مرة ونصف الى مرتين نسبة ١ – ميثيل – ٤ – اثيل السيكلوهكسان .

الجدول ٧ – ٥

نسبة الهيدروكربونات C_6 التابعة لفصيلة السيكلوهكسان ، ٪ (كتلة)

حسب معطيات بترول

الهيدروكربونات	البترول				
	غروزنى	سورغوت	بارومايسك	بترول باكو	
				نفتينى كامنى	كاراداغ*
هيم – مشتقات السيكلوهكسان	٣٦	١٧	٣٦	٣٠	٤٠
١ ، ١ ، ٢ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان	٣	–	٧	١٥	٥
١ ، ١ ، ٣ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان	٨٥	–	٨٣	٧٤	٨٣
١ ، ١ ، ٤ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان	١٢	–	١٠	١١	١٢
السيكلوهكسانات ثلاثية الاستبدال	٣٢	٥٥	٣٥	٣٥	٣٦
١ ، ٢ ، ٣ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان**	١٧	٣٠	٢١	٢١	١٩
١ ، ٢ ، ٤ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان**	٨٠	٦١	٧٩	٧٩	٧٢
١ ، ٣ ، ٥ – ثلاثى ميثيل السيكلوهكسان**	٣	٩	آثار	آثار	٩
السيكلوهكسانات ثنائية الاستبدال	٣٢	٢٨	٢٩	٣٤	٢٤
١ – ميثيل – ٣ – اثيل السيكلوهكسان**	٦١	٦٨	٥٨	٥٨	٥١
١ – ميثيل – ٤ – اثيل السيكلوهكسان**	٣٩	٣٢	٤٢	٤٢	٤٩

* التكاثف الغازى .

** مجموع الايسومرات الفراغية.

يمكن أن تفسر النسب المذكورة أعلاه بين الايسومرات الفراغية انطلاقا من المبدأ الأساسى للتحليل الامتثالى الذى يؤكد حدوث أصغر تدافع بين الذرات غير المترابطة . ففى حالتنا هذه يتعين الثبات الثرموديناميكى النسبى للايسومرات الفراغية بطاقة التأثير المتبادل بين ذرات الهيدروجين فى الشقوق (الجذور) البديلة (الميثيلية والايثيلية) ، أى أنه يتعلق بالأوضاع الفراغية للشقوق بالنسبة لبعضها البعض . وهذا التأثير المتبادل يظهر واضحا عند

الايسومرات — سيس ويزداد حسب الترتيب التالى : ثنائى ميثيل — وميثيل ألكيل — وثنائى ألكيل — . ويعتبر الايسومر — ترانس أكثر ثباتا ثرموديناميكيا بين الزوجين الايسومريين [١ ، ٢ — ثنائى ميثيل السيكلوبنتان . وفى حالة ١ ، ٣ — ثنائى ميثيل السيكلوبنتان ينعدم فى الايسومرين (سيس وترانس) التأثير المتبادل بين ذرات الكربون غير المرتبطة فيما بينها ، ولهذا يكون الثبات الثرموديناميكى واحدا تقريبا عند هذين الايسومرين (الجدول ٧ — ٦) .

والايسومر — ترانس ، ترانس هو الأكثر ثباتا ثرموديناميكيا فى حالة ١ ، ٢ ، ٣ — ثلاثى ميثيل السيكلوبنتان ولكن ادخال مجموعة ألكيلية ثالثة الى حلقة السيكلوبنتان يرفع الى حد ما ثبات الايسومر — ترانس ، سيس .

اذن ، فالايسومر — ترانس ، ترانس هو الأكثر ثباتا ثرموديناميكيا بين الايسومرات الأربعة الممكنة [١ ، ٢ ، ٤ — ثلاثى ميثيل السيكلوبنتان ويليه الايسومر — سيس ، سيس ثم الايسومر — سيس ، ترانس . أما الايسومر — ترانس ، سيس غير الثابت ثرموديناميكيا ، فلا يصادف عمليا بين الايسومرات الفراغية [١ ، ٢ ، ٤ — ثلاثى ميثيل السيكلوبنتان .

وفى حالة ١ ، ٤ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان يكون الايسومر الأكثر ثباتا ثرموديناميكيا هو الايسومر — ترانس ذو التوجيه الاستوائى للبديلين . وعلى العكس ، فان التأثيرات الناجمة عن تقاوب الوضع — سيس تنعدم فى الايسومر — سيس [١ ، ٣ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان ، ويكون هذا الايسومر أكثر ثباتا عندما تقع المجموعتان الميثيليتان فى وضعين استوائيين .

يتضح من الجدول ٧ — ٦ أن طبيعة البترول لا تؤثر على العلاقة المتبادلة بين الايسومرات الفراغية بل ان هذه العلاقة تتعين أساسا بعوامل الثبات الثرموديناميكى . بيد أن وجود بعض الألكانات الحلقية (ميثيل السيكلوهكسان ، اثيل السيكلوهكسان) فى البترول بنسبة عالية تفوق النسبة التوازنية يعود ، على ما يبدو ، الى منشأ البترول كما يرتبط بمراحل تطور المادة الأصلية المكونة للبترول .

الجدول ٧ — ٦

النسبة بين الايسومرات الفراغية للألكانات الحلقية فى بعض أنواع البترول

حسب معطيات بتروف

الهيدروكربونات	البترول						
	غروزنى	باربوباسك	داغاجيك	ايخابينسك	بترول باكو: فريازيفايا سوبكا	بترول باكو: نفتيني كامنى	ماركوفو (شرق سيبيريا)	سورغوت
١،٣ — ثنائى ميثيل السيكلوبنتانات (ترانس/سيس)	٨٩ : ١١	٨٧ : ١٣	٨٦ : ١٤	٨٥ : ١٥	٨٦ : ١٤	٩٢ : ٨	٨٨ : ١٢	٨٩ : ١١
١،٣ — ثنائى ميثيل السيكلوبنتانات (سيس/ترانس)	٥٧ : ٤٣	٥٢ : ٤٨	٥١ : ٤٩	٥١ : ٤٩	٥٣ : ٤٧	٦٠ : ٤٠	٥٨ : ٤٢	٥٦ : ٤٤
١،٢،٣ — ثلاثى ميثيل السيكلوبنتانات (ترانس/ترانس، سيس)	٧٦ : ٢٤	٨٧ : ١٣	٧٥ : ٢٥	٨١ : ١٩	٨١ : ١٩	٨٤ : ١٦	٨٩ : ١١	٨٦ : ١٤
١،٢،٤ — ثلاثى ميثيل السيكلوبنتانات (ترانس، سيس)	٨٩ : ١١	٨٦ : ١٤	٨٦ : ١٤	٧٤ : ٢٦	٨٠ : ٢٠	٨٦ : ١٤	٥٠ : ١٠	٨٨ : ١٢
سيس/ترانس + سيس، سيس ثنائى ميثيل السيكلوهكسانات (٣،١ = سيس + ٤،١ — ترانس) / (٣،١ — ترانس + ٤،١ — سيس) *	٩٠ : ١٠	٨٨ : ١٢	٨٦ : ١٤	٩٠ : ١٠	٨٣ : ١٧	٨٨ : ١٢	٩١ : ٩	٨٥ : ١٥

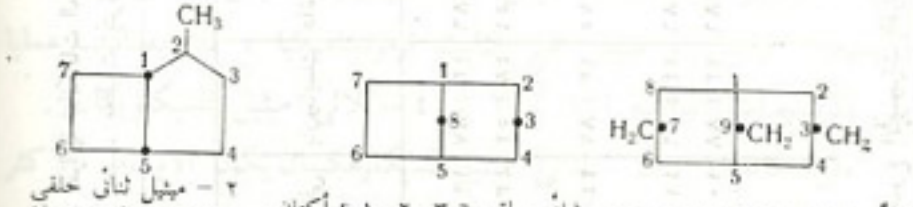
* نسبة مجموع الايسومرات الفراغية الأكثر ثباتا الى مجموع الايسومرات الفراغية الأقل ثباتا .

٧ – ٣ . الألكانات المتعددة الحلقات

توجد كمية كبيرة من الألكانات الحلقية فى الأجزاء الأعلى من ٤٠٠°م . كما أن نسبتها تبلغ ٧٠ – ٨٠ ٪ (كتلة) فى الأجزاء ٤٠٠ – ٥٥٠°م من أنواع البترول البارافينى مثل بترول سوراخانسك وغروزنينسك .

تحتوى الألكانات الحلقية فى الأجزاء العليا من البترول على حلقة أو عدة حلقات ذات سلاسل ألكيلية فرعية طويلة . وتكون هذه الهيدروكربونات صلبة فى درجة حرارة الغرفة ، كما أن الألكانات الحلقية ذات البنية المتكاثفة الصلبة هى مواد صلبة فى درجة حرارة الغرفة أيضا .

وقد اكتشفت فى بترول كاليفورنيا ألكانات حلقية يبلغ عدد ذرات الكربون فيها ٧ و ٨ و ٩ ذرات ولها بناء ثنائى الحلقة يتضمن روابط داخلية بين المجموعات الميثينية :



٢ – ميثيل ثنائى حلقى [٣، ٣، ١] نونان — ثنائى حلقى [٣، ٢، ١] أوكتان — ثنائى حلقى [٣، ٢، صفر] هبتان

توجد فى البترول هيدروكربونات معقدة ومتعددة الحلقات يختلف بناء حلقاتها فى الجزىء .

بدأت كيمياء الألكانات المتعددة الحلقات تتطور تطورا شديدا فى السنوات الأخيرة فقط وثبت فى المراحل الأولى من هذا التطور أن نسبة هذه الالكانات فى انواع البترول تختلف من بترول الى آخر وتتراوح ضمن مجال واسع .

وكانت أول الهيدروكربونات الثنائية الحلقة التى اكتشفت فى أنواع البترول الأمريكى هى ترانس – الدكالينات وسيس – البنتالان . كما استخلص من بترول كاليفورنيا كل من النوربورنان ومشتقاته الميثيلية وثنائى حلقى [٣ ، ٣ ، صفر] الأوكتان ، وثنائى حلقى [٣ ، ٣ ، ١] الأوكتان ، وثنائى حلقى

[٢، ٢، صفر] الأوكتان ، وترانس – ثنائى حلقى [٤، ٣ ، صفر] النونان وسيس – ثنائى [حلقى ٤ ، ٣ ، صفر] النونان .

اكتشف الباحث زيلينسكى الهيدريندان والدكالين فى البنزين المحضر من بترول روماشكينو وبترول بالاخانسك. واستخلص بتروف بطريقة الانتشار الحرارى من الجزء ١٢٥ – ١٥٠°م من بترول غريازيفايا سوبكا (باكو) مجموعة مركزة من الألكانات الثنائية الحلقة $C_9 - C_9$ وقام بتعيين وفرز ١٨ مركبا منها (الجدول ٧ – ٧) .

ولم يعين من بين الهيدروكربونات المشبعة الثلاثية الحلقة سوى ثلاثى حلقى [٣ ، ٣ ، ١ ، ٣،٧١] الديكان (الأدامانتان) وبعض قرائنه .

والأدامانتان ذو بناء متعدد السطوح فريد فى نوعه . وقد استخلص لأول مرة من بترول غودونين (تشيكوسلوفاكيا) ودرس عام ١٩٣٣ . وتبين أنه مادة بلورية تنصهر فى الدرجة ٢٦٩° مئوية (وهى أعلى درجة انصهار عند جميع الهيدروكربونات المعروفة) ، ويتألف جزيئه من ثلاث حلقات هكسانية متكاثفة لها شكل الكرسى . وتجدر الاشارة الى أن الوضع الفراغى لذرات الكربون فى جزىء الأدامانتان يشبه تماما وضعها فى الشبكة البلورية للماس .

تطبق مشتقات الأدامانتان (الجدول ٧ – ٨) على نطاق واسع فى مختلف المجالات (كعقاقير وبوليمرات وغيرها) .

ان نسبة الأدامانتان فى أنواع البترول المستخرج فى الاتحاد السوفييتى (بما فى ذلك الأنواع النفثينية المستخرجة من حقول بالاخان وسوراخان) ليست عالية وتتراوح من ٠,٠٠٤ الى ٠,٠١ ٪ (كتلة) . وقد استخلص وفرز من الجزء ٢٠٠ – ٢٢٥°م من بترول بالاخان الثقيل (باكو) ٢٤ مشتقا ألكيليا للأدامانتان تركيبها $C_{11} - C_{14}$ وتحوى بدلاء ميثيلية واثيلية . وتبلغ النسبة الكلية لألكيلات الأدامانتان ٠,٠٢ ٪ أى أنها تفوق عشرون مرة نسبة الأدامانتان نفسه فى هذه البترول .

ثبت حتى الوقت الحاضر أنه توجد فى أنواع البترول المختلفة مشتقات ألكيلية للأدامانتان أحادية وثنائية وثلاثية ورباعية الاستبدال تحوى بدلاء

الجدول ٧ — ٧

نسبة الألكانات الثنائية الحلقة $C_8 - C_9$ المستخلصة والمعينة في بترول غريازيفايا سوبكا ، ٪ (كتلة)

حسب معطيات بتروف

الهيدروكربونات	النسبة الى البترول	النسبة الى مجموع الأيسومرات
C_8H_{14}		
اكسو — ٢ — ميثيل ثنائي حلقي ٢، ٢، ١ هبتان	٠,٠٠٠١	٠,٤
اندو — ٢ — ميثيل ثنائي حلقي ٢، ٢، ١ هبتان	٠,٠٠٠٠٢	٠,١
ثنائي حلقي ٣، ٣، صفر أوكتان	٠,٠١٧	٦٧,٩
ثنائي حلقي ٣، ٢، ١ أوكتان	٠,٠٠٨	٣١,٦
C_9H_{16}		
١ — ميثيل ثنائي حلقي ٣، ٣، صفر أوكتان	٠,٠٣٢	١٦,٤
١ — ميثيل ثنائي حلقي ٣، ٢، ١ أوكتان	٠,٠٢٧	١٣,٨
١ — ميثيل ثنائي حلقي ٢، ٢، ٢ أوكتان	٠,٠١٥	٧,٦
اندو — ٣ — ميثيل ثنائي حلقي ٣، ٣، صفر أوكتان	٠,٠١٨	٩,٢
اكسو — ٢ — ميثيل ثنائي حلقي ٣، ٣، صفر أوكتان	٠,٠٥٢	٢٦,٦
اكسو — ٣ — ميثيل ثنائي حلقي ٣، ٢، ١ اوكتان	٠,٠١٨	٩,٢
اكسو — ٣ — ميثيل ثنائي حلقي ٣، ٣، صفر اوكتان	٠,٠٠٧	٣,٦
اكسو — ٦ — ميثيل ثنائي حلقي ٣، ٢، ١ اوكتان	٠,٠٠٥	٢,٥
اندو — ٢ — ميثيل ثنائي حلقي ٣، ٣، صفر أوكتان	٠,٠٠٦	٣,١
اندو — ٢ ميثيل ثنائي حلقي ٣، ٢، ١ أوكتان	٠,٠٠٥	٢,٥
٢ — ميثيل ثنائي حلقي ٢، ٢، ٢ اوكتان	٠,٠٠١	٠,٥
اندو — ٦ — ميثيل ثنائي حلقي ٣، ٢، ١ أوكتان	٠,٠٠٢	١,٠
ترانس — ثنائي حلقي ٤، ٣، صفر نونان	٠,٠٠٧	٣,٥
اكسو — ٢ — ميثيل ثنائي حلقي ٣،٢،١ أوكتان	٠,٠٠١	٠,٥
سيس — ثنائي حلقي ٤، ٣، صفر نونان	—	—

ميثيلية واثيلية في أماكن مختلفة في نواة الأدامانتان. فبالاضافة الى مشتقا
الأدامانتان الألكيلية الأكثر ثباتا والحاوية على بدلاء عند ذرات الكربو
الرئيسية الثالثية في نواة الأدامانتان (الأماكن ١ و ٣ و ٥ و ٧) ، وكبا يختلف فيها وضع البدلاء الميثيلية . ويتضمن الجدول ٧ — ٩ معطيات

الجدول ٧ — ٨

نسبة هيدروكربونات فصيلة الأدامانتان المستخلصة والمعينة في بترول غريازيفايا سوبكا ، ٪ (كتلة)

حسب معطيات بتروف

الهيدروكربونات	النسبة الى البترول	النسبة الى مجموع الهيدروكربونات
مانتان	٠,٠٢٧	٩,٥
— ميثيل أدامانتان	٠,٠٩١	٣٢
— ميثيل أدامانتان	٠,٠٤٩	١٧
٣ — ثنائي ميثيل أدامانتان	٠,٠٧٦	٢٦,٥
٣، ٥ — ثلاثي ميثيل أدامانتان	٠,٠٤٣	١٥

تشفت في البترول مشتقات الكيلية أخرى تحوى بدلاء عند ذرات الكربون
انوية (الأماكن ٢ و ٤ و٦) . اذن فالنسبة بين ايسومرات المشتقات
الكيلية للأدامانتان في أنواع البترول المختلفة لا توافق النسبة التوازنية .

لم يعثر بين المواد ذات المنشأ النباتي والحيواني على مركبات تحوى
ة الأدامانتان . والمعتقد أن هيدروكربونات فصيلة الأدامانتان قد تشكلت
جة عمليات ثانوية مثل عمليات التحول الايسومرى لهيدروكربونات أخرى
ثية الحلقة موجودة في البترول . ويؤكد ذلك التطابق الجيد بين نسبة
شتقات الألكيلية للأدامانتان في البترول ونسبتها في المخاليط غير المتوازنة
تكونة أثناء التحول الايسومرى الحفزى للألكانات الثلاثية الحلقة .

وثمة صعوبات جمة تعترض فرز وتعيين الألكانات الثنائية الحلقة ذات
ركيب C_{10} وما فوق .

استطاع بتروف تعيين النسبة الكمية بين ثنائي ميثيل ثنائي حلقي ٣ ،
، ١ الأوكتانات وثنائي ميثيل ثنائي حلقي [٣ ، ٣ ، صفر] الأوكتانات في
بترول باكو المستخرج من حقول غريازيفايا سوبكا. وتم فرز وتعيين ١٢

الجدول ٧ — ٩

توزع الهيدروكربونات حسب بنيتها فى الجزء ١٢٥ — ٢٣٠°م
من بترول غريازيفايا سوبكا

حسب معطيات بتروف

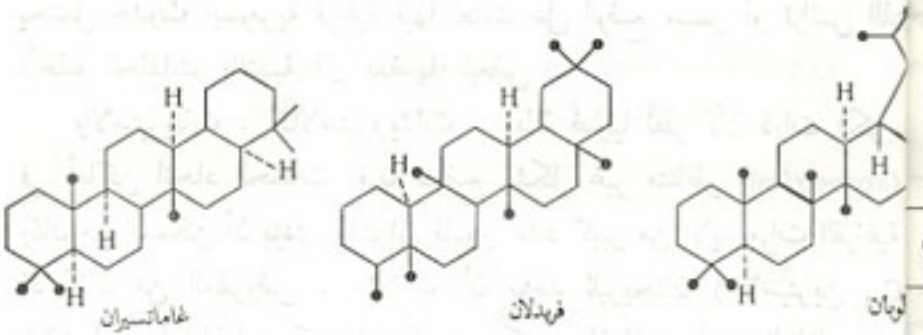
الهيدروكربونات	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}
الألكانات الثنائية الحلقة/الألكانات الثلاثية الحلقة	١٠٠ : صفر	٥ : ٩٥	١٦ : ٨٤	٥ : ٨٥
الدكالينات/الألكانات الأخرى الثنائية الحلقة	—	٤٣ : ٥٧	٥٧ : ٤٣	١ : ٤٩

حول نسبة الهيدروكربونات الدكالينية و « غير الدكالينية » الثنائية الحلقا
وكذلك نسبة هيدروكربونات فصيلة الأدامانتان C_9 — C_{12} فى بترول غريازيفا
سوبكا .

ترتفع نسبة الهيدروكربونات الثنائية والثلاثية الحلقة فى الجزء كل
ازدادت كتلته الجزيئية . فالنسبة الكلية للألكانات الثنائية والثلاثية الحلق
التى تتقطر فى المجال ١٢٥ — ٢٣٠°م تشكل ٢,١ ٪ (كتلة) من بترو
غريازيفايا سوبكا أو ٢٨,٥ ٪ (كتلة) من الجزء المدروس . وتساو
النسبة الاجمالية من الألكانات الثنائية الحلقة والألكانات الثلاثية الحلق
٨٧ : ١٣ .

اكتشفت فى أنواع مختلفة من البترول ألكانات حلقية يزيد عد
الحلقات فيها عن ثلاث حلقات . ومنها رباعى حلقى الدوديكان وخماس
حلقى التراديكان ، كما اكتشف عدد من نظائر بولى التربينات الحلقية *
وبخاصة التربينات الثنائية C_{20} والتربينات الثلاثية C_{30} . وكانت المركبا
التالية ضمن التربينات الثلاثية الخماسية الحلقة :

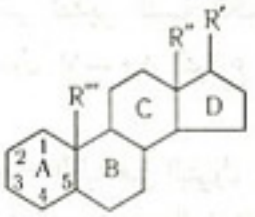
* تسمى أحيانا الاستيرينات المهدرجة والتربينات وبول التربينات فى كتب كيمياء البتر
بالاستيرانات والتربانات وبول التربانات على التوالى .



لوبان — فريدلان — غاماسيران

واستخلصت من البترول النيجيرى والليبى والايرانى مجموعة من
يدروكربونات C_{27} — C_{30} المؤلفة من أربع أو خمس حلقات .

وبالاضافة الى ذلك ، فقد اكتشفت الاستيرينات المهدرجة * وهى
يدروكربونات مشبعة رباعية الحلقة وتتألف أساسا ، كالاستيرويدات ،
هيكل كربونى لسيكلوبنتانو بيرهيدروفينانترن



يرتبط منشأ هذه المركبات بالاستيرويدات . وتختلف الاستيرويدات
بعضها بطبيعة البدلاء (فقد تحوى مجموعة هيدروكسيلية أو كيتونية
مجموعات أخرى) والنواة الرباعية الحلقة . ويمكن أن تتكون الاستيرينات
هدرجة من الاستيرويدات بعد تعرضها لعدد من التحولات الكيميائية التى
ب بينها تفاعل الاختزال دورا رئيسيا . والمؤكد هنا أن المنشأ البيولوجى
ه الاستيرينات هو الذى دفع الى اعتبارها « كعلامات » بيولوجية وجعل
ج دراسة استيرينات البترول تربط بالمسائل العامة المتعلقة بمنشأ البترول .
والاستيرينات والتربينات الثلاثية مبنية من حلقات أليفاتية متكاثفة ولهذا

* تسمى هذه المركبات أحيانا في بعض المراجع الخاصة بالاستيرانات كما تسمى التربينات
درجة بالتربانات .

يحتمل حدوث ايسومرية فراغية فيها تعتمد على الوضع سيس أو ترانس الذى تأخذه الحلقات بالنسبة الى بعضها البعض .

والاستيرينات ، كالاستيرويدات ، فعالة ضوئيا نظرا لأن ذرات الكربون فى أماكن اتحاد الحلقات فيها تتوضع بشكل غير متناظر (asymetrical) . وكان من الممكن أن يؤدى ذلك الى ظهور عدد كبير من الايسومرات الفراغية . اذ كان من المفروض ، مثلا ، أن يوجد للبريجنان (الاسيترين C_{21}) ١٢٨ ايسومرا فراغيا . كما أن ظهور مركزين اضافيين لعدم التناظر (عند ادخال البدلاء الى النواة) يجعل عدد الايسومرات الفراغية الممكنة يصل الى ٥١٢ . والواقع أنه وجدت فى الطبيعة بين الاستيرويدات أربعة أشكال فراغية توافق التشكيل (configuration) الأكثر ملاءمة من حيث الطاقة . وينطبق هذا الأمر على الاستيرينات أيضا . ويبدو أن الفاعلية الضوئية عند البترول تعود الى وجود هيدروكربونات من نوع الاستيرينات والتربينات الثلاثية فيه.

يصعب فى الوقت الحاضر تقدير النسبة الكمية للاستيرينات والتربينات فى البترول . ويتضمن الجدول ٧ — ١٠ التوزع الكمى للألكانات الحلقية حسب فصائلها المختلفة .

يمكن أن توجد فى الأجزاء العليا من البترول هيدروكربونات بولى ميثيلينية أحادية الحلقة وتحوى ٢٨ ذرة كربون فى السلسلة . وفى حال تقارب الكتل الجزيئية وتساوى درجات التقطير ، فان الانواع الثقيلة من البترول تعطى ألكانات حلقية أكثر تعقيدا منها فى الأنواع الخفيفة . فالأبحاث التى أجراها روسينى على بترول بونكا — سيتى أكدت وجود ألكانات حلقية معقدة ذات سلاسل ألكانية جانبية وتسود فيها الهيدروكربونات المؤلفة من حلقتين وثلاث حلقات ١٥,٧ و ١١,٢ ٪ (كتلة) بالنسبة الى المادة الخام الزيتية . كما وجدت فى الخلاصات (extracts) هيدروكربونات هجينة مختلفة تتألف من حلقتين الى خمس حلقات وينتمى قسم منها الى الألكانات الحلقية ، والقسم الآخر الى فصيلة عطرية معقدة تحوى عددا مختلفا من الشقوق (الجذور) . هذا وسنورد فى الباب الثامن معطيات حول الأرينات والألكانات الحلقية الهجينة .

الجدول ٧ — ١٠

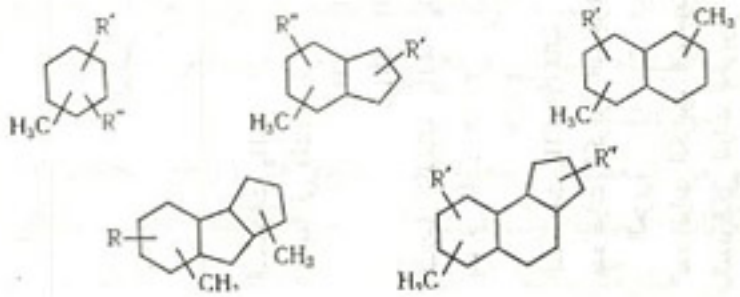
توزع الألكانات الحلقية التابعة لفصائل مختلفة فى الجزء ٣٥٠ — ٤٢٠°م من بعض أنواع البترول ، بالنسبة المئوية الكتلية

حسب معطيات بتروف

نوع البترول	الألكانات الحلقية			
	أحادية الحلقة	ثنائية الحلقة	ثلاثية الحلقة	رباعية الحلقة
بترول باكو (نفتينى كامنى)	٣٢	٢٩	١٧	٢١
بترول ايمبينسك (كوس — تشاغيل)	٤٢	٢١	١٣	٥
بترول روماشكينو	٤٦	١٧	٩	٣
بترول غروزنى البارافينى	٣٠	٢١	١١	١٠
بترول سورغوت	٤٢	١٨	١٠	١
بترول نافتالانسك	٥	٣٨	٣٤	٢٣
بترول بونكا — سيتى (الولايات المتحدة الأمريكية)	٤٠	٢٦	١٧	١٧

تحتوى الأجزاء العليا من البترول أساسا على هيدروكربونات ثنائية وثلاثية الحلقة تستبدل فيها ذرات الهيدروجين بسلسلة أو عدة سلاسل قصيرة . وقد ثبتت هذه البنية من نتائج التحليل الطيفى بالاشعة تحت الحمراء (راجع الجدول ٧ — ١١) .

يمكن عرض بناء الألكانات الحلقية (ذات الحلقات السداسية) التابعة للفصيلة الأولى بالصيغ التالية :

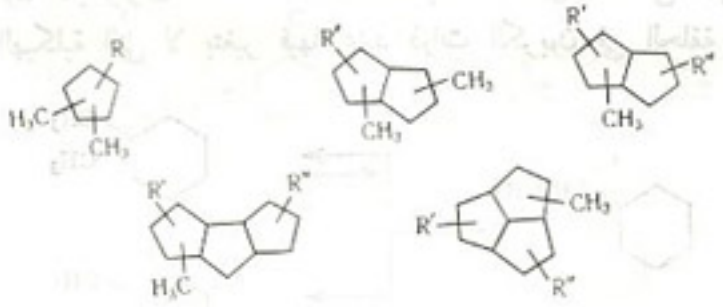


الجدول ٧ – ١١

عدد العناصر البنيوية بالنسبة الى الجزيء الوسطى للأنكانات الحلقية ذات درجة التقطير ٣٥٠ – ٤٢٠°م فى بترول نفتينى كامنى حسب معطيات بتروف

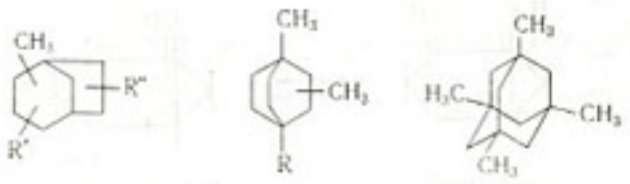
العناصر البنيوية	المزيج الأصل	الجزء الإنتشارى الحرارى									
		١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩	١٠
المجموعات CH_3	٤٫٨	٤٫٢	٤٫٢	٤٫٦	٤٫٩	٥٫١	٥٫١	٥٫١	٥٫١	٥	٥٫٢
بما فى ذلك:											
$-CH_2-CH_3$	٢٫٧	٢٫٥	٢٫٤	٢٫٤	٢٫٥	٢٫٢	٢٫٣	١٫٩	١٫٧	١٫٥	١٫٢
$>CH-CH_3$	٢٫١	١٫٧	١٫٨	٢٫٢	٢٫٤	٢٫٩	٢٫٨	٣٫٢	٣٫٤	٣٫٥	٤
السلاسل الإيثانية $-(CH_2)_n-CH_3$	٢٫٨	٤٫٢	٤	٣٫٨	٣٫٨	٣٫٢	٣٫٣	٢٫٦	٢٫١	١٫٩	١٫٥
بما فى ذلك: $n \geqslant 3$	٢	٢٫٥	٢٫٤	٢٫٤	٢٫٥	٢٫٢	٢٫٣	١٫٩	١٫٦	١٫٥	١٫٢
$n \leqslant 4$	٠٫٨	١٫٧	١٫٦	١٫٤	١٫٣	١	١	٠٫٧	٠٫٥	٠٫٤	٠٫٣
المجموعات CH_2 الإيثانية	٦٫٢	١١٫١	١١٫١	١٠٫٤	٩٫٣	٨٫٣	٧٫٦	٦٫٦	٥٫١	٤	٣٫١
عدد ذرات الكربون الموجودة فى الجزء الإيثانى من الجزيء	١١	١٥٫٣	١٥	١٤٫٥	١٣٫٤	١٢٫٧	١١٫٤	١٠٫٢	٩	٨٫٣	
عدد ذرات الكربون الموجودة فى الحلقات الإيثانية	١٢٫٩	٧٫٣	٧٫٨	٨٫٤	١٠٫١	١٠٫٩	١١٫٦	١٢٫٧	١٤٫١	١٥٫٣	
العدد الكل لذرات الكربون	٢٣٫٩	٢٢	٢٢٫٨	٢٣٫٩	٢٣٫٥	٢٣٫٦	٢٣	٢٢٫٩	٢٣٫١	٢٣٫٦	
عدد الحلقات K_n	٢٫٣	١٫٣	١٫٤	١٫٥	١٫٧	٢٫١	٢٫٧	٣٫٣	٣٫٨	٤٫١	

وتكون مركبات الأنواع الثلاثة الأولى هى السائدة بين أفراد هذه الفصيلة . فيما يلى صيغ الألكانات ذات الحلقات الخماسية (الفصيلة الثانية) :



وتتصف هذه المركبات بوجود حلقات متكاثفة فيها كما تسود بينها الأنواع الثلاثة الأولى أيضا .

ومن ناحية أخرى ، فان بناء الألكانات الحلقية الجسرية ذات الجزئيات الضخمة (الفصيلة الثالثة) أعقد وأقل وضوحا منه عند أفراد الفصيلتين السابقتين . وتعتبر أفراد هذه الفصيلة مشتقات لثنائى حلقى [٣ . ٢ . ١] الأوكتان وثنائى حلقى [٢ . ٢ . ٢] الأوكتان والأدامانتان :

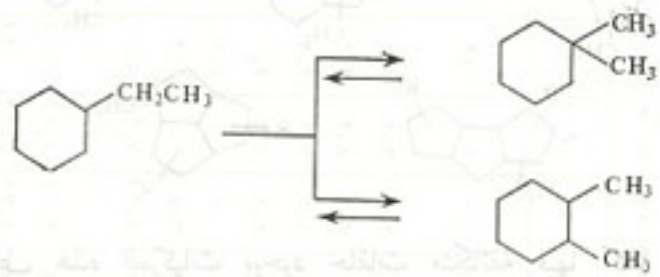


ان النجاحات التى أحرزت فى مجال دراسة تركيب وبناء الألكانات الحلقية لا تعنى بعد أن التركيب الكيميائى للبترول قد أصبح معروفا بشكل كامل . ذلك أن كيمياء الألكانات الحلقية لا تزال تعتبر فرعا صعبا جدا من فروع الكيمياء وتشكل أفرادها فصيلة من هيدروكربونات البترول معقدة ومتعددة المكونات .

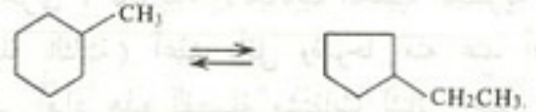
ينتج من المعطيات والمعلومات الواردة هنا (راجع الجدول ٧ – ١١) أن الألكانات الحلقية والمكونات الأرينية الألكانية الحلقية تشكل الكتلة الرئيسية فى هيدروكربونات الأجزاء العالية الغليان من البترول .

٧ ــ ٤ . خواص الألكانات الحلقية

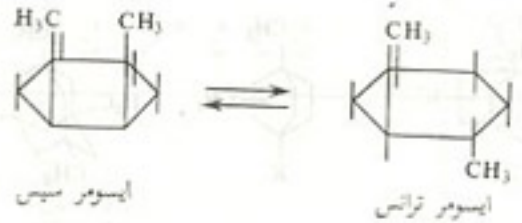
للتحول الايسومرى عند الألكانات الحلقية ثلاثة أنواع ، هى **الايسومرية** البنيوية الهيكلية التى لا يتغير فيها عدد ذرات الكربون فى الحلقة :



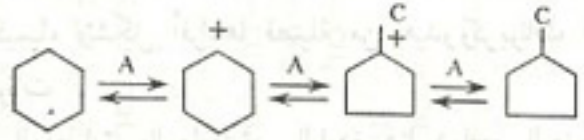
والايسومرية البنيوية الهيكلية التى تتغير فيها الحلقة :



والايسومرية الهندسية الفراغية أو الايسومرية ــ ترانس ــ سيس :

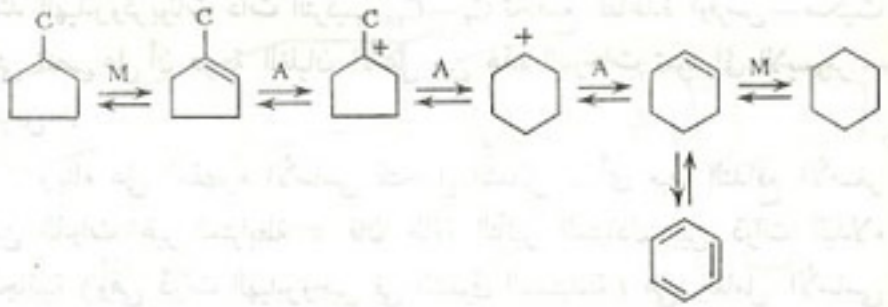


تتشكل كاتيونات كربونية أثناء التحول الايسومرى للألكانات الحلقية فى وجود حفازات حمضية وبين الدرجتين صفر و ١٤٠°م :



وفى حال وجود حفازات ثنائية الوظيفة ، فان التحول الايسومرى بين الدرجتين ٢٤٠ ــ ٤٢٠°م يؤدى الى تشكل ألكنات حلقية على المراكز

الفلزية المهدرجة والنازعة للهيدروجين وتشكل كاتيونات كربونية على المراكز الحمضية :

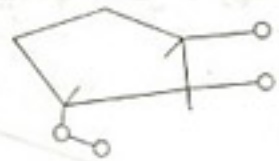


حيث M ــ المراكز الفلزية و K ــ المراكز الحمضية .

الكيمياء الفراغية

أ) هيدروكربونات فصيلة السيكلوبنتان .

لا توجد حتى الآن فى كيمياء الهيدروكربونات طريقة موحدة ومتعارف عليها لتمثيل الوضع الفراغى للبدلاء فى الايسومرات الفراغية . فالبعض ، مثلا ، يفضل استخدام نظام بيان وضع البدلاء بالنسبة الى شق ما يتعين توجيهه الفراغى عادة بالمصطلح سيس . ووفق هذه الطريقة يكون الايسومر هو سيس ، سيس ترانس ، ١ ، ٢ ــ ثنائى ميثيل ــ ٣ ــ اثيل سيكلوبنتان،



وبناء على ذلك يجب أن يسمى الهيدروكربون الآنف الذكر كما يلى : سيس ، سيس ــ ١ ، ٢ ــ ثنائى ميثيل ــ ٣ ــ اثيل سيكلوبنتان . وبهذه الطريقة يمكن فورا معرفة عدد أزواج البدلاء الواقعة بالقرب من بعضها (عند ذرات الكربون المتجاورة) الأمر الذى يعين جملة الخواص الفيزيائية وعدد من الخواص الكيميائية فى الايسومرات الفراغية .

وتؤكد المعطيات التجريبية المتوفرة فى المراجع الكيميائية حول خواص ١ ، ٢ ــ ثنائى ألكيل السيكلوبنتانات أن درجات غليان الايسومرات الفراغية عند الهيدروكربونات ذات التركيب $C_7 - C_{10}$ تخضع لقاعدة أوفرس ــ سكيت التى تنص على أن درجة الغليان الأعلى بين هذه الدرجات تعود الى الايسومر ــ سيس .

وبناء على المفهوم الأساسى للتحليل التماثلى ، أى مبدأ التدافع الأصغر بين الذرات غير المترابطة ، فان طاقة التأثير المتبادل بين ذرات البدلاء الجانبية (وهى ذرات الهيدروجين فى الشقوق المستبدلة) هى العامل الأساسى الذى يعين الثبات الثرموديناميكى النسبى للايسومرات الفراغية :



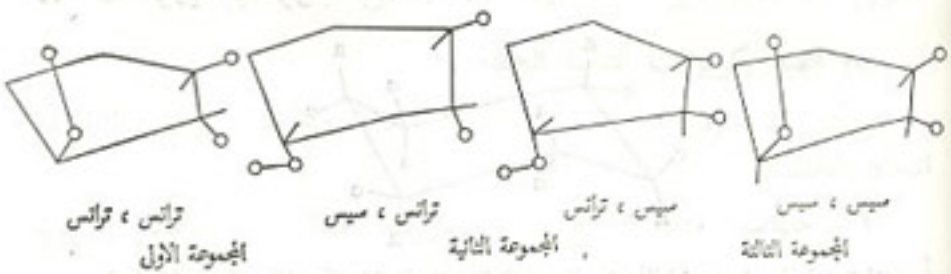
لا يوجد تاثير متبادل تداخل أنصاف أقطار فان دير فالس

تتواجد السيكلوبنتانات ١ ، ٣ ــ ثنائية الاستبدال على شكل ايسومرين فراغيين هما سيس وترانس . وينعدم فى كلا الايسومرين التأثير المتبادل بين الذرات غير المرتبطة ببعضها البعض ؛ ولهذا فان الثبات الثرموديناميكى لهما واحد عمليا :



ولقد تسنى مؤخرا تعيين الايسومرية الفراغية فى ثلاثى ورباعى ألكيل السيكلوبنتانات ؛ اذ تبين أن السيكلوبنتانات ١ ، ٢ ، ٣ ــ ثلاثية الاستبدال

تستطيع بوجه عام تشكيل أربعة ايسومرات فراغية وذلك عند اختلاف البدلاء فيها أو توضعها بشكل غير متناظر :



ويتوقف انتماء هذا الايسومر أو ذاك الى مجموعة معينة من هذه المجموعات على وضع البدلاء المتجاورة . فالايسومرات التى تغلى قبل غيرها ، وبالتالى تنتمى الى المجموعة الأولى ، يجب أن يتوفر فيها ، حسب قاعدة أوفرس ــ سكيت ، الوضع ترانس للبدلاء المتجاورة .

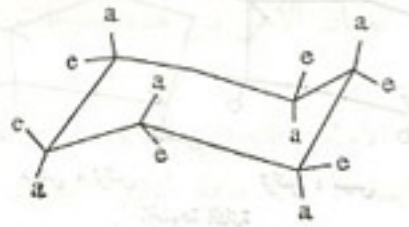
ولـ ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ــ رباعى ألكيل السيكلوبنتانات ثمانية ايسومرات فراغية . وفى حال تساوى البدلاء يصبح عددها ستة ايسومرات . ويمكن تقسيم هذه الايسومرات الى أربع مجموعات تختلف فيها ايسومرات كل مجموعة عن ايسومرات المجموعة السابقة لها بزوج واحد من البدلاء المتوضعة بالشكل سيس .

تكون الايسومرات الفراغية أكثر ثباتا عندما لا تحتوى على أوضاع من النوع سيس وتليها ، من حيث الثبات ، الايسومرات الحاوية على وضع واحد سيس ثم الايسومرات الحاوية على وضعين وأخيرا الايسومرات الحاوية على ثلاثة أوضاع .

ب) هيدروكربونات فصيلة السيكلوهكسان .

ينتج مما ذكر أعلاه أن جزيئات السيكلوهكسان تأخذ فى درجة حرارة الغرفة شكلا واحدا عمليا هو شكل الكرسى . وقد أثبتت طرائق التحليل الطيفى بالأشعة تحت الحمراء ، وكذلك تحليل أطياف التشتت المؤتلف وحيود الالكترونات ، أن لمشتقات السيكلوهكسان الأحادية الاستبدال امتثال

استوائى (e) فقط (يكون اتجاه الروابط C—H قريبا من مستوى الحلقة أو الخاتم) ولا توجد لها ايسومرات فراغية (a) محورية (يكون اتجاه الروابط C—H موازيا لمحور الحلقة) :



ولمشتقات السيكلوهكسان الثنائية الاستبدال امتثالان هما سيس وترانس . والامتثال الأكثر ثباتا عند ترانس — ١ ، ٢ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان هو الامتثال (e,e) ، فى حين أن الامتثال الممكن الوحيد عند سيس — ١ ، ٢ — الثنائى ميثيل السيكلوهكسان هو الامتثال (a,e) . اذن ، فالايسومر ترانس — ١ ، ٢ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان أكثر ثباتا من الايسومر — سيس . ويلاحظ وضع مماثل كهذا عند الايسومرين سيس وترانس لـ ١ ، ٤ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان بينما يكون الايسومر — سيس [الامتثال (e,e)] أكثر ثباتا من الايسومر — ترانس [الامتثال (a,e)] فى حالة مشتقات السيكلوهكسان ١ ، ٣ — الثنائية الاستبدال .

ان الايسومرية الامتثالية عند مشتقات السيكلوهكسان المتعددة الاستبدال أكثر تعقيدا مما هو عليه فى الحالات السابقة . فبالنظر الى سهولة انقلاب الحلقة هنا ، فان السيكلوهكسانات المتعددة الاستبدال ستأخذ امتثالا يكون فيه عدد البدلاء الموجهة محوريا أصغر ما يمكن . هذا ويحصل ربح فى الطاقة عندما ينتقل البديل من وضع محورى الى وضع استوائى .

لا بد أن يؤدى ازدياد عدد الأوضاع — سيس الى انخفاض الثبات الثرموديناميكى للايسومرات الفراغية . كما أن ازدياد العدد الكلى للبدلاء يرفع بشكل واضح الثبات النسبى للايسومرات ذات الوضع سيس وينخفض ثبات الهيدروكربونات التى لا تملك مثل هذا الوضع .

يعتبر عدد البدلاء المتوجهة محوريا فى حلقة هيدروكربونات فصيلة السيكلوهكسان العامل الأساسى الذى يحدد ثبات الايسومرات الفراغية .

فهذا الثبات ينخفض كلما ازداد عدد البدلاء المحورية . وفى الوقت نفسه يزداد الى حد ما الثبات النسبى للايسومرات الفراغية الحاوية على مجموعة محورية أو مجموعتين كلما ازداد العدد الكلى للبدلاء فى الحلقة .

ج) الهيدروكربونات الثنائية الحلقة .

يمكن أن تتوفر فى الهيدروكربونات الثنائية الحلقة الأنواع التالية من اتحاد الحلقات :

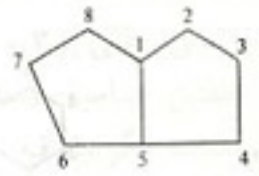
١ — حلقات مفصلية (articular) مرتبطة فيما بينها برابطة كربونية أحادية (ثنائى حلقى البنتيل وثنائى حلقى الهكسيل) .

٢ — حلقات متكاثفة تحوى ذرتين كربونيتين مشتركتين (البنتالان والدكالين) .

٣ — حلقات جسرية تحوى ثلاث ذرات كربون مشتركة أو أكثر (النوربورنان) .

٤ — حلقات تحوى ذرة كربون واحدة مشتركة .

ان أكثر الهيدروكربونات انتشارا فى البترول هى الهيدروكربونات الحاوية على حلقات متكاثفة ، تليها الهيدروكربونات ذات البناء الجسرى ثم الهيدروكربونات المفصلية . ولا يصادف فى البترول من بين الألكانات الثنائية الحلقة المتكاثفة سوى سيس — البنتالان ، وذلك لأن جزىء ترانس — البنتالان مجهد كثيرا :



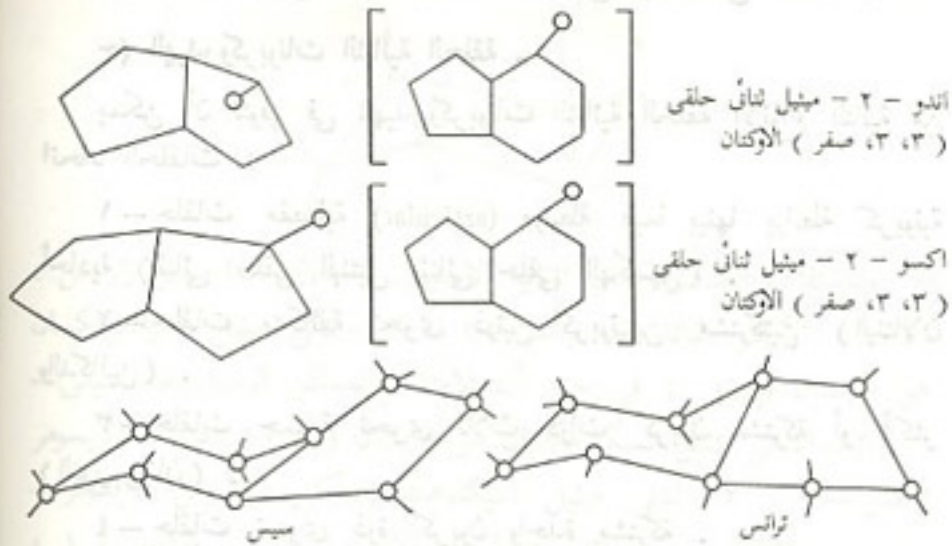
تم ترقيم ذرات الكربون فى جزىء البنتالان حسب تسمية جنيف



سيس — ثنائى حلقى (٣، ٣، صفر) — اوكتان (بنتالان)

يمكن أن تعطى ثنائى حلقى (٣ ، ٣ ، صفر) الأكتانات ٢ و ٣ — الأحادية الاستبدال ايسومرين فراغيين هما : اندو واكسو . ففى الايسومر

اندو يكون البديل متجها نحو الحلقة الثانية بينما يكون اتجاهه معاكسا لذلك فى الايسومر اكسو :



الايسومران الفراغيان لثنائى حلقى (٤، ٣، صفر) النونان (الهيدرينداذ)

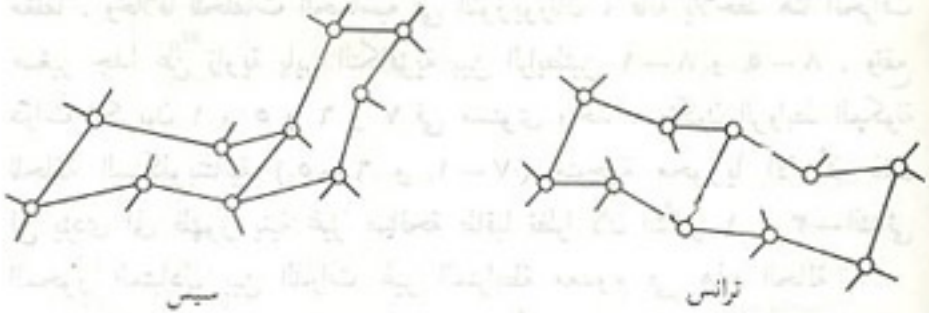
يتواجد ثنائى حلقى (٤ ، ٣ صفر) النونان وقرينه على شكل امتثالين (سيس وترانس) . وهما متوفران فى البترول . وفى الايسومر – ترانس تأخذ الرابطتان المكونتان للحلقة الخماسية وضعا استوائيا ، بينما تكون احدى الرابطتين محورية فى الايسومر – سيس :



هذا وتنص تسمية جنيف للمركبات العضوية على أن يبدأ ترقيم ذرات الكربون من ذرة الوصل .

تعتبر هيدروكربونات فصيلة ثنائى (٤ ، ٤ ، صفر) الديكان (الدكالين)

الحاوية على مجموعة متكاثفة من الحلقات السداسية من أهم الهيدروكربونات الموجودة فى البترول .



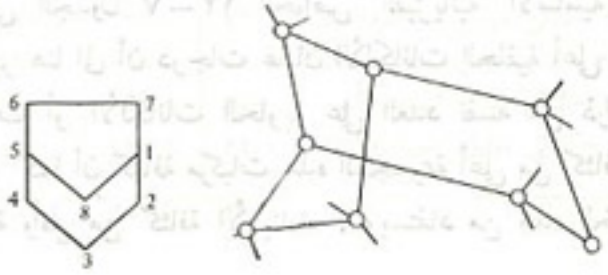
الايسومران الفراغيان لثنائى حلقى (٤ ، ٤ ، صفر) الديكان (الدكالين)

لندرس الآن امتثال الهيدروكربونات ذات الاتصال المفصلى بين الحلقات



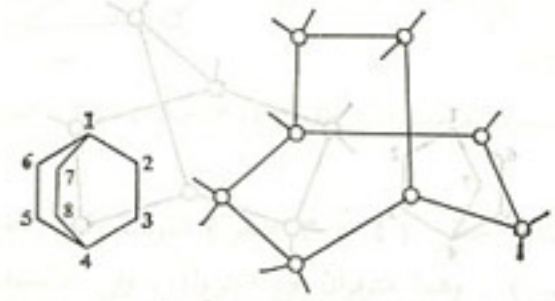
وكمثال على ذلك نورد التمثيل الفراغى لبنية ثنائى حلقى (٢ ، ٢ ، ١) الهكتان الوحيد . وتأخذ الحلقة السداسية فيه شكل القارب الصحيح .

وثنائى حلقى (٣ ، ٢ ، ١) الأوكتان هو هيدروكربون ثابت يتألف من حلقتين خماسية وسداسية . وفيما يلى التمثيل الفراغى لجزيئه وكذلك ترقيم ذرات الكربون فيه :



وللحلقة السيكلوهكسانية فى هذا المركب شكل كرسى مشوه قليلا بالقرب من ذرة الكربون فى الجسر (C — 8) . وتأخذ الحلقة السيكلوبنتانية شكلا مغلفا . وخلافا للحلقات الخماسية فى النوربورنان ، فانه يلاحظ هنا انحراف صغير جدا عن زاوية باير التكافؤية بين الرابطتين ١ — ٨ و ٥ — ٨ . وتقع ذرات الكربون ١ و ٥ و ٦ و ٧ فى مستوى واحد ، وتكون الروابط المكونة للحلقة السيكلوبنتانية (٥ — ٦ و ١ — ٧) متوجهة محوريا الا أن ذلك لن يؤدى الى ظهور بنية غير صالحة طاقيا نظرا لأن التأثير ١ ، ٣ — الثنائى المحور المتبادل بين الذرات غير المترابطة معدوم فى هذه الحالة .

ويظهر ثنائى حلقى (٢ ، ٢ ، ٢) الأوكتان كجملة متناظرة من حلقتين سيكلوهكسانيتين متصلتين مفصليا فى الوضع ١ — ٤ . ويكون امتثال هذا الهيدروكربون على شكل (القارب — القارب) :



وبنيته خالية من جهد « باير » ولكن يتخللها الكثير من جهد « بيتسيروف». ويتألف ثنائى حلقى (٣ ، ٣ ، ١) النوانان من حلقتين متصلتين مفصليا فى الوضع ١ — ٣ وله امتثال متناظر على شكل (الكرسى — الكرسى) بالرغم من وجود تبادل ترانس — حلقى شديد بين ذرات الهيدروجين المحورية عند C—3 و C—7 .

ندرج فى الجدول ٧ — ١٢ الخواص الفيزيائية الأساسية للألكانات الحلقية . ونشير هنا الى أن درجات غليان الألكانات الحلقية أعلى من درجات غليان الألكنات أو الألكانات الحاوية على العدد نفسه من ذرات الكربون فى الجزىء ، كما أن كثافة مركبات هذه المجموعة أعلى من كثافة الألكانات العادية الموافقة وأقل من كثافة الأرينات . ويستفاد من هذه الخاصية أحيانا

الجدول ٧ — ١٢

الخواص الفيزيائية للألكانات الحلقية

الهيدروكربونات	t_{mel}, °C	t_B, °C	ρ^{20}, kg/m³	n_D^{20}
السيكلوبروبان	−١٢٦,٩	−٣٣,٣	—	—
السيكلوبيوتان	−٩٠,٧	١٢,٩	٧٠٣	—
السيكلوبنتان	−٩٤,٤	٤٩,٣	٧٤٥,٤	١,٤٠٦٤
ميثيل السيكلوبنتان	−١٤٢,٧	٧١,٩	٧٤٨,٨	١,٤٠٩٩
أثيل السيكلوبنتان	−١٣٧,٩	١٠٣,٤	٧٦٥,٧	١,٤١٩٧
١ ، ١ — ثنائى ميثيل السيكلوبنتان	−٧٦,٤	٨٧,٥	٣٥٢,٣	١,٤١٢٦
سيس — ١ ، ٢ — ثنائى ميثيل السيكلوبنتان	−٥٢,٥	٩٩,٢	٧٧٢,٣	١,٤٢٧٦
ترانس — ١ ، ٢ — ثنائى ميثيل السيكلوبنتان	−١٢٠	٩١,٩	٧٥١,٩	١,٤١٢٠
١ ، ٣ — ثنائى ميثيل السيكلوبنتان	−١٣٦,٧	٩٠,٧	٧٤٥,٦	١,٤٠٧٦
بروبيل السيكلوبنتان	−١٢٠,٣	١٣٠,٨	٧٧٥,٦	١,٤٢٦٥
ايسوبروبيل السيكلوبنتان	−١١٢,٧	١٢٦,٨	٧٧٦,٦	١,٤٢٦٥
سيس — ١ ، ٢ — ميثيل اثيل السيكلوبنتان	—	١٢٨,٢	٧٨٥	—
ترانس — ١ ، ٢ — ميثيل اثيل السيكلوبنتان	—	١٢١,٤	٧٦٩,١	—
١ ، ٣ — ميثيل اثيل السيكلوبنتان	—	١٢٠,٧	٧٦٦,٩	١,٤٢١٠
بيوتيل السيكلوبنتان	−١٠٨,٢	١٥٦,٨	٧٨٤,٣	١,٤٣١٥
ايسوأميل السيكلوبنتان	—	١٦٩	٧٨٤	١,٤٣٢
السيكلوهكسان	−٦,٥	٨٠,٨	٧٧٨,١	١,٤٢٦٤
ميثيل السيكلوهكسان	−١٢٦,٣	١٠٠,٨	٧٦٩,٢	١,٤٢٣٠
اثيل السيكلوهكسان	−١١٤,٤	١٣٢	٧٧٧,٢	١,٤٣٢٤
١ ، ١ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان	−٣٤,١	١٢٠,٥	٧٨٤	١,٤١٩٣
سيس — ٢ ، ٢ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان	−٥٠,١	١٢٨	٧٩٦,٥	١,٤٣٣٣
ترانس — ١ ، ٢ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان	−٨٩,٤	١٢٥	٧٧٦	١,٤٣٠٣
سيس — ١ ، ٣ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان	−٨٦	١٢١	٧٨٣,٥	١,٤٢٦٠
ترانس — ١ ، ٣ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان	−٧٩,٤	١١٩	٧٦٢	١,٤٢٥٤
سيس — ١ ، ٤ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان	−٨٥	١٢١,٧	٧٦٧,١	١,٤٢٣٠
ترانس ١ ، ٤ — ثنائى ميثيل السيكلوهكسان	−٣٣,٥	١١٩,٦	٧٦٥,٥	١,٤٢٠٥

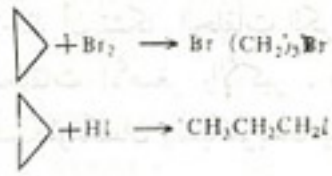
الهيدروكربونات	t_{mel}، °C	t_B، °C	ρ^{20}، kg/m³	n_D^{20}
بروبيل السيكلوهكسان	−٩٤,٥	١٥٤,٧	٧٩٣,٢	١,٤٣٧١
ايسوبروبيل السيكلوهكسان	−٨٩,٨	١٥٤,٥	٧٩٩,٢	١,٤٤١٠
١، ٢ – ميثيل اثيل السيكلوهكسان	–	١٥٣,٦	٨٠٥	١,٤٤٠٠
١، ٣ – ميثيل اثيل السيكلوهكسان	–	١٥٥,٥	٧٩١	١,٤٣٤٤
١، ٤ – ميثيل اثيل السيكلوهكسان	−٧٨,٦	١٥١	٧٨٩	١,٤٣٤٤
بيوتيل السيكلوهكسان	–	١٩٧	٧٩٩,٧	١,٤٤١٢
أميل السيكلوهكسان	–	٢٠٤	٨٠٤	١,٤٤٢٨
السيكلوهبتان	−١٢	١١٧	٨١٠	–
السيكلو أوكتان	١٤,٢	١٤٦	٨٣٩	–
السيكلونونان	–	١٧٠	–	–
السيكلوديكان	٩,٦	٢٠١	–	–
السيكلودوديكان	٦١	–	–	–
السيكلوتترادیكان	٥٣	–	–	–
السيكلوبنتاديكان	٣٧	–	–	–
السيكلوهكسادیكان	٥٧	–	–	–
السيكلوهبتاديكان	٦٣	–	٨٤٧	–
السيكلوهكساكوزان	٤٣	–	٨٥٤	–
السيكلوتريا كونتان	٥٦	–	٨٥٦	–
السيكلوتتراتريا كونتان	٦٦	–	–	–

لتعيين التركيب الجماعى لأجزاء البترول . ويؤدى وجود شقوق بديلة فى الهيدروكربون الى انخفاض درجة انصهاره انخفاضا حادا يزداد كلما قل عدد ذرات الكربون الموجودة فى البديل الألكيلى .

يمكن تقسيم الألكانات الحلقية شرطيا حسب خواصها الكيميائية والفيزيائية الى المجموعات التالية : هيدروكربونات ذات حلقات صغيرة (C_3—C_4) وهيدروكربونات ذات حلقات عادية (C_5, C_6, C_7) وهيدروكربونات

ذات حلقات متوسطة (C_8—C_{11}) وهيدروكربونات ذات حلقات كبيرة (C_{12}<) .

تتغير الخواص الكيميائية للألكانات الحلقية تحت تأثير الجهد الزاوى (جهد باير) . فالسيكلوبروبان (حلقى البروبان) والسيكلوبيوتان (حلقى البيوتان) مركبان أنشط وأكثر قدرة على التفاعل من الهيدروكربونات ذات السلسلة المفتوحة . وهما يدخلان فى عدد من التفاعلات الخاصة بالمركبات ذات الرابطة الثنائية $>C=C<$. فمثلا ، بتفاعل السيكلوبروبان أثناء التسخين مع يوديد الهيدروجين كما يتفاعل مع البروم تحت تأثير الضوء ، وتنفتح الحلقة فى الحالتين :



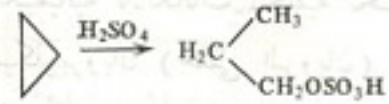
هذا وليس بامكان السيكلوبيوتان والسيكلوبنتان والسيكلوهكسان الدخول فى هذا التفاعل .

يتكون البروبان أثناء هدرجة السيكلوبروبان (٨٠° م) فوق النيكل الذى يقوم بدور المادة الحفازة ، كما أن امرار أبخرة السيكلوبروبان فوق Al_2O_3 يؤدى الى تشكل البروبيلين الايسومرى .

ولكن السيكلوبيوتان أقل نشاطا فى هذه التفاعلات (يجرى التفاعل فى الدرجة ٢٠٠°م فقط) وهى لا تتحقق أبدا مع الألكانات ذات الحلقات المتوسطة والكبيرة .

تتشابه الألكانات الحلقية مع الألكانات العادية فى العديد من خواصها الكيميائية . فهى تدخل فى تفاعلات الابدال مع الهالوجينات مثلا ، وتتنترج بحمض النيتريك ، ولا تذوب (الألكانات الحلقية C_5 وما فوقها) عمليا فى حمض الكبريتيك المركز ، ويتفاعل معها الأوليوم (حمض الكبريتيك

الدخانى) وحمض كلور السلفونيك حيث ينطلق SO_3 عندئذ . ويتفاعل السيكلوبروبان بنشاط مع حمض الكبريتيك المركز وفق التفاعل التالى :



والألكانات الحلقية C_5 و C_6 ثابتة الى حد كاف ولكنها ، كالألكانات ، تتعرض تحت تأثير كلوريد وبروميد الألومنيوم لتحول ايسومرى يؤدى الى توسع أو تضيق الحلقة . فالسيكلوهكسان يتحول ، مثلا ، بين الدرجتين ٣٠ و ٨٠°م الى ميثيل السيكلوبنتان . وهذا التفاعل لا يجرى كميا من اليسار الى اليمين ويتوقف عندما يصبح المزيج مؤلفا من ٧٥٪ سيكلوهكسان و ٢٥٪ ميثيل سيكلوبنتان . والملاحظ أن تشكل الحلقات الكربونية الخماسية والسداسية أسهل بكثير منه عند الحلقات الأصغر والأكبر . ولهذا تصادف فى أنواع البترول مشتقات عديدة للسيكلوهكسان والسيكلوبنتان بينما يندر وجود مشتقات الألكانات الحلقية الأخرى .

تساوى الزاوية العادية بين تكافؤى ذرة الكربون المشبعة (ذات التهجين sp^3) ١٠٩° و ٢٨′ . وكما أثبت باير عام ١٨٨٥ ، فان تكافؤات الكربون فى الألكانات الحلقية تنحرف عن توجيهها العادى مما يؤدى الى ظهور جهد فى الحلقة ، وبالتالى تزداد طاقة الجزىء . ففى الحلقة الثلاثية للسيكلوبروبان ينحرف كل تكافؤ عن اتجاهه العادى بمقدار ٢٤° و ٤٤′ ويساوى هذا الانحراف فى الحلقة الرباعية ٩° و ٤٤′ وفى السيكلوبنتان صفر و ٤٤′ وفى السيكلوهكسان ٥° و ١٦′ . ولكن جزىء السيكلوهكسان ليس مستويا وخال من اى جهد .

يظهر ثبات مختلف الحلقات من مقارنة حرارات الاحتراق لبعض الهيدروكربونات (الجدول ٧ — ١٣) . اذ نرى مثلا ، أن حرارة احتراق السيكلوهكسان ، وهو أكثر الألكانات الحلقية ثباتا ، تبلغ بالنسبة الى المجموعة CH_2 ٦٥٩,٠٣ كيلوجول /مول وهى تساوى تقريبا حرارة الاحتراق المنسوبة الى المجموعة CH_2 فى الهيدروكربونات الاليفاتية . والسيكلوبنتان

الجدول ٧ — ١٣

حرارات احتراق الألكانات الحلقية

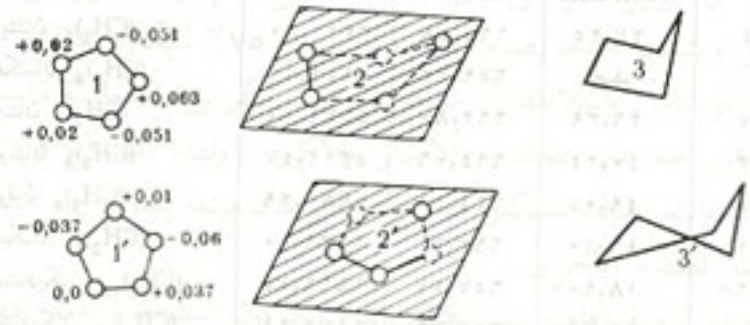
الهيدروكربونات	حرارة الاحتراق كيلوجول/مول		فائض حرارة الاحتراق بالمقارنة مع السيكلوهكسان، كيلوجول/مول	
	بالنسبة الى الجزىء	بالنسبة الى المجموعة	بالنسبة الى الجزىء	بالنسبة الى المجموعة
السيكلوبروبان $(CH_2)_3$	٢٠٩٢,٦٦	٦٩٧,٥٥	١١٥,٥٦	٣٨,٥٢
السيكلوبيوتان $(CH_2)_4$	٢٧٤٥,٨٣	٦٨٦,٢٥	١٠٨,٨٨	٢٧,٢٢
السيكلوبنتان $(CH_2)_5$	٣٣٢٢,٨٠	٦٦٤,٤٨	٢٧,٢٥	٥,٤٥
السيكلوهكسان $(CH_2)_6$	٣٩٥٤,٦٢	٦٥٩,٠٣	صفر	صفر
السيكلوهبتان $(CH_2)_7$	٤٦٣٩,٢٠	٦٦٢,٨٠	٢٦,٣٩	٣,٧٧
السيكلواوكتان $(CH_2)_8$	٥٣١٢,٤٧	٦٦٤,٠٦	٤٠,٢٤	٥,٠٣
السيكلونونان $(CH_2)_9$	٥٩٨٠,٢٩	٦٦٤,٤٨	٤٩,٠٥	٥,٤٥
السيكلوديكان $(CH_2)_{10}$	٦٦٣٦,٤٠	٦٦٣,٦٤	٤٦,١٠	٤,٦١
السيكلوبنتاديكان $(CH_2)_{15}$	٩٨٦٦,٥٥	٦٥٧,٧٧	١٨,٩٠—	١,٢٦—
السيكلوهبتاديكان $(CH_2)_{17}$	١١١٧٥,١١	٦٥٧,٣٦	٢٨,٣٩—	١,٦٧—

أقل ثباتا من السيكلوهكسان ، وله حرارة احتراق تزيد عن حرارة احتراق السيكلوهكسان بمقدار ٥,٤٥ كيلوجول/مول وذلك فى حال حسابها بالنسبة الى المجموعة CH_2 أو تزيد ٢٧,٢٥ كيلوجول/مول عند حسابها بالنسبة الى الجزىء C_5H_{10} . ويساوى هذا الفائض من حرارة الاحتراق عند السيكلوبيوتان ١٠٨,٨٨ كيلوجول/مول ويبلغ عند السيكلوبروبان ١١٥,٥٦ كيلوجول/مول .

يظهر الى جانب جهد باير فى عدد من الحالات جهد آخر يدعى جهد الحجب (جهد الالتواء أو جهد بيتسروف) وهو ناجم عن الانحراف الاضطرارى عن الامتثال الفردى الأكثر ملاءمة ويمثل كما يلى :

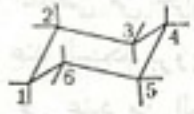


يعتبر جزىء السيكلوبروبان الجزىء المستوى الوحيد بين جزيئات الألكانات الحلقية . ويسعى جزىء السيكلوبيوتان الى خفض جهد الحجب ويأخذ امتثالا غيرم ستو . كما ينخفض هذا الجهد المذكور بنسبة أكبر فى جزىء السيكلوبنتان غير المستوى . وللسيكلوبنتان امتثالان هما : « المغلف » و « نصف الكرسى » . ويظهر هذان الامتثالان أدناه على ثلاثة أشكال . وترد فى المسقطين ١ و ١′ قيم (بالنانومتر) بروز ذرات الكربون عن المستوى الوسطى للحلقة بينما تظهر المساقط على هذا المستوى فى الأشكال ٢ ، ٢′ و ٣ ، ٣′ :



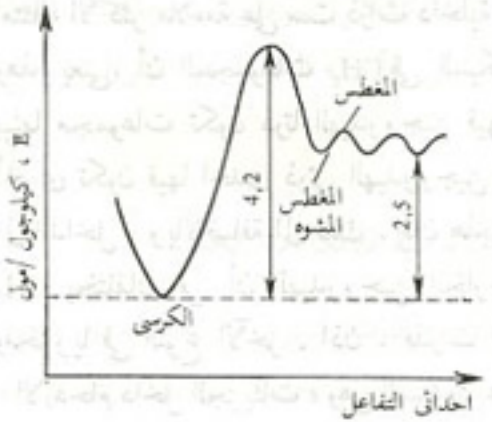
ولا تشغل ذرات الكربون فى السيكلوبنتان أوضاعا ثابتة ، بمعنى أن الحلقة تبدو وكأنها فى حركة موجية دائمة ، أى ما يسمى بالدوران الكاذب .

أما جزىء السيكلوهكسان ، فيفضل أن يأخذ شكل « الكرسى » :



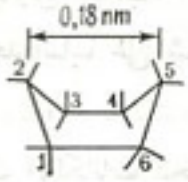
ويساوى الحائل الجهدى الذى يفصل بين شكلى الكرسى والقارب أو «المغطس» (حسب معطيات طريقة الطنين النووى المغنطيسى) ٤٢ — ٤٦ كيلوجول/مول (الشكل ٧ — ١) .

وفى جزىء السيكلوهكسان يرافق الوضع الفراغى لزوجى الذرات فى قاعدة القارب (C—1، و C—6 ، C—3 و C—4) ازدياد فى الطاقة الجهدية ،



الشكل ٧ — ١ . طاقة التحولات الامتثالية عند حلقى الهكسان .

وعلاوة على ذلك ، فان امتثال القارب ليس ملائما ، ولهذا يحدث فيه تدافع بين ذرتى الهيدروجين الواقعتين فى رأسى القارب :



ومن ناحية أخرى ، فان شكل القارب يتمتع بمرونة وحركية وبامكانه أن يتخذ امتثال القارب المشوه الذى يعتبر أكثر ملاءمة من حيث الطاقة ، نظرا لخلوه من الامتثالات المحتجبة كليا .

وفى الحلقات المتوسطة (٨ — ١٢ حلقة) لا يوجد جهد زاوى وهى مبنية من امتثالات فردية أى أنها خالية من جهد الالتواء أيضا . وتعزى الطاقة المرتفعة عند هذه الحلقات الى « الازدحام داخل الجزيئات » الذى يجعل المسافات بين الذرات غير المترابطة أقل من مجموع أنصاف أقطارها الفاندرفالسية .

ان احدى الخصائص المميزة الهامة عند الحلقات المتوسطة هى قدرتها على اتخاذ امتثالات يكون فيها قسم من الروابط بين ذرات الكربون متجها الى داخل الحلقة . وتسمى مثل هذه الروابط بالروابط الداخلية ، كما تسمى الروابط الواقعة خارج الحلقة بالروابط الخارجية . ويحتوى السيكلوديكان فى

امتثاله الأكثر ملاءمة على ست ذرات داخلية و ١٤ ذرة خارجية من الهيدروجين. وهذا يعنى أن المجموعات CH_2 فى السيكلوديكان ليست متساوية اذ توجد بينها مجموعات تكون ذرتا الهيدروجين فيها متجهتين الى الخارج ومجموعات أخرى تكون فيها احدى ذرتى الهيدروجين متجهة الى الخارج والأخرى متجهة الى الداخل . وبالاضافة الى ذلك ، فان هذين النوعين الأخيرين من المجموعات CH_2 يختلفان فى أن الهيدروجين الخارجى يكون استوائيا فى نوع منهما ومحوريا فى النوع الآخر . اذن ، فذرات الهيدروجين الداخلية هى التى تخلق « الازدحام داخل الجزيئات » وهى المسؤولة عن ارتفاع طاقة جزىء السيكلوديكان.

تتمتع الحلقات التى يزيد عدد الروابط فيها عن ١٢ بحركية امتثالية كبيرة . ففى هذه الحالة لا يمكن أن تتواجد الايسومرات سيس – ترانس بسبب الدوران الحر تقريبا حول الروابط C—C ومن الصعب هنا تثبيت الامتثالات المحددة . ويعتقد أن الحلقات الكبيرة توجد أساسا على شكل مستطيلات ممطوطة مؤلفة من امتثالات متعرجة .

يمكن تعيين ثبات جزيئات الألكانات الحلقية انطلاقا من مبدأ محافظة الجملة على القيمة الصغرى لطاقة تشكلها الحرة (طاقة جيبس) . هذا وتتغير الطاقة الحرة للجزىء بمقدار ٨,٦٠ كيلوجول (فى الدرجة ٣٠٠ مطلقة) عندما يتغير طول سلسلة الألكان الحلقى تغيرا يعادل مجموعة واحدة من CH_2.

ونورد أدناه قيم (بالكيلوجول/مول) طاقة جيبس الحرة لتشكل السيكلوبنتان ومشتقاته فى الدرجة ٣٠٠ مطلقة :

السيكلوبنتان	٣٩,٣٦	٢ – سيس – ٣ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتان	٤٢,٢٩
ميثيل السيكلوبنتان	٣٦,٦٨	١ – ترانس – ٣ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتان	٤٠,٢٨
أثيل السيكلوبنتان	٤٥,٦٨	برويل السيكلوبنتان	٥٣,٨٠
١ ، ١ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتان	٤٠,١١	بيوتيل السيكلوبنتان	٦١,٨٢
١ – سيس – ٢ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتان	٤٦,٨١	دتسيل السيكلوبنتان	١١٤,٤٣
١ – ترانس – ٢ – ثنائى ميثيل السيكلوبنتان	٣٩,٤٤	هكسادتسيل السيكلوبنتان	١٦٦,٠١

ونشير هنا الى أن قيم الطاقة الحرة لتشكل السيكلوبنتان ومشتقاته ترتبط جيدا مع النسبة الفعلية لهذه المركبات فى الأجزاء الخفيفة من البترول (راجع الجدول ٧ – ٢) .

٧ – ٥ . التفاعلات الأساسية للألكانات الحلقية

تأثير حمض النيتريك . لا تتشكل مركبات النيترو الأولية الا عند وجود مجموعة ميثيلية فى السلسلة الجانبية من الألكانات الحلقية . وتكون سرعة نترجة ذرة الكربون الثالثية أعلى منها عند ذرة الكربون الثانوية . وبما أن النفثينات تحتوى ، بالاضافة الى ذرات الكربون الثالثية ، على عدد كبير من ذرات الكربون الثانوية لذا تتكون بفعل النترجة عادة مركبات النيترو الثانوية والثالثية ، كما وتجرى فى الوقت نفسه تفاعلات أكسدة تؤدى الى انفتاح الحلقة وتشكل أحماض ثنائية القاعدة . أما مشتقات الألكانات الأحادية الحلقة ، فتتخلى عن السلاسل الجانبية أثناء الأكسدة .

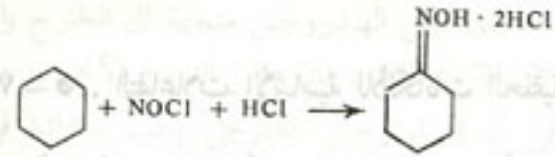
بدأت عملية نترجة السيكلوهكسان تطبق صناعيا بعد أن وضعت طريقة للحصول على الكابرولاكتام انطلاقا من السيكلوهكسان وعن طريق نيترو السيكلوهكسان . وتتم نترجة السيكلوهكسان فى الطور السائل تحت ضغط مرتفع وحوالى الدرجة ٢٠٠°م ويبلغ زمن التلامس فيها ٧ – ٨ ساعات . وعند النترجة فى الطور البخارى يراعى أن تبقى درجة الحرارة فى حدود ٣٨٠ – ٤٠٠°م وألا يزيد زمن التلامس عن ساعة أو ساعتين . هذا وتبلغ حصيلة أحادى نيترو السيكلوهكسان فى هذه العملية ٦٠٪ كما تتكون بنتيجتها أحماض ثنائية الكربوكسيل بنسبة قدرها ٢٠٪ .

وثمة طريقة للحصول على الكابرولاكتام بالنترزة الضوئية للسيكلوهكسان وبواسطة كلوريد النتروزيل الذى يحضر من نتروزيل حمض الكبريتيك حسب التفاعلات التالية :

$$2NH_3 + 3O_2 \longrightarrow N_2O_3 + 3H_2O$$

$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2HNOSO_4 + H_2O$$

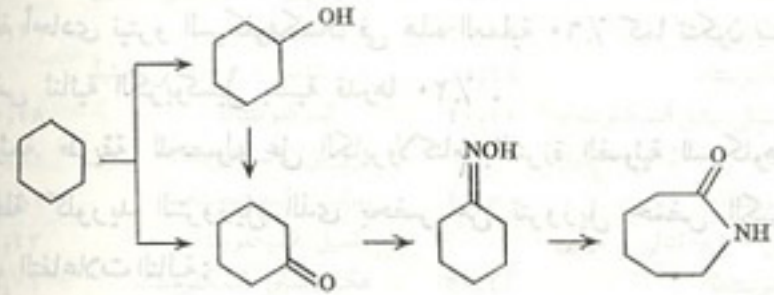
$$HNOSO_4 + HCl \longrightarrow NOCl + H_2SO_4$$





الأكسدة . تجرى الأكسدة السائلة (أى فى الطور السائل) للسيكلوهكسان بواسطة الهواء وبوجود كمية قليلة من أملاح الكوبلت بين الدرجتين ١٤٥ – ١٧٠°م وتحت ضغط قدره ٠,٨ الى ١,٢ ميغاباسكال . ويتكون بنتيجتها خليط من السيكلوهكسانول والسيكلوهكسانون مع أحماض كربوكسيلية مختلفة واثيرات هذه الأحماض (نواتج ثانوية) . ولخفض نسبة النواتج الثانوية فى المزيج يجب أن تكون نسبة تحول الهيدروكربون الأصلى قليلة وفى حدود ٤ – ١٠٪ (كتلة) .

يفصل السيكلوهكسانول والسيكلوهكسانون من مزيج التفاعل ثم يحول السيكلوهكسانول الى سيكلوهكسانون بنزع الهيدروجين منه . وأخيرا يؤكسم السيكلوهكسانون ويحول فيما بعد الى كاربولاكتام :



ولقد وضعت فى الوقت الحاضر طرائق مخبرية لأكسدة ميثيل السيكلوبنتان وميثيل السيكلوهكسان وثنائى ميثيل السيكلوهكسانات الايسومرية والسيكلوديكان ، كما تجرى محاولات لتطبيق البعض منها فى الصناعة . والمهم هنا هو أنه تكون مجموعة كاملة من المركبات الثمنية الحاوية على الأكسيجين مثل هيدروالبيروكسيدات الحلقية والكحولات والكيتونات والأحماض الأحادية والثنائية الكربوكسيل ذات البناء العادى والمتفرع واللاكتونات ومركبات أخرى .

البرومة (bromination) . يعتبر تفاعل البرومة حسب طريقة غوستاوسن وكونوفالوف والذى يجرى لدى وجود $AlBr_3$ كلاسيكيا ومعقدا فى الوقت نفسه . اذ تفصل الألكانات والأرينات مسبقا من العينة المراد دراستها بواسطة السلفنة ثم يعالج مزيج الألكانات الحلقية والألكانات العادية بالبروم :

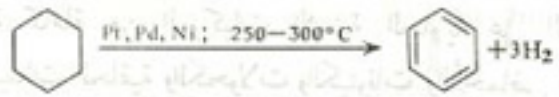
$$CH_3C_6H_{11} + 8Br_2 \xrightarrow{AlBr_3} CH_3C_6Br_5 + 11HBr$$

ويتم هنا ابدال جميع ذرات الهيدروجين بالبروم ويتكون مركب عطرى يحتوى على البروم .

تفاعلات الابدال . بما أن الألكانات الحلقية ابتداء من الحلقة C_5 خالية نسبيا من الجهد ، لذا تتمتع الروابط C—C فيها بقدرة تفاعلية ضعيفة . وتشابه هذه المركبات فى خواصها مع الألكانات . بيد أن تفاعلات الابدال مثل كلورة السيكلوبنتان والألكانات الحلقية ذات الحلقة الكبيرة تجرى هنا بشكل أقل تعقيدا منه عند الألكانات . ويعزى ذلك الى أن تشكل النواتج الايسومرية أثناء الابدال فى الألكانات الحلقية ذات التوجيه الثابت أمر ضعيف الاحتمال . وهكذا تعطى كلورة السيكلوهكسان مشتقا أحاديا فقط بينما تؤدى كلورة الهكسان الى تشكل ثلاثة مشتقات ايسومرية أحادية الكلور .

التأثير الحرارى . يؤدى التأثير الحرارى على البارافينات الحلقية الى قطع لروابط الكربونية فى السلاسل الجانبية والحلقة أيضا والى حدوث هدرجة ثلافية وتفاعل تعطير بنسبة صغيرة . هذا وسنستعرض آلية هذه التفاعلات فى لباب الحادى عشر .

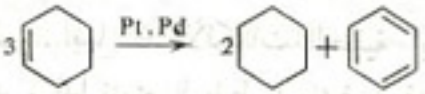
التحول الحفزى للألكانات الحلقية . اكتشف زيلينسكى عام ١٩١١ تفاعل نزع الهيدروجين من الألكانات الحلقية بواسطة المواد الحفازة .



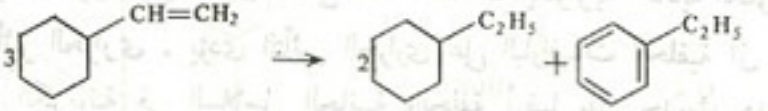
وهكذا يتكون التولوين أثناء نزع الهيدروجين من ميثيل السيكلوهكسان ، ويتكون اثيل البنزول بنزع الهيدروجين من اثيل السيكلوهكسان كما يتكون الزايلين — بنزع الهيدروجين من ثنائى ميثيل السيكلوهكسان . ويتحول ميثيل السيكلوبنتان ايسومريا الى سيكلوهكسان فى البداية . هذا ويسهل تعطير ألكيل السيكلوبنتانات وألكيل السيكلوهكسانات كلما ازدادت كتلتها الجزيئية .

تجرى التفاعلات التالية تبعا لشروط التفاعل ونوع المادة الحفازة المستعملة :

أ — اعادة توزع الهيدروجين بين جزيئات المادة نفسها :

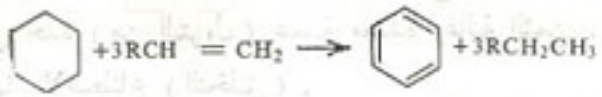


يجرى التفاعل فى درجة حرارة الغرفة وبوجود البلاتين أو البلاديوم كمادة حفازة . وهو تفاعل ناشر للحرارة . ويلعب هذا النوع من التفاعلات دورا هاما أثناء نزع الهيدروجين من الألكانات الحلقية وعند هدرجة الأرينات. وهكذا يعطى فينيل السيكلوهكسين مزيجا من اثيل السيكلوهكسان واثيل البنزول :



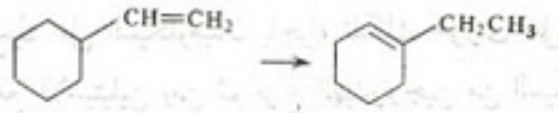
ب — اعادة توزع الهيدروجين بين جزيئات مواد مختلفة . وهنا تقوم جزيئات احدى المواد بدور المانح للهيدروجين بينما تلعب جزيئات المواد

الأخرى دور المتقبل للهيدروجين . وهكذا يمنح الألكان الحلقى الهيدروجين للألكانات والألكنات :



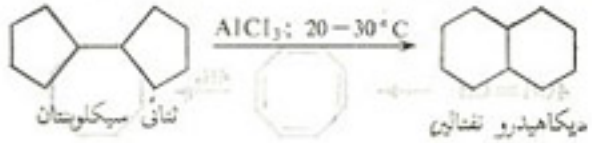
ويتسرع التفاعل بالبلاتين والبلاديوم والنيكل والنحاس ، أى بالمواد الحفازة الخاصة بالهدرجة فى الروابط الكربونية . وتحدث مثل هذه التفاعلات أثناء التكسير الحفزى على الألومينوسليكات (راجع الباب الثانى عشر) .

جـ — اعادة توزع الهيدروجين داخل الجزىء . يحدث هذا التفاعل نتيجة التحول الايسومرى على حفازات نازعة للهيدروجين — مهدرجة وليس على حفازات من نوع حمضى :



فينيل السيكلوهكسان — اثيل السيكلوهكسين

تجرى أثناء الحفز الحرارى تفاعلات التحول الايسومرى للهيدروكربونات النفثينية حيث تتكون عندئذ الايسومرات الأكثر ثباتا :



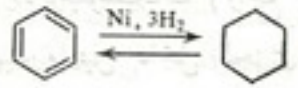
ثنائى سيكلوبنتان — ميكاهيدرو نفثالين

يؤدى التحول الايسومرى للحلقات السباعية والعشارية الى تشكل دكالينات ثابتة موافقة . هذا وسندرس فى الباب الثانى عشر آلية هذه العملية ، وكذلك تحولات الألكانات الحلقية أثناء الاصلاح الحفزى .

٧ ـ ٦ . طرائق تحضير الألكانات الحلقية

تطبق حاليا الألكانات الحلقية على نطاق واسع فى الصناعة . الا أن فصل كل منها على حدة (من البترول) عملية معقدة وغالية الثمن . ولهذا يفضل الحصول عليها بالاصطناع (التخليق) .

يحضر السيكلوهكسان أساسا بهدرجة البنزول على مادة حفازة من النيكل فى الدرجة ١٤٠ ـ ٢٠٠°م وتحت ضغط قدره ١ ـ ٥ ميغاباسكال :

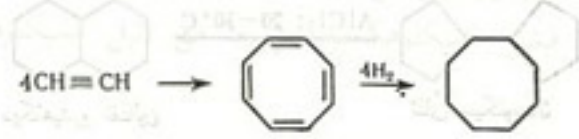


تستعمل الألكانات الحلقية التى يزيد فيها عدد ذرات الكربون عن ست ذرات (كالسيكلوهبتان والسيكلوأوكتان والسيكلودوديكان) أثناء اصطناع المونومرات اللازمة لصناعة الخيوط البولى أميدية .

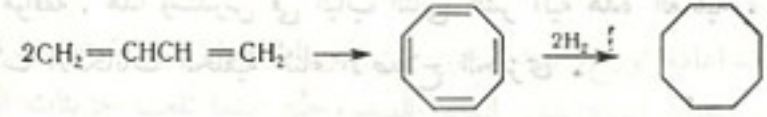
يمكن الحصول على السيكلوهبتان باجراء تفكك حرارى على ناتج تفاعل السيكلوبنتاديين مع الاسيتيلين ومن ثم نزع الهيدروجين من السيكلوهبتاديين :



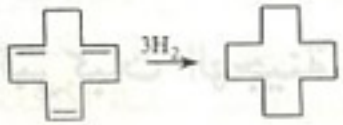
ويحضر السيكلوأوكتان بالبلمرة الحلقية للأسيتيلين حسب تفاعل ريبيه :



ومن الأفضل استعمال ١ ، ٣ ، البيوتاديين لهذا الغرض :



ويتكون السيكلودوديكان أثناء هدرجة التريمر الحلقى للبيوتاديين :



تجرى هدرجة الألكنات الحلقية على مادة حفازة من النيكل (الحامل هنا هو Al_2O_3) فى الدرجة ١٠٠° مئوية وبمردود جيد.

يحصل على التترالين والدكالين بهدرجة النفتالين فى وجود مادة حفازة من النيكل وفى الطورين البخارى والسائل على التوالى . وثمة عدة طرائق للحصول على الألكانات الحلقية تعرض جيدا وبصورة مفصلة فى كتب الكيمياء العضوية ولن نتطرق اليها فى هذا الكتاب .

الباب الثامن

الأرينات والمركبات الهجينة فى البترول

٨ – ١ . معلومات عامة

توجد الأرينات (الهيدروكربونات العطرية) فى البترول بكميات أقل من كمية الألكانات والألكانات الحلقية . وتتراوح النسبة الكلية لهذه الهيدروكربونات فى أنواع البترول المختلفة من ١٠٪ الى ٢٠٪ (كتلة) وسطيا . وقد تبلغ ٣٥٪ وأكثر فى أنواع البترول العطرية ، كبترول تشوسوفى مثلا ، ويعتبر بترول كاينوزوى أكثر أنواع البترول غنى بالأرينات .

وتكون هذه الفصيلة من الهيدروكربونات ممثلة فى البترول بالبنزول وقرائنه وبمشتقات المركبات الثنائية الحلقة والمتعددة الحلقات أيضا . كما وتوجد فى البترول هيدروكربونات ذات بنية هجينة تحتوى ، بالاضافة الى الحلقات الأرينية والسلاسل الألكانية ، على حلقات ألكانية أيضا .

لقد تمت دراسة أرينات البترول على نحو أفضل منه عند هيدروكربونات الفصائل الأخرى ، وجرى فصل العديد منها من الأجزاء البترولية بواسطة طرائق تعتمد على قدرتها التفاعلية العالية وامتزازها الانتقائى أو ذوبانيتها فى المذيبات القطبية وعلى درجات انصهارها العالية .

وقد تختلف نسب هيدروكربونات الفصائل الأساسية ، وبخاصة الأرينات ، من بترول الى آخر . ولكن أبحاث روسينى تشير الى أن العلاقة بين نسب الهيدروكربونات العائدة الى فصيلة واحدة تبقى متساوية تقريبا فى جميع أنواع البترول . اذ تبين مثلا أن نسب ألكيلات البنزول C_6—C_9 فى سبعة أنواع مختلفة من البترول الأمريكى تقع ضمن مجالات ضيقة : البنزول ٤ – ١٣٪ والتولوين ٢٠ – ٣٨٪ والزايلين واثيل البنزول ٥٠ – ٧٠٪ .

تم تعيين جميع ألكيلات البنزول الممكنة حتى C_9 فى الأجزاء البنزينية من البترول . وظهر أن الأرينات السائدة بينها هى التولوين وميتا – الزايلين

والكومول الكاذب (١ ، ٢ ، ٤ – ثلاثى ميثيل البنزول) . والواضح أن نسبة الايسومرات العطرية الأحادية الحلقة فى الأجزاء البنزينية ترتفع ، بوجه عام ، كلما ازداد عدد البدلاء المرتبطة بالحلقة ، كما أن نسبة ألكيلات البنزول الأحادية تنخفض كلما ازداد طول السلسلة الألكيلية .

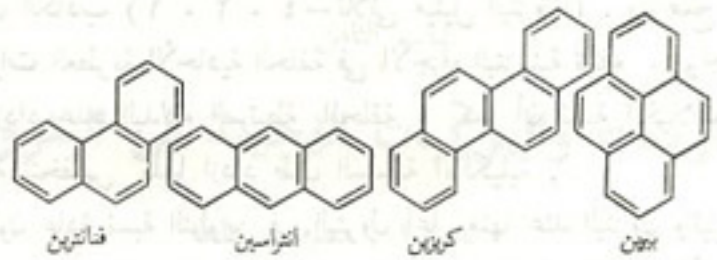
تكون عادة نسبة التولوين فى البترول أعلى منها عند البنزول واثيل البنزول وكل ايسومر من ايسومرات الزايلين . وتمثل العلاقة النسبية بين الأرينات C_8 بالسلسلة التالية : ميتا – الزايلين > اثيل البنزول > أورتو – الزايلين > بارا – الزايلين . وهذه السلسلة لا تتطابق مع سلسلة الثبات الثرموديناميكى : ميتا – الزايلين > بارا – الزايلين > اورتو – الزايلين > اثيل البنزول . ويعزى عدم التطابق هذا الى سيطرة بعض البنى المعينة فى المواد العضوية الأصلية التى تشكل منها البترول والى الميل نحو المحافظة على هذه البنى وثمة رأى آخر يقول بأن السبب فى ذلك يعود الى التأثير الحفزى للصخور التى يوجد البترول ضمنها .

وتزداد نسبة الأرينات كلما ارتفعت درجة غليان الأجزاء فى جميع أنواع البترول علما أن هذه العلاقة تكون أكثر وضوحا بوجه خاص عند أنواع البترول الحاوية على هيدروكربونات عالية الحلقات .

اكتشفت قرائن النفثالين وثنائى الفنيل الى جانب هيدروكربونات السلسلة البنزولية فى أجزاء الكيروسين والغازولين . فالنفثالين يوجد فى البترول بكميات لا بأس بها ولكنها تقل قليلا عن كمية مشتقاته الميثيلية . وهذا ينطبق مع القاعدة العامة التى تؤكد أن الأفراد الأولى من السلاسل المتجانسة توجد دوما فى البترول بتراكيز تقل عن تراكيز قرائنها الأعلى .

ان نسبة مشتقات ثنائى الفنيل فى البترول أقل بكثير من نسبة الهيدروكربونات النفثالينية . وقد عثر فى البترول ، الى جانب ثنائى الفنيل ومشتقاته الألكيلية ، على أرينات ذات بنية جسرية مثل ١ ، ٢ – ثنائى فنيل الايثان .

وقد وجدت فى الأجزاء الزيتية الثقيلة والأجزاء العليا من البترول أرينات متعددة الحلقات اهمها الهيدروكربونات التالية ومشتقاتها الألكيلية (وبخاصة المشتقات الميثيلية) .



توجد قرائن الفنانترين فى البترول بكمية أكبر من كمية مشتقات الانتراسين مما ينطبق مع الانتشار النسبى لهذه المواد فى الأنسجة الحيوانية والنباتية .

وفى القطارات (distillates) الثقيلة اكتشفت أرينات متعددة الحلقات يصل عدد الحلقات فيها الى سبع حلقات ولكن نسبتها فى البترول ليست كبيرة .

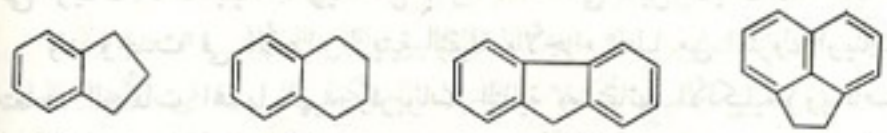
تسود الأرينات الأحادية الحلقة ، بالمقارنة مع الأرينات الثنائية والمتعددة الحلقات ليس فقط فى الأجزاء البترينية والكيروسينية ، وانما فى الأجزاء الزيتية والغازولية أيضا . ويكون البديل فى الحلقة البنزولية عادة عبارة عن مجموعة ميثيلية أو مجموعتين وشق ألكيلى طويل وضعيف التفرع .

وفيما يلى النسبة الوسطية للأرينات الخاصة بمختلف أنواع البترول المستخرجة فى الاتحاد السوفييتى : أرينات بنزولية ٦٧٪ ، أرينات نفثالينية ١٨٪ ؛ أرينات فنانثرينية ٨٪ و كريزينية وبنزفلورينية ٣٪ ، أرينات بيرينية ١٪ وأرينات عطرية أخرى ١٪ .

٨ – ٢ . الأرينات الألكانية الحلقية الهجينة

تتواجد هذه الفئة من الهيدروكربونات فى أنواع البترول ، وبخاصة فى الأجزاء العليا منها . وينسبها عدد من الباحثين خطأ الى الأرينات . والأصح أن تفرز الهيدروكربونات الهجينة فى فصيلة مستقلة .

وفيما يلى أبسط أفراد هذه الفصيلة التى تتواجد قرائنها فى الأجزاء الكيروسينية الغازولية :



والأرينات الهجينة الحاوية على حلقة أو حلقتين أليفاتيتين يمكن أن تتفوق على ألكيلات البنزول ذات العدد المماثل من ذرات الكربون .

يحتوى القسم الأكبر من الهيدروكربونات الهجينة على حلقات عطرية متكاثفة وحلقات أليفاتية . وفى الوقت نفسه فقد اكتشفت فى أنواع البترول كميات قليلة من هيدروكربونات غير متكاثفة مثل فنيل السيكلوهكسان أو ١ – فنيل – ٢ – سيكلوهكسيل ايثان .

وتكون ذرات الهيدروجين فى الحلقات العطرية من الهيدروكربونات الهجينة مستبدلة بمجموعات ميثيلية فقط . أما الحلقات الأليفاتية ، فتحتوى على بديل أو بديلين ألكيليين أطول من المجموعة الميثيلية .

وتبلغ النسبة المتوسطة للأرينات ، مع الأخذ بعين الاعتبار البنى الهجينة ، فى أنواع البترول الحلقية العالية فى الاتحاد السوفييتى حوالى ٣٧٪ (كتلة) فى حين أنها تساوى فى أنواع البترول البارافينية العالية ٢١٪ (كتلة).

٨ – ٣ . خواص الأرينات

ندرج فى الجدول ٨ – ١ الخواص الفيزيائية لبعض الأرينات الموجودة فى البترول . تتمتع الأرينات بكثافة ومعامل انكسار أعلى منهما عند الألكانات العادية والحلقية .

وتكون مجالات القوة عند جزيئات الأرينات ، والتى يعبر عنها بقيم مختلفة (كنسبة حرارات التبخر أو الطاقات الحرة للتأثير المتبادل الى حجم أو مساحة سطح الجزيئات) أكبر منها عند الهيدروكربونات المشبعة . ولهذا ، فان الأرينات تمتز بشكل أفضل على مازات قطبية وتذوب انتقائيا فى معظم المذيبات القطبية . وتستثنى من ذلك فقط المركبات الأليفاتية والأليفاتية الحلقية الحاوية على الفلور لأن اذابتها للهيدروكربونات المشبعة أفضل منها للهيدروكربونات العطرية . وتتصف هذه المجموعة من المذيبات ، خلافا للمركبات القطبية الأخرى ، بأن مجالات القوى عند جزيئاتها ليست أقل من مجالات القوى عند جزيئات الأرينات فحسب ، بل وأقل منها عند جزيئات

الجدول ٨ – ١

الخواص الفيزيائية للأرينات

الهيدروكربونات	ρ_4^{20}, kg/m³	t_B، تحت الضغط ١٠١ ميغاباسكال	t_{cr}, °C	n_D^{20}
البنزول	٨٧٩	٨٠٫١	٥٫٥٢	١٫٥٠١١
التولوين	٨٦٦٫٩	١١٠٫٦	٩٥–	١٫٤٩٦٩
اورتو – الزايلين	٨٨٠٫٢	١٤٤٫٤	٢٥٫٢–	١٫٥٠٥٤
ميتا – الزايلين	٨٦٤٫٢	١٣٩٫١	٤٧٫٩–	١٫٤٩٧٢
بارا – الزايلين	٨٦١٫٠	١٣٨٫٤	١٣٫٣–	١٫٤٩٥٨
اثيل البنزول	٨٦٧	١٣٦٫٢	٩٥–	١٫٤٩٥٩
همى ميليتول (١، ٢، ٣ – ثلاثى ميثيل البنزول)	٨٩٤٫٤	١٧٦٫١	٢٥٫٤–	١٫٥١٣٩
الكومول الكاذب (١، ٢، ٤ – ثلاثى ميثيل البنزول)	٨٧٥٫٨	١٦٩٫٤	٤٣٫٨–	١٫٥٠٤٨
الميزيتيلين (١، ٣، ٥ – ثلاثى ميثيل البنزول)	٨٦٥٫٢	١٦٤٫٧	٤٤٫٧–	١٫٤٩٩٤
الكومول (ايسوبروبيل البنزول) بروبيل	٨٦١٫٨	١٥٢٫٤	٩٦–	١٫٤٩١٤
البنزول	٨٦٢	١٥٩٫٢	٩٩٫٥–	١٫٤٩٢٠
البرديتول (١، ٢، ٣، ٤ – رباعى ميثيل البنزول)	٩٠٥٫٢	٢٠٥	٦٫٢–	١٫٥٢٠٣
الدورول (١، ٢، ٤، ٥ – رباعى ميثيل البنزول)	–	١٩٦٫٨	٧٩٫٢	–
الايسودورول (١، ٢، ٣، ٥ – رباعى ميثيل البنزول)	٨٩٠٫٤	١٩٨٫٢	٢٣٫٧–	١٫٥١٣٠
ثنائى الفنيل	–	٢٥٥٫٦	٦٩	–
النفثالين	–	٢١٨	٨٠٫٣	–
الفنانثرين	–	٣٤٠٫١	٩٩٫٢	–
الانثراسين	–	٣٤٢٫٣	٢١٦	–

الهيدروكربونات المشبعة أيضا . والمعروف أن الذوبانية المتبادلة بين المركبات تزداد كلما تقاربت قيم مجالات القوى عند جزيئاتها .

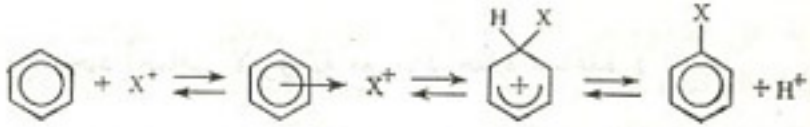
لا تتعلق درجة انصهار الأرينات فقط بالكتلة الجزيئية وانما بشكل الجزيئات أيضا . فكلما كانت الجزيئات أكثر تناظرا ازداد تراصها فى الشبكة البلورية وارتفعت درجة التبلور من جراء ذلك . وهكذا نرى أن بارا – الزايلين ، وهو أكثر ايسومرات الزايلين تناظرا ، ذو أعلى تبلور بينها ، كما ينصهر الدورول عند درجة أعلى من درجات انصهار رباعى ميثيل البنزولات

الأخرى الأقل تناظرا . والملاحظ أن ادخال مجموعة ميثيلية واحدة الى جزىء البنزول المتناظر ، والحصول بذلك على التولوين ، يؤدى الى خفض درجة التبلور بمقدار ١٠٠° مئوية . وتكون درجات انصهار الأرينات ذات الحلقات البنزولية المتكاثفة الخطية مثل الانتراسين أعلى منها عند الايسومرات الزاوية مثل الفنانترين .

تختلف درجات غليان الأرينات الايسومرية قليلا عن بعضها بعضا . وتكون درجة الغليان أعلى ما يمكن عند الايسومرات التى تقع فيها المجموعات الميثيلية قريبة من بعضها (اورتو – الزايلين وهمى ميليتول والبرينيتول) .

ترتفع لزوجة الأرينات وكثافتها ومعامل انكسارها كلما ازداد عدد الحلقات المتكاثفة والمجموعات الميثيلية فى الجزيئات . فلزوجة الهيدروكربونات البنزولية الحاوية على ثلاث مجموعات ميثيلية أو أكثر تكون أعلى منها عند القرائن السيكلوهكسانية الموافقة . وفى الوقت نفسه تلاحظ علاقة عكسية فى حال وجود بدلاء ألكيلية طويلة ومجموعتين ميثيليتين لا أكثر فى الجزيئات .

ان أكثر التفاعلات التى تتصف بها الأرينات هى تفاعلات الابدال لالكتروفيلى مثل النترجة والسلفنة والهلجنة والألكلة والأسلة حسب تفاعل فريدل – كرافتس والنترزة وغيرها . وتكون آلية جميع هذه التفاعلات واحدة كالتالى :



ويسبق الابدال الالكتروفيلى تفاعل حمضى قاعدى يعطى الجسيم لالكتروفيلى المهاجم X^+ .

ففى تفاعل النترجة يقوم كاتيون النيترونيوم بدور الالكتروفيل ، وهو يتكون أثناء تفاعل حمض النيتريك مع حمض الكبريتيك :

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2HSO_4^- + H_3O^+ + NO_2^+$$

وأثناء السلفنة يتأين حمض الكبريتيك معطيا موادا الكتروفيلية SO_3 مع ذرة الكتروفيلية من الكبريت أو SO_3H^+ :

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$
$$H_2SO_4 + SO_3 \rightleftharpoons HSO_4^- + SO_3H^+$$

يؤدى تفاعل الهلجنة فى وجود أحماض قوية أو أحماض لويس ($FeCl_3$ ، $AlCl_3$ ، $SnCl_4$ وغيرها) الى تشكل ايون موجب من الهالوجين :

$$Cl_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Cl^+ + HCl + HSO_4^-$$
$$Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons \overset{+\delta}{Cl} \longrightarrow Cl \longrightarrow \overset{-\delta}{FeCl_3} \rightleftharpoons Cl^+ + FeCl_4^-$$

تجرى الألكلة حسب تفاعل فريدل – كرافتس فى وجود أحماض لويس أيضا . وتقوم هذه الأحماض هنا بدور المواد الحفازة التى تشكل فى البداية مع هاليدات الألكيل معقدات مستقطبة تتحول بنتيجة التأين الى كاتيون كربونى :

$$RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons \overset{+\delta}{R} - Cl \ldots \overset{-\delta}{AlCl_3} \rightleftharpoons R^+ + AlCl_4^-$$

ويتكون الكاتيون الكربونى أثناء الألكلة بالألكنات

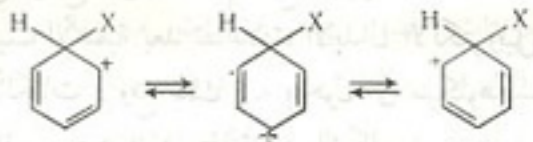
$$RCH = CH_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons \overset{+}{RCH} - CH_3 + HSO_4^-$$

أو فى وجود أحماض لابروتونية مع مواد حفازة مساعدة :

$$RCH = CH_2 + AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons \overset{+}{RCH} - CH_3 + AlCl_4^-$$

وبعد ذلك يشكل الالكتروفيل X^- بسرعة ، كما أشرنا أعلاه ، معقدا – π مع جزىء المركب العطرى ، وبامكان هذا المعقد أن يتحول ايسومريا الى معقد – σ أكثر ثباتا نوعا ما . ويكون الالكتروفيل فى المعقد – σ مرتبطا مع الجزىء برابطة اسهامية (مشتركة) . وتنشأ بالنتيجة شحنة موجبة

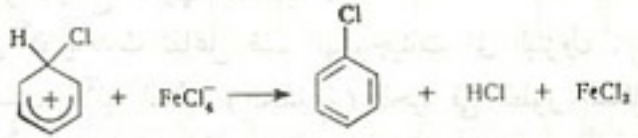
كاملة على الحاقة العطرية . وعندها تتخلص حدى ذرات الكربون من رتباطها وتتحول من حالة التهجين sp^3 الى الحالة sp^2 :



هذا وتمثل شرطيا بنية ايون البنزولونيوم على النحو التالى :



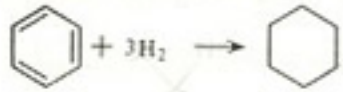
وتتلخص المرحلة الأخيرة من التفاعل فى انفصال البروتون من المعقد – σ وتشكل جزىء من الأرين المستبدل :



استخدم الكيميائى السويدى ملاندر النظائر أثناء دراسة آلية تفاعل الابدال الالكتروفيلى . وتبين لديه أن الابدال فى المركبات الموسومة بالديوتريوم والتريتيوم يجرى بسرعة مماثلة لما هو عليه فى قرائن هذه المركبات الحاوية على الهيدروجين أى أنه لا يلاحظ فى معظم التفاعلات (باستثناء تفاعلات السلفنة) أى أثر حركى نظائرى . واذا أخذنا بعين الاعتبار أن طاقة قطع الروابط بين الكربون والديوتريوم وبين الكربون والتريتيوم أعلى من طاقة الرابطة C—H أمكن التوصل الى نتيجة مفادها أن المرحلة الأخيرة من تفاعل الابدال الالكتروفيلى ، وهى انفصال البروتون ، لا يجب أن تكون المرحلة النهائية . اذن فالمرحلة النهائية البطيئة نسبيا هى تشكل المركبات الوسطية . والمعروف أن تشكل المعقدات – π عملية سريعة ، وهذا يعنى أن المرحلة الأكثر بطأ هى التحول الايسومرى للمعقد – π الى المعقد – σ . ويؤكد

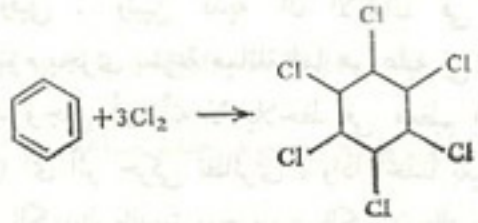
ذلك وجود ارتباط متبادل بين سرعات تفاعلات هلجنة قرائن البنزول وثبات المعقدات — σ فى حين أن هذا الارتباط معدوم فى حالة المعقدات — π.

وبالرغم من ارتفاع درجة عدم تشبع الأرينات ، الا أن تفاعلات الضم فيها تأتى من حيث الأهمية بعد تفاعلات الابدال الالكتروفيلى . فالبنزول مثلا لا يتهدرج كالألكنات . ومع ذلك فانه يتحول الى سيكلوهكسان أثناء الهدرجة تحت الضغط وفى وجود مواد حفازة من النيكل :

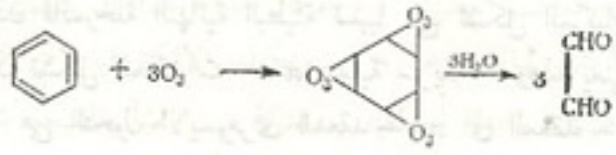


وتساوى السرعات النسبية لهدرجة البنزول والسيكلوهكسين والروابط الثنائية فى السلسلة الجانبية من أريل الألكن (الاستيرين) على التوالى ١ و ١٥٠ و ٩٠٠ . ولم يعثر فى الكتلة المتفاعلة أثناء هدرجة البنزول على الألكنات الحلقية نظرا لارتفاع قدرتها التفاعلية .

يمكن أن يحدث تفاعل ضم الهالوجينات الى البنزول . ويجرى هذا التفاعل حسب الآلية الشقية (الجذرية) الحرة فى الطور السائل وفى وجود المبادرات أو باستخدام الطريقة الكيميائية الضوئية :

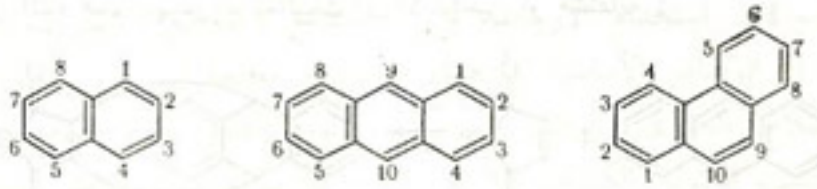


والبنزول قادر على ضم الأوزون أيضا ويتحول الى جليوكسال بعد تفكك ثلاثى الأوزونيد الناتج بالماء :

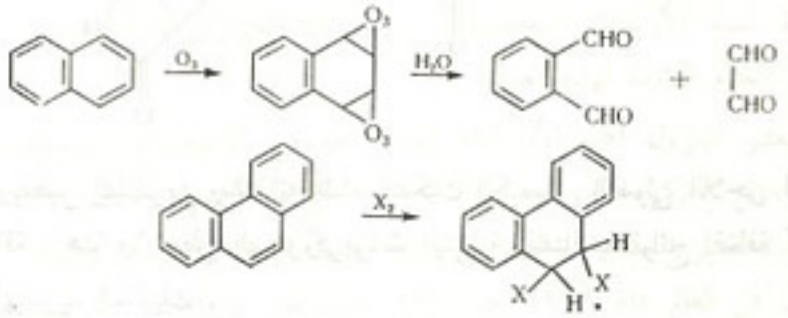


يخضع النفتالين والهيدروكربونات المتعددة الحلقات مثل الفنانترين والانتراسين والكريزين والبيرين ، كالبنزول ، لقاعدة هيوك — كيل أى أن عدد الالكترونات — π الواقعة على المدارات الجزيئية الرابطة فيها يساوى $(4n+2)$. وجزيئات هذه الهيدروكربونات مستوية ، كما أنها تملك قيما عالية لطاقة الاقتران وينطبق عليها عدد من صفات الأرينات ، وبخاصة أنها ، كالبنزول ، تدخل بسهولة فى تفاعلات الابدال الالكتروفيلى .

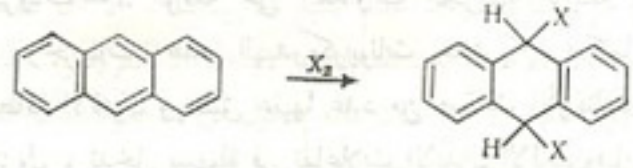
وتجدر الاشارة هنا الى أن جميع الأرينات المتكاثفة تقترب بدرجة أو أخرى من المركبات غير المشبعة . فالنفتالين ، مثلا ، أقل ثباتا وأكثر قدرة على التفاعل من البنزول . كما أن الروابط الكربونية فى جزيئات النفتالين والأرينات المتعددة الحلقات ليست متساوية خلافا لما هو عليه فى جزىء البنزول :



تكون الروابط ١ — ٢ و ٣ — ٤ و ٥ — ٦ و ٧ — ٨ فى جزىء النفتالين أعلى مرتبة وأقل تشبعا وأقصر من الرابطتين ٢ — ٣ و ٦ — ٧ . وفى جزىء الفنانترين تكون الكثافة الالكترونية أعلى ما يمكن عند الرابطة ٩ — ١٠ التى تقترب بطبيعتها من الروابط الثنائية . ومن الواضح أن تفاعلات الضم تحدث عند الروابط ذات المرتبة الأعلى وتكون أسرع مما هو عليه فى جزىء البنزول :

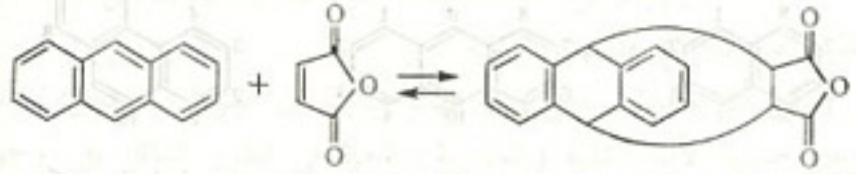


يحدث تفاعل الضم فى جزيئات الانتراسين فى الموضعين — ميزو ٩ و ١٠ .

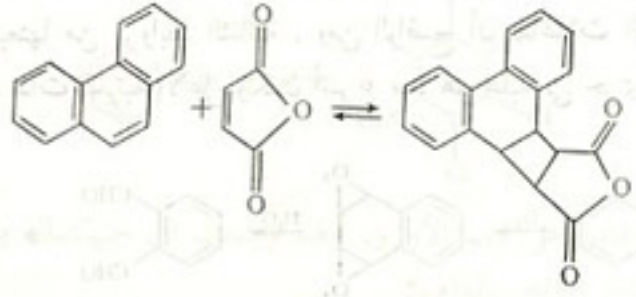


ويؤدى هذا الاتجاه لتفاعل الضم الى جعل الخسارة فى طاقة الاقتران أقل ما يمكن : ٣٥٢ — ١٥١ × ٢ = ٥٠ كيلوجول/مول ، حيث يعبر العددان ٣٥٢ و ١٥١ عن طاقتى الاقتران فى جزيئى الانتراسين والبنزول .

يستخدم تفاعل ضم أنهيدريد الماليك الى هيدروكربونات فصيلتى الانتراسين والفنانترين بغية فصلها من الأجزاء البترولية . ويجرى تفاعل ديلس — آلدر أثناء ضم أنهيدريد الماليك الى الانتراسين أو مشتقاته :



وبعد فصل الانتراسين ومشتقاته يمكن أن ينفصل الفنانترين وقرائنه أثناء تفاعل التكاثف الضوئى مع أنهيدريد الماليك :



ويفصل الفنانترين ومشتقاته أثناء التفكك الكيميائى الضوئى اللاحق لنواتج الاضافة . هذا ولا تعطى الهيدروكربونات البنزولية والنفتالينية نواتج اضافة كهذه مع أنهيدريد الماليك .

يشكل النفتالين ومشتقاته الأحادية الميثيل والمتعددة الميثيل معقدات — π بلورية ثابتة مع حمض البيكريك الأمر الذى يساعد على فصلها من الأجزاء البترولية . ومن ناحية أخرى ، فان بعض مشتقات البنزول المتعددة الميثيل (مثل الميزيتيلين ورباعى وخماسى وسداسى ميثيل البنزول) تشكل معقدات مع حمض البيكريك ، الا أنها أقل ثباتا بكثير من معقدات النفتالين ومشتقاته .

ومن خواص الأرينات ميلها الى التجمع الذاتى وتشكيل معقدات مع مركبات البترول ذات الذرات غير المتجانسة ، وبخاصة مركبات الكبريت العضوية .

وتتميز الأرينات بأعداد أوكتانية عالية الأمر الذى يجعلها تؤمن خواص جيدة مانعة للانفجار (anti—detonating) عند أنواع البنزين المختلفة .

٨ — ٤ . استخدام الأرينات فى الاصطناع (التخليق) البتروكيميائى

ان المصادر الأساسية للأرينات هى نواتج معالجة البترول فى عمليات الاصلاح الحفزى والتفكك الحرارى . ونورد أدناه حجم المادة الخام (بالنسب المئوية الكتلية) اللازمة لانتاج الأرينات فى الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا الغربية عام ١٩٧٦ :

	الولايات المتحدة	أوروبا الغربية
نواتج الاصلاح الحفزى	٧٨	٣٣
نواتج التكسير الحرارى	١٣	٥٦
الفحم	٩	١١

وثمة اتجاه فى الاتحاد السوفييتى والولايات المتحدة الأمريكية خاصة يقضى بزيادة نسبة الأرينات المحضرة أثناء التفكك الحرارى وذلك بسبب تثقيل المادة الخام اللازمة لهذه العملية .

يعتبر البنزول أهم الأرينات المستخدمة فى الاصطناع البتروكيميائى . فهو يحتل المركز الثانى بعد الاثيلين من حيث الأهمية وحجم الانتاج فى مجال تحضير المنتجات العضوية . وقد بلغت استطاعة جميع وحدات انتاج البنزول فى العالم عام ١٩٧٩ حوالى ٢٣ مليون طن فى السنة . ويبين الجدول

٨ – ٢ حجم استهلاك البنزول فى صناعة نواتج الاصطناع العضوى الأساسى فى الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا الغربية .

تعتبر صناعة كل من اثيل البنزول والاستيرين (styrene) المستهلك الرئيسى للبنزول فى الوقت الحاضر . فالمعلوم أن اثيل البنزول يحضر أساسا بألكلة البنزول بواسطة الاثيلين فى وجود $AlCl_3$ وكمية قليلة من الماء أو كلوريد الاثيل تضاف للحصول على كلوريد الهيدروجين :

$$C_6H_6 + CH_2 = CH_2 \xrightarrow{AlCl_3,\ HCl} C_6H_5C_2H_5 - 104\ kJ/mole$$

ويحصل على كمية قليلة نسبيا من اثيل البنزول بفصله بتكرير التقطير من مخاليطه مع الزايلينات التى تنتج من عمليتى الاصلاح الحفزى والاستخلاص بمذيبات انتقائية .

يحضر الاستيرين بنزع الهيدروجين من اثيل البنزول فى وجود مواد حفازة أكسيدية (مثل Fe_2O_3 المحسن باضافات من Cr_2O_3 ومواد قلوية) وبين الدرجتين ٦٠٠ و ٦٣٠°م :

$$C_6H_5C_2H_5 \rightleftarrows_{H_2} C_6H_5CH = CH_2$$

وقد وضعت طريقة أخرى لتحضير الاستيرين تقوم على نزع الهيدروجين المؤكسد من اثيل البنزول . وهنا تزداد نسبة التحول وتنخفض نوعا ما درجة حرارة العملية :

$$C_6H_5C_2H_5 + 0{,}5O_2 \rightarrow C_6H_5CH = CH_2 + H_2O$$

ويتوقع أن تحتل عملية نزع الهيدروجين المؤكسد من اثيل البنزول بواسطة ثانى أكسيد الكبريت مركزا مرموقا فى هذا المجال :

$$3C_6H_5CH_2CH_3 + SO_2 \rightarrow 3C_6H_5CH = CH_2 + H_2S + 2H_2O$$

ففيها تزداد نسبة تحول اثيل البنزول خلال مرور واحد من ٦٠ الى ٩٠٪ .

وتطبق فى الصناعة عملية أخرى تعطى الاستيرين وأكسيد البروبيلين فى آن واحد :

$$C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)OOH$$

$$C_6H_5CH(CH_3)OOH + CH_2 = CHCH_3 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)OH + H_2C - CHCH_3$$

(O)

$$C_6H_5CH(CH_3)OH \rightarrow C_6H_5CH = CH_2 + H_2O$$

ومن المتوقع أن ناتج التكثيف الحرارى سيصبح مصدرا هاما للحصول على الاستيرين فى المستقبل القريب . اذ يمكن فصل الاستيرين منه بواسطة تكرير التقطير الاستخلاصى واستخدام مذيبات انتقائية ترفع معاملات التطايرية النسبية للمكونات ذات درجات الغليان المتقاربة (ايسومرات الزايلين) . وقد يؤدى ذلك الى حدوث تغير ملموس فى حجم استهلاك البنزول .

الجدول ٨ – ٢

استهلاك البنزول فى الولايات المتحدة الأمريكية واوروبا الغربية عام ١٩٨٠

النواتج	الولايات المتحدة الامريكية		اوروبا الغربية	
	الانتاج بآلاف الأطنان فى العام	٪ (كتلة)	الانتاج بآلاف الأطنان فى العام	٪ (كتلة)
الاستيرين	٢١٤٥	٤٤	٢٥٨٤	٤٦
الفنول	١٠٢٦	٢١	٩٤٨	١٧
السيكلوهكسان	٨٤٠	١٧	١٠٤٨	١٩
أنهيدريد الماليك	١٩٣	٤	٢٣٦	٤
الأثيلين	٢٤٢	٥	–	–
نواتج أخرى	٤٥١	٩	٧٨١	١٤
المجموع	٤٨٩٧	١٠٠	٥٥٩٧	١٠٠

يستخدم الاستيرين بشكل واسع فى انتاج بولى الاستيرين والكاوتشوك الاصطناعى المحضر من البيوتاديين والاستيرين وفى تحضير بوليمرات الاستيرين الاسهامية (المشتركة) مع الأكريلونتريل وثنائى فينيل البنزول و N – فينيل الكربازول وفى الحصول على البوليمرات ذات التبادل الأنيونى .

تحتل صناعة الفنول المركز الثانى بعد صناعة اثيل البنزول والاستيرين من حيث حجم استهلاكها للبنزول . ففى الماضى كان الفنول يحضر أساسا بالطريقة السلفوناتية حسب التفاعل التالى :

$$C_6H_6 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} C_6H_5SO_3H \xrightarrow{0.5\ Na_2SO_3} C_6H_5SO_3Na + 0{,}5\ SO_2 + 0{,}5\ H_2O$$

وبعد ذلك كانت سلفونات الصوديوم تعرض لانصهار قلوى بين الدرجتين ٣٠٠ و ٣٥٠°م يحصل بموجبه على فنولات الصوديوم ومنها يحضر الفنول فى نهاية الأمر :

$$C_6H_5SO_3Na \xrightarrow[Na_2SO_3]{2NaOH} C_6H_5ONa \xrightarrow[0.5\ Na_2SO_4]{0.5\ SO_2 + 0.5\ H_2O} C_6H_5OH$$

وبالاضافة الى ذلك ، كانت تطبق فى الصناعة طرائق أخرى للحصول على الفنول منها طريقة الحلمأة القلوية لكلور البنزول

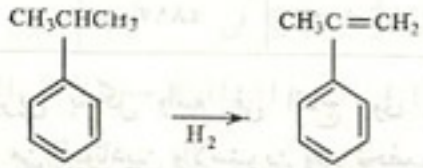
$$C_6H_6 \xrightarrow[HCl]{Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow{NaOH} C_6H_5OH + NaCl$$

وطريقة راشيج التى تقوم على الكلورة المؤكسدة للبنزول ثم حلمأة كلور البنزول الناتج فى الطور البخارى :

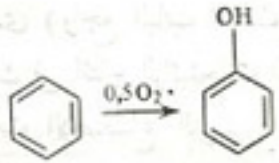
$$C_6H_6 + HCl + 0{,}5O_2 \rightarrow C_6H_5Cl + H_2O$$
$$C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl$$

أما فى الوقت الحاضر ، فقد حلت محل هذه الطرائق طريقة أخرى اكثر اقتصادية وتدعى الطريقة الكومولية (راجع الباب الثالث عشر) .

وتقوم هذه الطريقة على نزع الهيدروجين من الكومول والحصول بذلك على α — ميثيل الاستيرين وهو مونومر ضرورى لانتاج الكاوتشوك الاصطناعى :

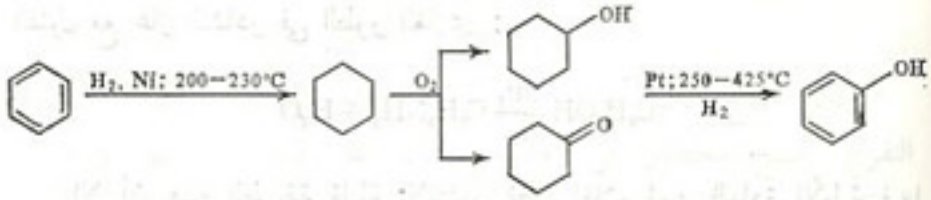


وتعد حاليا طرائق أخرى للحصول على الفنول تعتمد على الأكسدة الحفزية للبنزول مباشرة :



ومن عيوب هذه الطريقة أن نسبة تحول البنزول فيها منخفضة وتتراوح من ٥ الى ٨٪ (كتلة) كما أنها تعطى مردودا قليلا من البنزول لا يتجاوز ٢٥٪ (كتلة) . بيد أن اضافة المبادرات المتجانسة الى وسط التفاعل جعلت نسبة التحول تزداد حتى ٢٠ — ٢٥٪ (كتلة) ورفعت مردود البنزول الى ٥٠ — ٦٠٪ (كتلة) .

وتعرف الآن طريقة أخرى لتحضير الفنول من البنزول عن طريق السيكلوهكسان . وتتلخص هذه الطريقة فى أكسدة السيكلوهكسان والحصول بذلك على مزيج من السيكلوهكسانول والسيكلوهكسانون ثم ينزع الهيدروجين من هذين الناتجين فى وجود البلاتين كمادة حفازة ، فيتكون الفنول :



يستخدم الفنول بشكل رئيسى فى صناعة الراتينجات الفنول — ألدهيدية ، وبخاصة الأوليجومرات الفنولوفورمالدهيدية اللازمة للحصول على أنواع البلاستيك الرغوى (foam plastics) والمواد العازلة ومساحيق الصوغ (moulding paoder) السريعة الانضغاط .

وثمة مجال آخر ينافس صناعة الفنول من حيث حجم استهلاكه للبنزول الا وهو صناعة السيكلوهكسان الذى يستخدم فى اصطناع كل من حمض الأديبيك وسداسى ميثيلين ثنائى الأمين والكابرولاكتام (راجع الباب الثالث عشر) .

يحضر أنهيدريد الماليك بالأكسدة البخارية للبنزول بواسطة الهواء فى وجود خامس أكسيد الفاناديوم المحمول على حامل وفى الدرجة ٤٠٠ — ٤٥٠°م

وتحت الضغط الجوى العادى (راجع الباب الثالث عشر) . ويستهلك القسم الأكبر من انهيدريد الماليك فى انتاج الراتينجات البولى اثيرية كما يستخدم ، اضافة لذلك ، فى تفاعلات الاصطناع الدييني وفى الحصول على حمض الفوماريك والمواد التى تضاف الى زيوت التشحيم .

تؤدى نترجة البنزول بمزيج من حمضى النيتريك والكبريتيك الى الحصول على نيترو البنزول الذى يستخدم تفاعل اختزاله (ارجاعه) المكتشف من قبل العالم زينين عام ١٨٤٢ فى انتاج الأنيلين :

$$C_6H_6 \xrightarrow{HNO_3,H_2SO_4} C_6H_5NO_2 \xrightarrow[2H_2O]{3H_2} C_6H_5NH_2$$

وفى الصناعة تجرى هدرجة نيترو البنزول من مادة حفازة من النحاس فى الطور الغازى .

وتطبق فى الصناعة عملية أخرى للحصول على الأنيلين عن طريق تفاعل الفنول مع غاز النشادر فى الطور الغازى :

$$C_6H_5OH \xrightarrow{NH_3} C_6H_5NH_2 + H_2O$$

الا أن هذه الطريقة قليلة الانتشار نظرا لغلاء ثمن المادة الأولية فيها وصعوبة تجزئة المزيج التآصلى المتكون من الأنيلين وكمية الفنول المتبقية دون تفاعل .

يستهلك القسم الأكبر من انتاج الأنيلين حاليا فى صناعة أنواع البلاستيك الرغوى من بولى اليوريتانات وفى الحصول على مسرعات لعملية فلكنة (طبخ — vulcanization) الكاوتشوك الاصطناعى . وهناك كمية قليلة نسبيا منه (١٠ — ١٥٪ من مجمل حجم انتاجه) تستعمل فى صناعة الأصبغة ومواد التصوير والمستحضرات الطبية .

وتجدر الاشارة هنا الى مجال آخر من مجالات تطبيقات البنزول وهو الحصول على ألكيل أريل السلفونات أى المنظفات الاصطناعية . وتسمى هذه المواد عند وجود بعض الاضافات فيها بالسلفونولات .

يؤلكل البنزول بكلور الألكانات أو ١ — الألكنات $C_{10} - C_{16}$ ثم تسلفن الألكيلات الناتجة وتعدل :

$$C_6H_6 \xrightarrow{RCH=CH_2} RCH(CH_3)C_6H_5 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4}$$

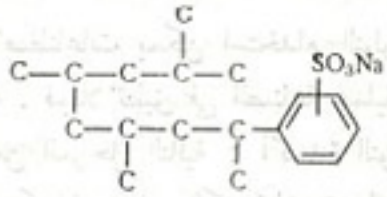
$$\rightarrow RCH(CH_3)C_6H_4SO_2OH \xrightarrow[H_2O]{NaOH} RCH(CH_3)C_6H_4SO_2ONa$$

$$C_6H_6 \xrightarrow[HCl]{RCl} RC_6H_5 \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} RC_6H_4SO_2OH \xrightarrow[H_2O]{NaOH} RC_6H_4SO_2ONa$$

وفى الماضى كانت ألكلة البنزول تتم غالبا بواسطة تترامر البروبيلين

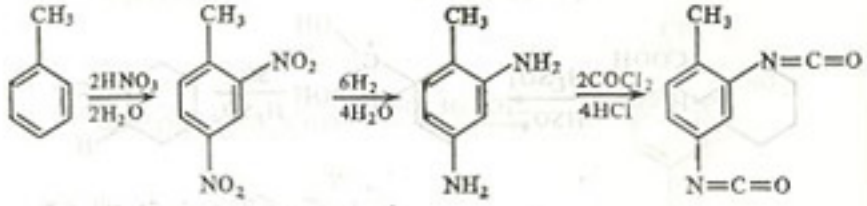
$$4CH_3CH=CH_2 \rightarrow CH_2CH=CHCH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$$

الذى كان يحصل منه على ألكيل بنزول سولفونات ذات البناء التالى :

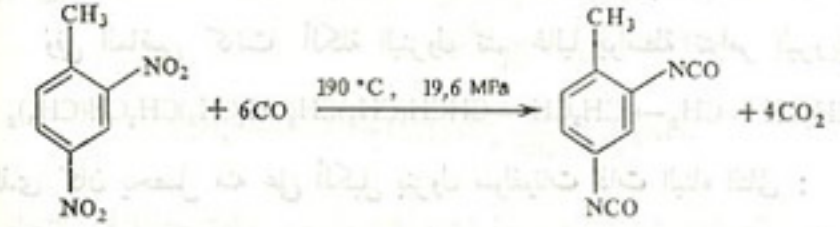


ولكن انتاج ألكيل بنزول السولفونات ذات السلسلة الألكيلية الشديدة التفرع أصبح محظورا فى معظم البلدان نظرا لسوء تفككها وانحلالها البيوكيميائى . والآن تحضر ألكيل بنزول السولفانات اعتمادا على ١ — الألكنات ذات البناء الخطى مثل ١ — الدتسين . وتتمتع السولفونات الناتجة بقدرة كبيرة على الانحلال البيولوجى ولا تلوث الأحواض المائية وتتحسن علاوة على ذلك ، خواصها التنظيفية .

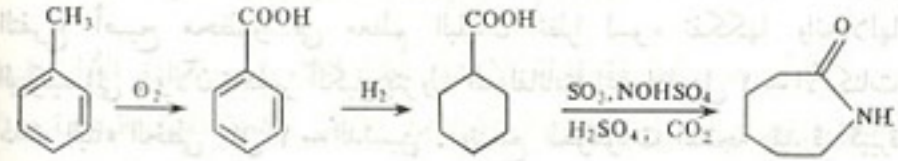
والتولوين أقل استخداما من البنزول . فهو يستعمل فى اصطناع تولويلين ثنائى ايسو السيانات التى تعتبر المونومر الأساسى فى صناعة بولى البوريتانات :



ونمة عملية أخرى للحصول على تولويلين ثنائى ايسوالسيانات من ٢ ، ٤ — ثنائى نيتروالتولوين دون المرور بمرحلة تشكل تولويلين ثنائى الأمين . ويتم ذلك عن طريق كربنلة (carbonylation) ٢ ، ٤ — ثنائى نيتروالتولوين فى الطور السائل وفى وجود مادة حفازة متجانسة تتألف أساسا من مركب معقد فلزى :

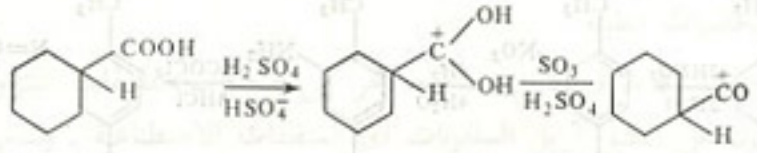


وفى عدد من الاصطناعات يمكن استخدام التولوين بدلا من البنزول باعتباره أكثر توفرا منه . فمثلا تطبق فى الصناعة عملية لانتاج الكابرولاكتام من التولوين تتألف من المراحل التالية : أكسدة التولوين وهدرجة حمض البنزويك ونترزة سيكلوهكسان حمض الكربونيك وتحوله الى كابرولاكتام .

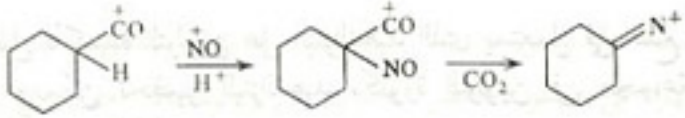


ان تشكل الكابرولاكتام من سيكلوهكسان حمض الكربونيك بعد التأثير المتتابع للأوليوم ونيتروزيل حمض الكبريتيك يجرى حسب المخطط التالى :

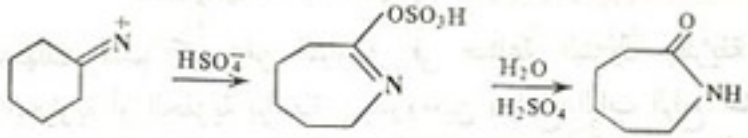
١) التحول البروتونى لسيكلوهكسان حمض الكربونيك والتنشيط بثالث أكسيد الكبريت :



٢) النترزة ونزع الكربوكسيل :



٣) اعادة التجمع والحلمأة :

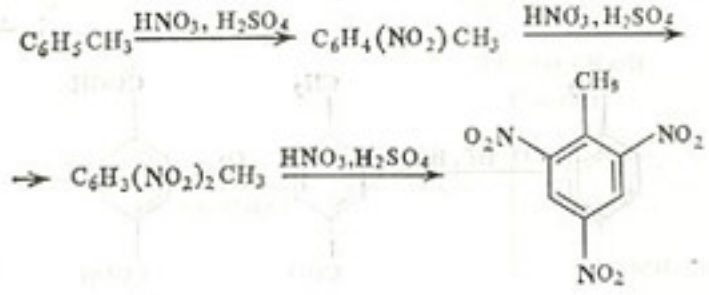


وتطبق فى الصناعة عملية انتاج للفنول يقوم فيها التولوين بدور المادة الأولية .

تجرى أكسدة حمض البنزويك فى الطور السائل بواسطة الهواء وفى مزيج مع بخار الماء فى الدرجة ٢٣٠°م وفى وجود بنزوات النحاس والمغنسيوم . وتتفوق هذه الطريقة من حيث المواصفات الاقتصادية على جميع طرائق انتاج الفنول الأخرى باستثناء الطريقة الكومولية .

وعلى غرار الطريقة الكومولية ، فانه يمكن الحصول على ايسومرات الكريزولات عن طريق هيدروبيروكسيدات السيمين (ايسوبروبيل التولوين) . ويستعمل بارا — الكريزول فى الحصول على مضادات المؤكسدات (anti— oxidizers) مثل اليونول (٤ — ميثيل — ٢ ، ٦ — ثالثى — بيوتيل الفنول) . وبالاضافة الى ذلك ، تستخدم الكريزولات فى مبيدات الزؤان والراتينجات الكريزول — ألدهيدية .

تجرى نترجة التولوين بمزيج من حمضى النيتريك والكبريتيك على ثلاث مراحل وتعطى فى نهاية الأمر مادة متفجرة هى ٢ ، ٤ ، ٦ — ثلاثى نيتروالتولوين :



ويحصل بأكسدة التولوين على البنزالدهيد الذى يستعمل فى صنع الأصبغة والعطور . ويمكن تحضير البنزالدهيد بكلورة التولوين فى مجموعة الميثيل ثم حلمأة كلوريد البنزال :

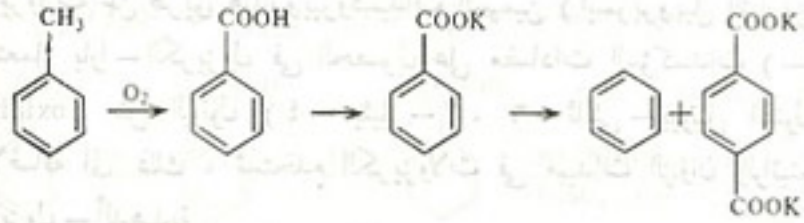
$$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CHCl_2 \rightarrow C_6H_5CHO$$

ويستهلك قسم كبير من التولوين فى صناعة البنزول بطريقة نزع الألكلة الحرارية أو الحفزية بواسطة الهيدروجين (راجع الباب الرابع عشر) . وتتنافس مع هذه الطريقة عملية صناعية أخرى هى نقل أو اعادة الألكلة :

$$2C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

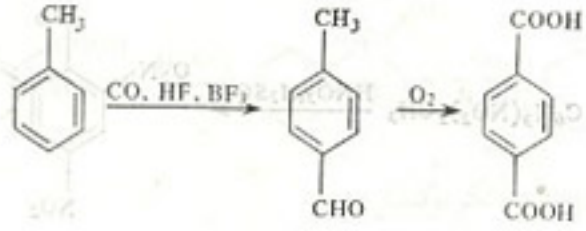
وتتوفر حاليا مواد حفازة زيوليتة نشيطة جدا وتسمح باجراء هذه العملية فى الطور السائل عند درجات حرارة منخفضة نسبيا (حوالى ٣٠٠°م) وتحت ضغط قدره ٤,٤ ميجاباسكال .

وثمة عمليات مختلفة للحصول على حمض التيريفتاليك من التولوين . فمثلا ، يحضر هذا الحمض من أملاح حمض البنزويك:



يجرى هذا التفاعل فى جو من ثانى أكسيد الكربون بين الدرجتين ٣٥٠ و ٤٥٠°م وتحت ضغط يتراوح من ١ الى ١٠ ميجاباسكال وفى وجود مادة حفازة من الكادميوم أو الزنك .

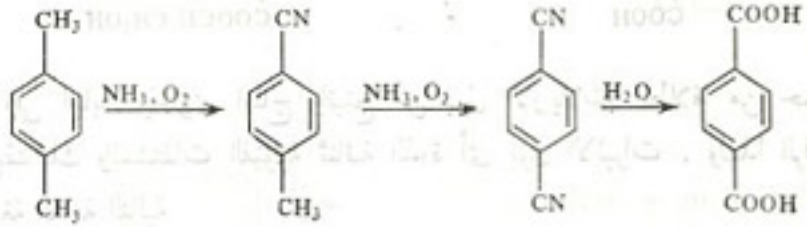
وفى اليابان وضعت طريقة لانتاج حمض التريفتاليك عن طريق بارا–تولوألدهيد :



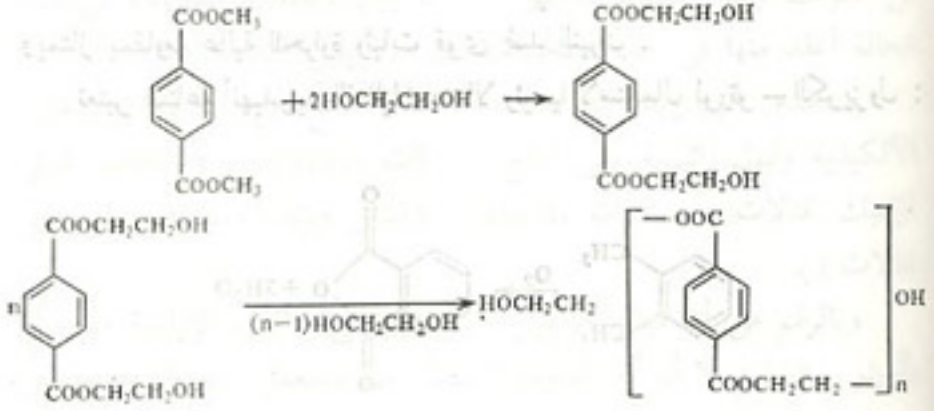
يؤكسد بارا–تولوألدهيد المحضر حسب تفاعل غاترمان–كوخ بواسطة الهواء فى محلول حمض الخليك وفى وجود مادة حفازة من الكوبلت . ثم يحول حمض التيريفتاليك الى ثنائى ميثيل تيرى فتالات ، وبعدها ينقى هذا الأخير بتكرير التقطير .

ويستعمل التولوين كمذيب وكمكون ذى رقم أوكتانى عال فى البنزين أيضا .

تعتمد أساسا أكسدة بارا–الزايلين (راجع الباب الثالث عشر) فى الحصول على حمض التيريفتاليك وثنائى ميثيل تيرى فتالات اللذين يستعملان بشكل واسع فى انتاج الخيوط الاصطناعية البولى اثيرية . هذا ويمكن تحضير حمض تيريفتاليك رخيص وذى جودة عالية بتفاعل بارا–الزايلين مع غاز النشادر فى جو من الأكسيجين ثم ثنائى النيتريل الناتج :

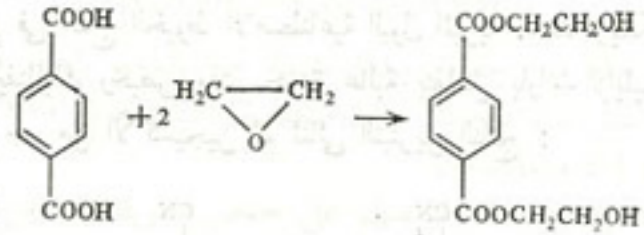


وباعادة أسترة ثنائى ميثيل تيرى فتالات بواسطة جليكول الاثيلين ثم اجراء عملية تكاثف متعدد نحصل على بولى اثيلين تيرى فتالات وهو مادة يصنع منها اللافسان (أو التريلين)

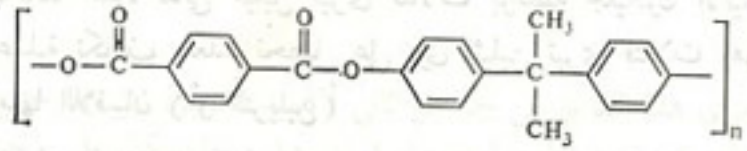


وللحصول على بولى اثيلين تيرى فتالات يمكن استخدام حمض التيريفتاليك بدلا من ثنائى ميثيل تيرى فتالات . وتمتاز هذه الطريقة بأنها تستهلك من الحمض أقل مما تستهلكه الطريقة السابقة من ثنائى ميثيل تيرى فتالات ، ولا حاجة فيها الى تجديد الكحول الميثيلى وتنقيته . وعندما يكون الحمض نقيا جدا يزداد الوزن الجزيئى للناتج وتزداد متانة الخيوط الاصطناعية .

ويمكن أن يؤستر حمض التيريفتاليك بأكسيد الاثيلين وليس بجليكول الاثيلين . وعندئذ لا يتكون الماء الذى ينبغى سحبه من المفاعل فى حال تشكله :

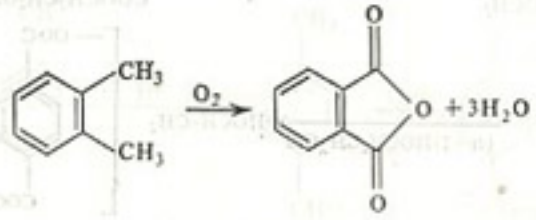


وفى اليابان يجرى انتاج راتينج من بولى الآريلات انطلاقا من حمض التيريفتاليك والمشتقات الفنولية ثنائية الذرة أى بولى الاثيرات . ولهذا الراتينج الصيغة العامة التالية



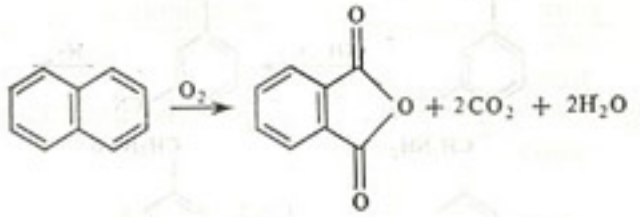
ويمتاز بمقاومة عالية للحرارة وثبات قوى ضد النيران .

تعتبر صناعة أنهيدريد الفتاليك مجالا رئيسيا لاستعمال لورتو — الكريزول :



ولهذا الغرض تجرى عملية الأكسدة بواسطة الهواء فى الطور البخارى وفى وجود V_2O_5 و MoO_3 المحمولين على السليكاجل أو Al_2O_3 او TiO_2 . وتمتاز هذه العملية عن العملية فى الطور السائل بعدة مزايا منها أن مشكلة التآكل معدومة فيها ولا حاجة هنا لفصل المادة الحفازة . ولكن مردود أنهيدريد الفتاليك ليس كبيرا فى هذه العملية [≈ ٧٠٪ (كتلة)] . ومن ناحية أخرى ، فان الأكسدة فى الطور السائل تمتاز بسهولة المحافظة على درجة حرارة ثابتة للعملية ، بينما تكون درجة الحرارة داخل طبقة المادة الحفازة أثناء الأكسدة فى الطور البخارى غير متساوية وتختلف من نقطة الى أخرى . ولهذا يكون مردود أنهيدريد الفتاليك أثناء الأكسدة فى الطور السائل أعلى منه عند الأكسدة فى الطور البخارى .

ولا يزال انتاج أنهيدريد الفتاليك بأكسدة النفتالين مستمرا فى عدد من الوحدات الصناعية :

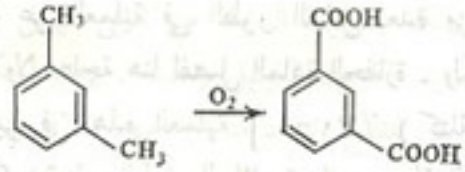


وبالرغم من أن مردوده هنا كبير ويصل الى ٩٠٪ (كتلة) الا أن تنقيته من الشوائب (مثل النفتوكينون وأنهيدريد الماليك والمواد الراتينجية) فى هذه الحالة أعقد منها فى حال استخدام اورتو — الزايلين كمادة أولية.

يستخدم أنهيدريد الفتاليك على نطاق واسع فى صناعة الراتينجات الألكيدية والبولى اثيرية وفى انتاج الملدنات plasticizers (وبخاصة ثنائى أوكتيك فتالات) والمنفرات repellents (ثنائى ميثيل فتالات وثنائى اثيل فتالات) .

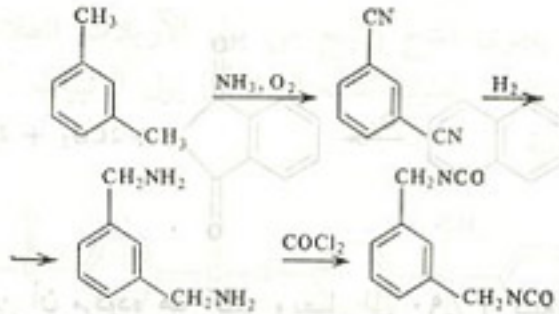
وبالرغم من أن ميتا — الزايلين أكثر توفرا فى الأجزاء الزايلينية من بارا وأورتو — الزايلين الا أنه أقل استعمالا منهما . فهو يستعمل للحصول على حمض

الايسوفتاليك عن طريق أكسدته فى الطور السائل بالهواء وفى وجود مادة حفازة تحوى الكوبلت والبروم

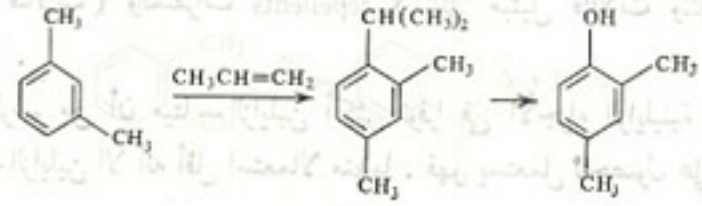


هذا ويستعمل حمض الايسوفتاليك فى صناعة الراتينجات الألكيدية والبولى اثيرية غير المشبعة.

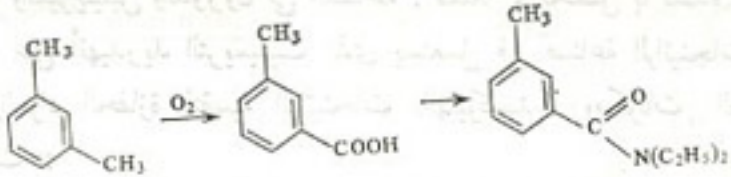
يؤدى تفاعل ميتا – الزايلين مع غاز النشادر فى جو من الأكسجين الى تشكل ايسوفتالونيتريل ومن ثم الحصول على ميتا – زايليلين ثنائى الأمين الذى يتفاعل مع حمض الاديبيك معطيا خيوطا اصطناعية (مثل النايلون ٦ ، ٨) . ويحصل من ميتا – زايليلين ثنائى الأمين على مادة أخرى هى ميتا – زايليلين ثنائى ايسو السيانات وهى المادة الأساسية فى صناعة بولى اليوريتانات :



تعطى ألكلة ميتا – الزايلين بواسطة البروبيلين ١ – ايسوبروبيل – ٢ ، ٤ – ثنائى ميثيل البنزول الذى يحصل منه بطريقة مماثلة للطريقة الكومولية على ٢ ، ٤ – الزايلينول المستعمل فى صناعة المواد البلاستيكية والمذيبات والمستحضرات الصيدلانية :

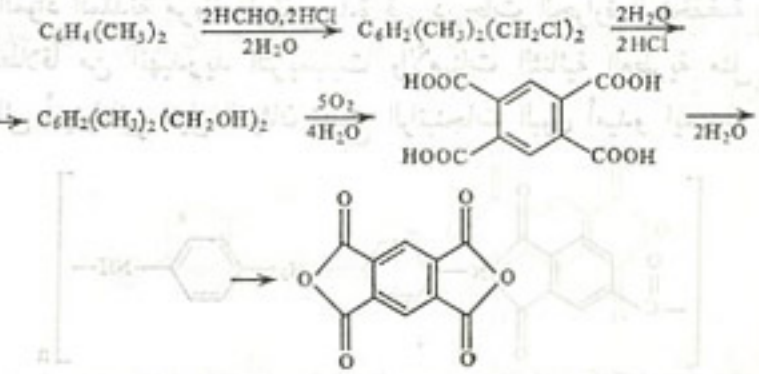


يتكون حمض ميتا – التولويك نتيجة أكسدة ميتا – الزايلين فى الطور السائل ، ويعتمد عليه الحصول على المنفر N ، N – ثنائى اثيل – ميتا – التولوأميد :



يعطى تفاعل تكاثف ميتا – الزايلين مع الفورمالدهيد راتينجات تتصف بمقاومة عالية تجاه الماء والقلويات والأحماض . وتضاف هذه الراتينجات الى اطارات الكاوتشوك الاصطناعة بغية تحسين قدرتها على الالتصاق وجعلها أكثر مرونة وعزلا للكهرباء .

يتكون حمض البيروميليتيك وثنائى أنهيدريد البيروميليت أثناء الميثلة الكلورية للزايلينات وحلمأة المشتقات الميثيلية الكلورية الناتجة ثم أكسدتها :

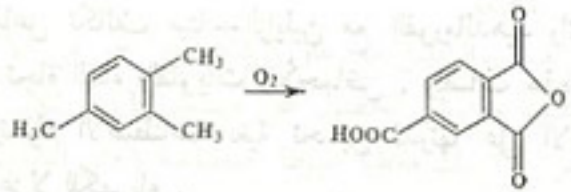


يمكن الحصول من بارا – الزايلين على ١ ، ٤ – بيس (ميثيل أمين) السيكلوهكسان الذى يعتمد عليه فى اصطناع بولى أميدات تنصهر عند درجة حرارة أعلى من درجة انصهار البوليمرات المحضرة على أساس سداسى ميثيلين ثنائى الأمين .

يحضر بولى رباعى ميثيلين تيرى فتالات من حمض التيريفتاليك و ١ ، ٤ – البيوتانديول . ويستطيع هذا البوليمر منافسة النايلون والراتينجات

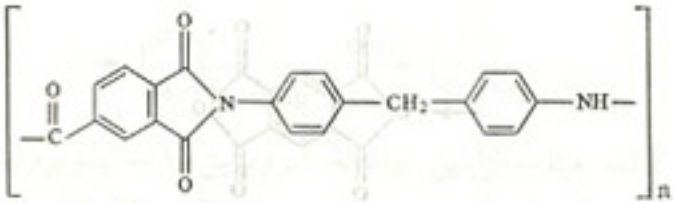
الأسيتالية كمادة بلاستيكية لأغراض الانشاء والتصميم . وهو أسهل تصنيعا ويتصف بثبات حرارى أعلى منه عند بولى اثيلين تيرى فتالات .

تزداد باستمرار استعمالات بولى ميثيل البنزولات وبشكل خاص الكومول الكاذب والميزيتيلين والدورول فى الصناعة . فمثلا ، يحصل بأكسدة الكومول الكاذب على أنهيدريد التريميليت الذى يستعمل فى صناعة الراتينجات البولى اثيرية والمواد الحفازة لتقسية الراتينجات الهيبوكسيدية ومكونات الطلاءات والدهانات :

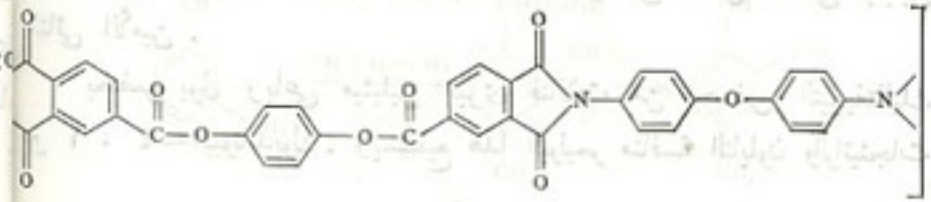


ان أهم مستهلك لحمض التريميليتيك هو صناعة الملدنات التريميليتية وتتميز هذه الملدنات بمقاومة عالية للحرارة وتطايرية منخفضة وبقدرتها على اعطاء المواد الملدنة مرونة وليونة جيدة فى درجات الحرارة المنخفضة .

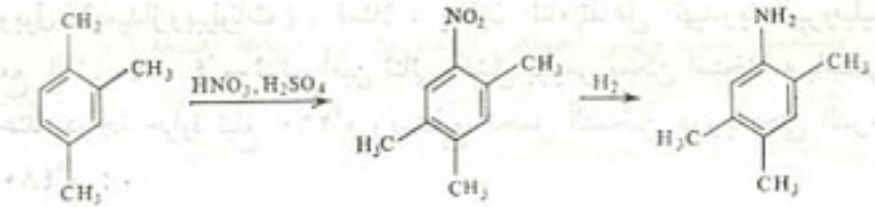
وانطلاقا من أنهيدريد التريميليت والأمينات الثنائية العطرية مثل ٤ ، ٤ – ثنائى أمينوثنائى فنيل الميثان تصنع الراتينجات البولى أميدو ايميدية



يستعمل أنهيدريد التريميليت فى صناعة الراتينجات البولى اثيرو ايميدية أيضا . فمثلا ، عند تفاعل أنهيدريد التريميليت مع الهيدروكينون والاثير ٤ – ٤ – ثنائى أمينو ثنائى الفنيل يتكون بوليمر له البنية التالية :

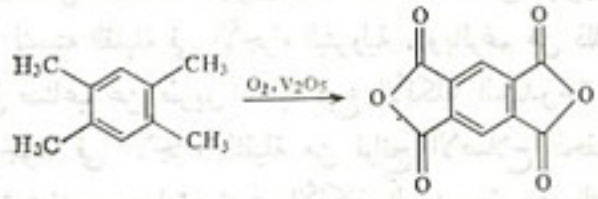


وبنترجة الكومول الكاذب ثم باختزال الناتج منها يحصل على الكوميدين الكاذب الذى يستعمل فى صناعة الأصبغة والفيتامين E .

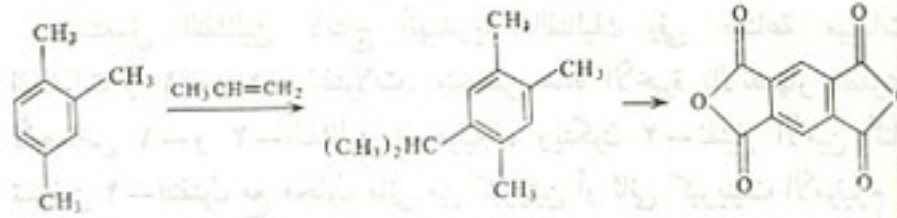


وبطريقة مماثلة يحصل من الميزيتيلين على الميزيدين (٢ ، ٤ ، ٦ – ثلاثى ميثيل الأنيلين) المستعمل فى صنع الأصبغة أيضا . ونشير هنا الى طريقة ناجحة للحصول من الميزيتيلين على مادة مضادة للمؤكسدات وغير صباغية تستعمل فى صناعة المواد البلاستيكية والراتينجات والسلع المطاطية وغيرها . هذا ويحصل بأكسدة الميزيتيلين على حمض التريميزينيك الذى يستعمل فى صنع مواد بوليميرية ذات مقاومة عالية للحرارة .

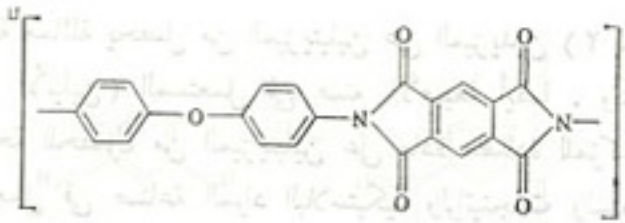
يتكون ثنائى أنهيدريد البيروميليت أثناء أكسدة الدورول بحمض النيتريك فى الطور السائل أو أكسدته بالهواء فى الطور البخارى وعلى مادة حفازة من الفاناديوم :



وبالنظر الى وجود الدورول بنسبة قليلة فى الأجزاء العطرية C_{10} ، فقد وضعت عمليات للحصول على ثنائى أنهيدريد البيروميليت من الزايلينات ، كما ورد أعلاه ، أو من الكومول الكاذب حسب التفاعل التالى :



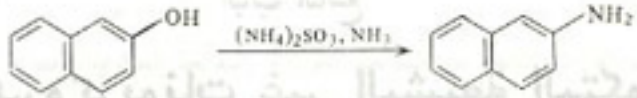
يعتبر ثنائى أنهيدريد البيروميليت واحدا من أهم المونومرات المستخدمة فى صناعة الراتينجات الثابتة حراريا (بولى الايميدات وبولى البنزيميدازولات وبولى الايميدازوبيرلونات) . فمثلا ، يتكون أثناء تفاعل أنهيدريد البيروميليت مع الاثير ٤ ، ٤′ – ثنائى أمين ثنائى الفنيل بوليمر يمكن استخدامه باستمرار عند درجة حرارة تبلغ ٢٦٠°م ويستطيع تحمل التسخن دوريا حتى الدرجة ٤٨٠°م :



يمكن الحصول بنترجة الدورول على كل من ٣ – نيتروالدورول و ٣ ، ٦ – ثنائى نيتروالدورول . وتختزل هاتان المادتان بسهولة متحولتين الى مشتقات أمينية تستعمل فى اصطناع الأصبغة .

يلقى النفثالين تطبيقات واسعة فى الاصطناع العضوى الاساسى . وهو يستحضر أساسا من الفحم الحجرى لأن استخلاصه من البترول عملية غير اقتصادية نظرا لنسبته القليلة فى الأجزاء البترولية . وبالرغم من ذلك ، فقد بدأ انتاج النفثالين صناعيا عن طريق عملية نزع الألكلة المهدرجة من ألكيلات النفثالين الموجودة فى الأجزاء الثقيلة من نواتج الاصلاح الحفزى والتكسير الحفزى . وتستخدم وحدات نزع الألكلة المهدرجة من التولوين لانتاج النفثالين أيضا . ونشير هنا الى أن الحصول من البترول على نفثالين ذى درجة نقاوة عالية (وهى شرط لا بد منه أثناء الاصطناعات اللاحقة فى وجود المواد الحفازة) أسهل من الحصول عليه من الفحم الحجرى .

يستعمل النفثالين لانتاج أنهيدريد الفتاليك وفى صناعة مبيدات الحشرات و ١ – و ٢ – النفتولات. وتحضر هذه الأخيرة بالانصهار القلوى لأحماض ١ – و ٢ – النفثالين السلفونية . ويتكون ٢ – نفتيل الأمين أثناء تسخين ٢ – النفتول مع محلول مائى من كبريتين أو ثانى كبريتيت الأمونيوم :



وتستعمل نفتول وأمينو أحماض السفلونيك فى صناعة أصبغة آزو .

تعطى ألكلة النفثالين بواسطة كلور الألكانات موادا تضاف الى زيوت التزليق لخفض درجة تجمدها وتسمى بالمخفضات depressors :

$$C_{10}H_8 + 2C_{26}H_{51}Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_{10}H_6(C_{25}H_{51})_2 + 2HCl$$

وبأكسدة المشتقات ٢ ، ٦ – ثنائية الألكيل للنفثالين يحضر حمض نفثالين - ٢ ، ٦ – ثنائى الكربوكسيليك الذى يستعمل فى صناعة الخيوط البوليميرية .

وأخيرا تتفاعل ألكيلات النفثالين مع الفورمالدهيد فى وجود مواد حفازة حمضية (كحمض الفورميك مثلا) مكونة راتينجات ذات لدونة حرارية (thermoplastic resins) .

الباب التاسع

الهيدروكربونات غير المشبعة المتكونة أثناء معالجة البترول

٩ — ١ . معلومات عامة

لا تتواجد الهيدروكربونات المشبعة (الألكنات والدبينات والتربينات والبولبينات ، والألكينات) فى البترول الخام والغاز الطبيعى وانما تتكون فى عمليات معالجة البترول . وهى تعتبر أهم المواد الأولية اللازمة فى الاصطناع البتروكيميائى والعضوى الأساسى .

تقسم عمليات الحصول على المركبات غير المشبعة الى مجموعتين تدخل فى المجموعة الأولى العمليات التى تعتبر فيها هذه المركبات نواتج ثانوية وتتضمن المجموعة الثانية عمليات خاصة تهدف الى معالجة المركبات غير المشبعة على أكمل وجه . وتنسب الى المجموعة الأولى عمليات التكسير الحرارى والتكسير الحفزى والاصلاح وتكويك البقايا البترولية والهدف الأساسى من هذه العمليات هو الحصول على أنواع الوقود المختلفة والكوك البترولى . وتشمل المجموعة الثانية عمليات التفكك الحرارى وبلمرة الألكنات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة ونزع الهيدروجين من الألكانات واصطناع الألكنات العليا فى وجود مواد حفازة فلزية عضوية .

تبلغ نسبة المركبات غير المشبعة فى غاز عملية التكسير الحرارى فى الطور السائل (٤٧٠ — ٥٢٠°م و ٢ — ٥ ميجاباسكال) حوالى ٢٠٪ (حجما) بينما تتراوح فى غاز عملية التكسير الحرارى فى الطور الغازى (٥٣٠ — ٦٠٠° م و ٠,١ — ٠,٥ ميجاباسكال) وفى عملية التفكك الحرارى (٦٧٠ — ٩٠٠°م و ٠,١ ميجاباسكال) من ٣٠ الى ٥٠٪ (حجما) . ويتبين من معطيات الجدول ٩ — ١ أن الاثيلين والبروبيلين هما المادتان الأساسيتان بين ألكنات العمليات الحرارية ، كما تحتوى هذه الألكنات على

الجدول ٩ — ١

تركيب الغازات الناتجة من المعالجة الحرارية والمعالجة الحرارية الحفزية للبترول الخام ، مقدرا بالنسب المئوية الحجمية

المكونات	التكسير الحرارى	التكويك	التفكك الحرارى	التكسير الحفزى
H_2	٠,٤	١ — ٢	١٠	١ — ١,٥
الألكانات :				
CH_4	١٦ — ٢٠	٢٠ — ٣٠	٤٠ — ٤٥	٨ — ١٢
C_2H_6	١٩ — ٢٠	١٥ — ٢٠	٦ — ١٠	٨ — ١٠
C_3H_8	٢٥ — ٢٨	٥ — ١٠	١ — ٢	١٠ — ١٥
$iso-C_4H_{10}$	٥ — ٧	٣ — ٥	١ — ٢	٢٠ — ٢٥
C_4H_{10}	٩ — ١٠	١٠ — ١٥	١ — ٢	٨ — ١٢
الألكنات :				
C_2H_4	٢ — ٣	١٠ — ١٥	٢٠ — ٣٠	٢ — ٣
C_3H_6	٩ — ١٠	٢٠ — ٢٥	١٢ — ١٥	١٠ — ١٥
C_4H_8	٩ — ١٠	١٠ — ١٥	١ — ٢	١٥ — ٢٠
C_4H_6	١ — ٥	—	٣ — ١٠	—

البيوتاديين والبيوتيلينات أيضا . أما البروبيلين والبيوتيلينات ، فتعتبر المكونات الأساسية فى غاز التكسير الحفزى . هذا وتتميز الألكانات المتكونة فى العملية الحرارية الحفزية باحتوائها على نسبة عالية من الايسوبيوتان .

توجد الهيدروكربونات غير المشبعة فى النواتج السائلة لعمليتى معالجة البترول الحرارية والحفزية أيضا . فمثلا ، تبلغ نسبة المركبات غير المشبعة فى البنزين الناتج من التكسير الحرارى فى الطور السائل ٣٠ — ٣٥٪ (كتلة) وفى البنزين الناتج من التكسير فى الطور الغازى ٤٠ — ٤٥٪ (كتلة) ولا تتجاوز نسبتها فى بنزين التكسير الحفزى ١٠٪ (كتلة) .

٩ — ٢ . خواص الهيدروكربونات غير المشبعة

ان الألكنات الدنيا ($C_1 - C_4$) هى غازات الشروط العادية أما الألكنات $C_5 - C_{17}$ فهى سوائل بينما تكون الألكنات الأعلى ، موادا صلبة فى الشروط العادية أيضا .

الجدول ٩ – ٢

خواص الألكنات الدنيا

الهيدروكربونات	t_{cr}, °C	t_B, °C	p_{cr}, MPa	حدود التراكيز الانفجارية مع الهواء، ٪ (حجما)
الاثيلين	٩٫٩	−١٠٣٫٧	٥٫٠٥	٣ – ٣١
البروبيلين	٩١٫٨	−٤٧٫٧	٤٫٥٦	٢٫٢ – ١٠٫٣
١ – البيوتين	١٤٦٫٢	−٦٫٣	٣٫٩٧	١٫٦ – ٩٫٤
سيس – ٢ – البيوتين	١٥٧	٣٫٧	٤٫١٠	١٫٦ – ٩٫٤
ترانس – ٢ – البيوتين	–	٠٫٩	–	١٫٦ – ٩٫٤
الايسوبيوتيلين	١٤٤٫٧	−٧	٣٫٩٥	١٫٨ – ٩٫٦

نورد فى الجدول ٩ – ٢ بعض خواص الألكنات الدنيا . ويتبين من معطيات درجة الحرارة الحرجة فيه أن الاثيلين لا يمكن أن يتحول الى سائل الا عند درجة حرارة منخفضة وتحت ضغط عال بينما تتميع الألكنات الأخرى تحت الضغط بعد تبريدها بالماء فقط .

يحصل على الألكنات فى العمليات الصناعية لمعالجة البترول وهى ممزوجة مع الألكانات ولكن خواصها تختلف اختلافا واضحا عن خواص الألكانات الأمر الذى يستفاد منه لفصل وتجزئة هذه المركبات عن بعضها بعضا . فمثلا ، تكون درجتا الغليان والانصهار عند ١ – الألكنات العادية أقل منهما عند الألكانات الموافقة فى حين أن كثافتها ومعامل انكسارها أعلى من كثافة ومعامل انكسار الألكانات الموافقة ايضا . ويظهر هذا الاختلاف واضحا فى مثال البنتان و ١ – البنتين (الجدول ٩ – ٣) . أما الألكنات المتفرعة ذات البناء المتناظر ، فتتمتع بدرجتى غليان وانصهار وكثافة أعلى منها عند الايسومرات الأخرى (الجدول ٩ – ٣) . هذا وتتميز الايسومرات – سيس للألكنات بأن درجات غليانها أعلى منها عند الايسومرات – ترانس .

الجدول ٩ – ٣

الخواص الفيزيائية للألكنات ذات البنى المختلفة

الهيدروكربونات	ρ kg/m³	t_f, °C	t_B, °C
البنتان	٦٢٦	−١٢٩	٣٦
١ – البنتين	٦٤١	−١٦٥	٣٠
٢، ٣ – ثنائى ميثيل – ٢ البيوتين	٧٠٨٫٨	−٧٥	٧٣
١ – الهكسين	٦٧٤٫٠	−١٤٠	٦٣

فصل الألكنات

تتألف تجزئة نواتج التفكك الحرارى من المراحل الأساسية التالية :

١ – ضغط غاز التفكك الحرارى ثم فصل الهيدروكربونات C_3 وما فوق منه . وتسحب غازات التفكك الحرارى من الكتلة الأساسية للهيدروكربونات العليا والماء بضغطها حتى ٣٫٥ – ٤ ميجاباسكال فى ضواغط متعددة المراحل ثم فصلها بين المراحل .

٢ – تنقية غاز التفكك الحرارى من H_2S و CO_2 والمركبات العضوية الكبريتية . ويفصل كبريتيد الهيدروجين من هذا الغاز بامتصاصه فى محلول مائى من اثانول الأمين :

$$2HOCH_2CH_2NH_2 + H_2S \underset{100-110^\circ C}{\overset{20-40^\circ C}{\rightleftharpoons}} (HOCH_2CH_2NH_3)_2S$$

وعندما لا تتجاوز نسبة الكبريت فى المادة الأولية للتفكك الحرارى ٠٫١٪ (كتلة) فانه يكتفى بغسل الغاز بمحلول مائى من مادة قلوية بغية تنقيته من H_2S و CO_2 . وعندها ينفصل جزئيا أكسى الكبريتيد الكربون COS :

$$2NaOH + COS \rightarrow NaHCO_3 + NaHS$$

٣ – تجفيف غازات التفكك الحرارى . ويتم ذلك بامتصاص الماء منها بواسطة ثنائى جليكول الاثيلين والزيوليتات NaA .

٤ ــ فصل الأسيتيلين ومشتقاته . ويتم ذلك بالهدرجة الانتقائية فى وجود مادة حفازة من البلديوم أو النيكل والكوبلت والكروم . وتجرى هذه المرحلة عادة بعد أن يفصل مسبقا الجزء الاثان ــ اثيلينى والجزء البروبان ــ البروبيلينى . هذا ويمكن فصل الأسيتيلين وميثيل الاسيتيلين بامتصاصهما بواسطة مذيبات انتقائية .

٥ ــ فصل الأجزاء C_2 و C_3 و C_4 والحصول على ألكنات مركزة ، ويستعان بعملية تكرير التقطير لتجزئة غازات التفكك الحرارى الى أجزاء هيدروكربونية ضيقة ثم فصل الألكنات المركزة من هذه الأجزاء . هذا ويتضمن الجدول ٩ ــ ٤ الشروط المثلى للتجزئة وكذلك المعاملات الوسطية للتطايرية النسبية α_{av} عند المكونات الرئيسية .

الجدول ٩ ــ ٤

القيم الوسطية لمعاملات التطايرية النسبية عند المكونات الرئيسية

المكونات الرئيسية		p, MPa	t, °C		α_{av}
خفيفة	ثقيلة		فى المكثف	فى الغلاية Boiler	
CH_4	C_2H_4	٣,٤٣	— ٩٢,٨	— ٧,٨	٥,٣
C_2H_4	C_2H_6	٢,٠٦	— ٢٧,٨	— ٥,٦	١,٤٨
C_2H_6	C_3H_8	٢,٠٦	— ٥,٦	٥٥,٦	٣
C_3H_6	C_3H_8	١,٥٤	٣٧,٨	٤٣,٣	١,١٥
C_3H_8	$iso-C_4H_{10}$	١,٣٧	٣٧,٨	٨٢,٢	٢,٠٦
C_4H_{10}	$iso-C_5H_{12}$	٠,٣٦	٣٧,٨	٧١,١	٢,٢٠

ولفصل الهيدروجين والميثان من غاز التفكك الحرارى المنقى تطبق فى الوحدات الصناعية الحديثة عملية تكرير التقطير تحت الضغط وعند درجة حرارة منخفضة . ويظهر من الجدول ٩ ، ٤ أن معامل التطايرية النسبية للمكونين الرئيسيين الميثان و الاثيلين كبير الى حد كاف ، لذا يحوى برج الميثان حوالى ثلاثين لوحا (طبقا) . هذا ويتم فصل الجزء الاثانى الاثيلينى

(المكونان الرئيسيان هما الاثان والبروبيلين) بسهولة نسبيا وفى أبراج تحوى حوالى أربعين لوحا .

ولكن المهمة الأكثر تعقيدا هى فصل الاثيلين من الجزء الاثانى لاثيلينى . وهنا تجرى عملية تكرير التقطير فى أبراج تحوى ١١٠٠ ــ ١٢٠ لوحا وتبلغ نسبة الرجع (reflux ratio) فيها ٤,٥ ــ ٥,٥ . أما فصل البروبيلين النقى ، فيحتاج الى أبراج أكثر فعالية يصل عدد الألواح فيها الى مئتى لوح مع نسبة رجع تبلغ حوالى ١٠ .

وتقترح عدة طرائق أخرى لفصل البروبيلين منها : تكرير التقطير الاستخلاصى والامتزاز على السليكاجل والألوموجل والانتشاف الكيميائى (chemisorption) بمحاليل أملاح النحاس الأحادى التكافؤ فى مذيبات قطبية. ويمكن تطبيق طريقة التنقية الميكروبيولوجية على البروبيلين أيضا . ولهذا الغرض يمرر المزيج البروبانى البروبيلينى مع الهواء خلال محلول ميكروبيولوجى فيقوم البروبان عندئذ بدور الوسط الملائم للكائنات الحية وتتجمع الكتلة البيولوجية فى المحلول بينما يخرج البروبيلين نقيا . ولكن هذه الطرائق المذكورة لم تطبق حتى الآن فى الصناعة ولا تزال عملية تكرير التقطير تعتبر العملية الأكثر اقتصادية فى هذا المجال .

ومن غير الممكن تجزئة الجزء C_4 الى مكوناته الهيدروكربونية بطريقة تكرير تقطير عادية نظرا لتقارب درجات غليان هذه المكونات وتشكل مزائج أيزوتروبية منها . وتفصل البيوتيلينات من نواتج عملية نزع الهيدروجين من البيوتان بتكرير تقطير استخلاصى فى وجود مذيبات انتقائية مثل أسيتوالنيتريل وثنائى ميثيل الفورماميد وثنائى ميثيل الأسيتاميد و N ــ ميثيل البيروليدون . وتستعمل هذه المذيبات حاليا فى معظم الوحدات الصناعية الحديثة عوضا عن الفورفورول والأسيتون اللذين كانا يستعملان فى الماضى لهذا الغرض ولكنهما أقل انتقائية من المذيبات الحديثة .

تعتمد طرائق فصل الايسوبيوتيلين من الجزء C_4 على قدرته التفاعلية العالية بالمقارنة مع البيوتيلينات العادية . ويعزى ذلك الى شدة اقتران الروابط C—H الستة مع الرابطة الثنائية . وهكذا نرى أن امتصاص الايسوبيوتيلين بواسطة

محلول من H_2SO_4 تركيزه ٦٠٪ أعلى بـ ١٥٠ — ٢٠٠ مرة منه عند ٢ — البيوتينات وأعلى بحوالى ٣٠٠ مرة منه عند ١ — البيوتين .

وعند استخدام محلول من H_2SO_4 تركيزه ٤٠ — ٤٥٪ تصبح العملية أكثر انتقائية كما تتكون فيها كمية أقل البوليمرات . وهنا يتحول الايسوبيوتيلين بالاماهة الى الكحول البيوتيلى الثالثى الذى يفصل بتكرير التقطير ثم ينزع الماء منه :

$$(CH_3)_2C=CH_2 + H_2O \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_3COH$$

وتعتمد فى الصناعة طريقة أخرى لفصل الايسوبيوتيلين تقوم على تفاعله مع حمض الهيدروكلوريك فى وجود كلوريدات الفلزات :

$$(CH_3)_2C=CH_2 + HCl \xrightarrow{SnCl_2} (CH_3)_3CCl$$

ويتكون هنا مزيج من كلوريد البيوتيل الثالثى والكحول البيوتيلى الثالثى يفصل منه الايسوبيوتيلين النقى بالتسخين حتى الدرجة ٨٥ — ١٢٠°م .

ونشير أخيرا الى أن الطريقة الأكثر اقتصادية بين طرائق فصل الايسوبيوتيلين هى طريقة امتزاز البيوتيلينات على الزيوليتات . اذ تسمح هذه الطريقة بالحصول على ايسوبيوتيلين تصل درجة نقاوته الى ٩٩,٩٪ وتكون نسبة التحول فيها أعلى من ٩٩٪ (حجما) .

الخواص الكيميائية للألكنات

ان الألكنات هى مركبات فعالة جدا . وسنستعرض أدناه أهم تفاعلاتها :

ضم الهيدروجين :

$$RCH=CH_2 + H_2 \rightarrow RCH_2CH_3$$

ينضم الهيدروجين الى الألكنات عند درجة حرارة الغرفة وفى وجود برادة من البلاتين أو البلديوم . ولهذا التفاعل أهمية تحليلية ذلك أن الأرينات لا تخضع للهدرجة فى مثل هذه الشروط ، وبالتالى يمكن بهذه الطريقة تعيين نسبة الألكنات فى أنواع البنزين الناتجة من عملية التكسير مثلا . هذا ولتفاعل

الألكنات مع أسيتات الزئبق ثنائى التكافؤ وكلوريد الكبريت الأحادى التكافؤ أهمية تحليلية أيضا .

ضم أسيتات الزئبق :

$$\rangle C=C\langle + Hg(OOCCH_3)_2 + CH_3OH \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{CH_3O}{\overset{|}{C}}-\underset{HgOOCCH_3}{\overset{|}{C}} + CH_3COOH$$

تسمح هذه الطريقة بفصل الألكنات من الهيدروكربونات الأخرى والحصول عليها بحالة نقية .

ضم كلوريد الكبريت الأحادى التكافؤ :

$$S=S\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2CH_2=CH_2 \rightarrow S=S\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2Cl\end{matrix}$$

يسمح هذا التفاعل بفصل الألكنات كميا من المنتجات البترولية .

أكسدة وأوزنة (ozonization) **الألكنات** . يسمح هذان التفاعلان بتحديد وضع الرابطة الثنائية فى الأوليفين وذلك حسب تركيب المواد الناتجة :

$$CH_3CH=CHCH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3COOH + HOOCCH_2CH_3$$

$$CH_3CH=CHCH_2CH_3 \xrightarrow{[O_3]} CH_3CH\underset{O}{\overset{O-O}{}}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{[H]}$$

$$\rightarrow CH_3CHO + OHCCH_2CH_3$$

وبالاضافة الى ذلك ، فان لهذين التفاعلين أهمية عملية فى الحصول على أكسيد الاثيلين والاسيتالدهيد والأكرولين :

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{Ag} CH_2-\underset{O}{\overset{}{}}-CH_2$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CHO$$

$$CH_2=CHCH_3 \rightarrow CH_2=CHCHO$$

وعند أكسدة مزيج من البروبيلين والنشادر (التحلل النشادرى المؤكسد) يتكون الأكريلونيتريل الذى يعتبر مونومرا هاما لصناعة الكاوتشوك الاصطناعى والخيوط الكيميائية :

$$CH_2=CHCH_3+NH_3+1{,}5O_2\rightarrow CH_2=CHCN+3H_2O$$

ومن بين العمليات الصناعية فى معالجة الألكنات يمكن أن نخص بالذكر هنا عمليات البلمرة ونزع الهيدروجين والكلورة والكلورة المهدرجة والاماهة والألكلة والاصطناع أوكسو .

فبلمرة الألكنات وتحولها من جراء ذلك الى أوليجومرات ذات أوزان جزيئية منخفضة (كالديمرات والتريمرات والتترامرات) هى الطريقة الصناعية للحصول على الألكنات C_6-C_{15} وانتاج مكون عالى الأوكتان للبنزين :

$$4C_3H_6\xrightarrow{H_3PO_4}C_{12}H_{24}$$

كما وتعطى بلمرة الألكنات مواد بوليمرية هامة مثل بولى الاثيلين وبولى البروبيلين وبولى الأيسوبيوتيلين :

$$nC_2H_4\xrightarrow{AlR_3-TiCl_4}[-CH_2-CH_2-]_n$$

$$nC_3H_6\rightarrow\left[\begin{array}{l}-CH_2-CH-\\\qquad\quad|\\\qquad\quad CH_3\end{array}\right]_n$$

$$n\,iso-C_4H_8\rightarrow\left[\begin{array}{l}\quad CH_3\\\quad\;|\\-C-CH_2-\\\quad\;|\\\quad CH_3\end{array}\right]_n$$

يؤدى تفاعل نزع الهيدروجين من البيوتيلين والايسوأميلينات الى الحصول على ١ ، ٣ — البيوتاديين والايسوبرن وهما مونومران أساسيان فى عملية اصطناع الكاوتشوك :

$$CH_2=CHCH_2CH_3\xrightarrow{H_2}CH_2=CHCH=CH_2$$

$$CH_2=CHCH(CH_3)_2\xrightarrow{H_2}CH_2=CHC(CH_3)=CH_2$$

ان الكلورة والكلورة المهدرجة للاثيلين والبروبيلين هما طريقتان هامتان فى الحصول على بعض المذيبات والنواتج الوسطية :

$$CH_2=CH_2\rightarrow\left[\begin{array}{l}\xrightarrow{Cl_2}CH_2ClCH_2Cl\\\xrightarrow[HCl]{Cl_2H_2O}CH_2ClCH_2OH\\\xrightarrow[HCl]{}CH_3CH_2Cl\end{array}\right]\rightarrow CH_2=CHCl$$

وتؤدى اماهة الألكنات فى وجود مواد حفازة حمضية الى الحصول على الكحولات :

$$CH_2=CH_2\xrightarrow{H_2O}CH_3CH_2OH$$

$$CH_3CH=CH_2\xrightarrow{H_2O}CH_3CH(OH)CH_3$$

أما ألكلة الألكانات المتفرعة بواسطة الألكنات ، فتعطى وقودا للمحركات عالى الأوكتان :

$$C_4H_8+(CH_3)_3CH\xrightarrow{H_2SO_4}iso-C_8H_{18}$$

ويحصل بألكلة الأرينات الأحادية الحلقة بواسطة الألكنات على ألكيلات البنزول :

$$C_nH_{2n}+C_6H_6\xrightarrow{AlCl_3}C_nH_{2n+1}C_6H_5$$

وتعتبر ألكيلات البنزول مادة أولية هامة فى عمليات الاصطناع العضوى الأساسى .

تتكون كبريتات الألكيل عند ضم حمض الكبريتيك الى الألكنات العليا . وهى تستخدم فى الحصول على المنظفات :

$$CH_3(CH_2)_nCH=CH_2+H_2SO_4\rightarrow CH_3(CH_2)_nCHCH_3\quad(OSO_2OH)$$

وأخيرا يحتل تفاعل الألكنات مع أكسيد الكربون والهيدروجين مركزا هاما فى صناعة الألدهيدات :

$$CH_2=CH_2+CO+H_2\rightarrow CH_3CH_2CHO$$

وباختزال هذه الألدهيدات يحصل على الكحولات الأولية الموافقة .

تحتوى نواتج عمليتى التكسير والتفكك الحرارى على ألكاديينات ثنائية بنسبة تتراوح من ٥ الى ١٠٪ (كتلة) وهى عبارة عن ألكاديينات ذات روابط اقترانية مثل ١ ، ٣ — البيوتاديين و ١ ، ٣ — البنتاديين (البيبيرلن) وحلقى البنتاديين .

تتميز المركبات ذات الروابط الاقترانية بخاصية هامة وهى أنها أكثر قدرة على التفاعل من المركبات الحاوية على روابط ثنائية معزولة . ففى بعض الحالات تشكل الرابطتان الثنائيتان الاقترانيتان جملة واحدة غير مشبعة : وهكذا نرى ، مثلا ، أن الضم الى الروابط الاقترانية يتم عادة فى الوضعين ١ و ٤ الواقعين فى طرفى السلسلة وتظهر رابطة ثنائية جديدة بين ذرتى الكربون ٢ ، ٣ :

$$CH_2=CHCH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} H_2CClCH=CHCH_2Cl$$

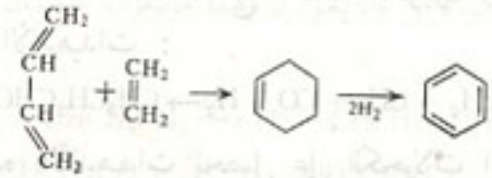
ويبقى قسم قليل فقط من البيوتاديين يتفاعل كتفاعل الألكنات :

$$CH_2=CHCH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} H_2CClCHClCH=CH_2$$

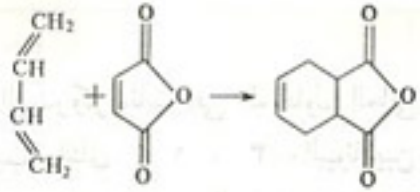
يجرى التفاعل على مرحلتين يتكون خلالهما ايون آليلى :

$$CH_2=CHCH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} \rightarrow \overbrace{CH_2 \cdots CH \cdots CHCH_2Cl}^{+} \xrightarrow{+Cl^-} \begin{cases} \rightarrow H_2CClCH=CH-CH_2Cl \\ \rightarrow H_2C=CHCHClCH_2Cl \end{cases}$$

يعتبر الاصطناع الدييني (تفاعل ديلز — آلدر) تفاعلا خاصا بالألكاديينات ذات الروابط الاقترانية . ويعتقد بأنه التفاعل الأساسى فى عملية تشكل لأرينات أثناء المعالجة الحرارية للألكانات :



ولتقدير نسبة الألكاديينات فى المنتجات البترولية يستعان بتفاعل تكاثف الديينات مع أنهيدريد الماليك :



تتصف الديينات ذات الروابط الثنائية الاقترانية بخاصية هامة جدا وهى أنها تتبلمر بسهولة فائقة وتتكون أثناء بلمرة البعض منها سلاسل طويلة جدا :

$$nCH_2=CHCH=CH_2 \rightarrow [-CH_2CH=CHCH_2-]_n$$

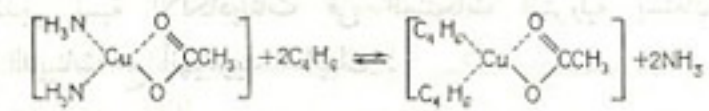
ويعتمد على هذا النوع من التفاعلات فى عملية الحصول على الكاوتشوك الاصطناعى . هذا ويحتل الألكاديينان ١ ، ٣ — البيوتاديين وقرينه ٢ — ميثيل — ١ ، ٣ — البيوتاديين (الايسوبرن) مكانة هامة فى الصناعة .

فصل الألكاديينات وتصنيفها

لا يمكن بعملية تكرير التقطير الحصول على البيوتاديين والايسوبرن بدرجة النقاوة الضرورية للبلمرة ، وذلك لأن الهيدروكربونات C_4 و C_5 الموجودة فى نواتج المعالجة الحرارية تملك درجات غليان متقاربة كما تشكل مخاليط أزيوتروبية .

وفى الماضى كانت عملية الانتشاف الكيميائى (chemisorption) تستعمل بشكل واسع لفصل البيوتاديين . وهى تعتمد على قدرة الألكنات على تشكيل مركبات تناسقية مع أملاح الفلزات ذات التكافؤ المتبدل . وكانت تستخدم لهذا الغرض فى الصناعة المحاليل المائية النشادرية لأسيتات النحاس الأحادى التكافؤ .

وتقوم عملية امتصاص البيوتاديين على ازاحة جزيئات النشادر من المجال التناسقى للذرة المركزية :



تتناقص ذوبانية الهيدروكربونات فى المحلول المائى النشادرى لأسيتات النحاس حسب الترتيب التالى : ١ ، ٣ — البيوتاديين > ١ — البيوتن > سيس — ٢ — البيوتن > ٢ — ميثيل البروبن > ترانس — ٢ — البيوتن . ولما كان ١ ، ٣ — البيوتاديين يتميز بقدرة على اعطاء الالكترون أعلى منها عند الألكنات الأحادية ، لذا فان ذوبانيته أكبر بعشر مرات تقريبا من ذوبانية ١ — البيوتن .

تجرى عملية الانتشاف الكيميائى حوالى الدرجة — ١٠°م بينما يتم مج (desorption) البيوتاديين من مستخلص الانتشاف بعد تسخينه حتى الدرجة ٨٠ أو ٩٠° مئوية .

تعتبر طريقة تكرير التقطير الاستخلاصى أفضل من غيرها لفصل البيوتاديين . وتستخدم فيها مذيبات انتقائية مثل الاسيتونيتريل وثنائى ميثيل الفورماميد وثنائى ميثيل الأسيتاميد و N — ميثيل البيروليدون .

ويبين الجدول ٩ — ٥ أن هذه المذيبات ترفع كثيرا معاملات التطايرية النسبية للهيدروكربونات المشبعة والألكنات الأحادية بالنسبة الى ١ ، ٣ — البيوتاديين . هذا وتكون الألكينات فى وجود هذه المذيبات أقل تطايرا من ١ ، ٣ — البيوتاديين .

ولفصل ١ ، ٣ — البيوتاديين فصلا جيدا تجرى عملية تكرير التقطير الاستخلاصى على مرحلتين : ففى المرحلة الأولى تبقى الألكنات الأحادية فى القطارة (distillate) بينما يتجمع ١ ، ٣ البيوتاديين فى القسم العلوى من برج المرحلة الثانية وتترسب الألكينات فى قصر البرج .

يستخدم تكرير التقطير الاستخلاصى لفصل الايسوبرن من نواتج عملية نزع الهيدروجين من الايسوبنتان ولفصله من الجزء C_5 الناتج من عملية التفكك الحرارى أيضا . هذا ويستعمل كل من ثنائى ميثيل الفورماميد

الجدول ٩ — ٥

معاملات التطايرية النسبية α للهيدروكربونات C_5 فى الدرجة ٥٠ °م
وعند تركيز للمذيبات يبلغ ٧٠ ٪ (كتلة)

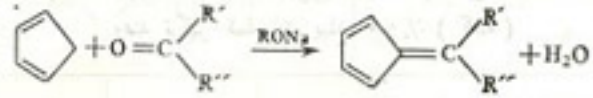
الهيدروكربونات	α فى حال غياب المذيبات	فى وجود المذيبات			
		أسيتو نيتريل	ثنائى ميثيل الفورماميد	ثنائى ميثيل الأسيتاميد	N — ميثيل البيروليدون
البيوتان	٠,٨٥	٢,٤٢	٢,٤٤	٢,٠٢	٢,٣٢
١ — البيوتن	١,٠٣	١,٧٢	١,٨٢	١,٦٨	١,٨٣
ترانس — ٢ — البيوتن	٠,٨٣	١,٤٢	١,٤٨	١,٣٧	١,٤٥
سيس — ٢ — البيوتن	٠,٧٦٤	١,٣٠	١,٣٠	١,٢٤	١,٣٠
١ ، ٣ — البيوتاديين	١	١	١	١	١,٠٠
١ — البيوتين	٠,٦٧	٠,٥٠	٠,٤٧	٠,٥٠	٠,٤٩
٢ — البيوتين	٠,٥٧٨	٠,٣٣	٠,٣٣	٠,٣٤	٠,٣٥
البيوتنين	٠,٧٢	٠,٤٣	٠,٣٠	٠,٣٢	٠,٣١

و N — ميثيل البيروليدون كعامل تجزئة فى معظم الوحدات المخصصة لهذا الغرض .

يعرض الايسوبرن المنفصل لعملية تنقية اضافية وذلك لأن بلمرته المنتظمة فراغيا تتطلب أن يكون نقيا جدا . ومن ناحية أخرى فان نسبة الشوائب المسموح بها فى الايسوبرن أقل بعشر مرات الى عشرين مرة منها فى البيوتاديين المعد للحصول منه على كاوتشوك منتظم فراغيا . ونشير هنا الى أن حلقى البنتاديين و α — الألكينات والمركبات الكربونيلية والكبريتية والنتروجينية هى مثبطات قوية للحفز اثناء بلمرة الايسوبرن ولهذا يجب ألا تتجاوز نسبتها فيه أجزاء من عشرة آلاف فى المئة .

تتم تنقية الايسوبرن مبدئيا من الشوائب المرتفعة الغليان نسبيا ، مثل البيبريلنات والقسم الأكبر من حلقى البنتاديين بعملية تكرير تقطير عادية

ثم ينقى الايسوبرن من حلقى البنتاديين تنقية دقيقة تعتمد على تفاعل تيله .



تتكون أثناء تفاعل حلقى البنتاديين مع المركبات الكربونيلية (مثل حلقى البنتانون والأسيتون والبنزالدهيد والأسيتوفينون وميثيل اثيل الكيتون وغيرها) فولفينات (Fulvenes) مرتفعة الغليان تفصل بسهولة عن الايسوبرن بعملية تكرير التقطير .

وتفصل المركبات الحاوية على الأكسيجين من الايسوبرن بالغسل بالماء .

أما تنقية الايسوبرن من α — الألكينات ، فتتم بالهدرجة الحفزية . وتختلف نسبة تحول هذه الألكينات أثناء الهدرجة فى وجود مادة حفازة من النيكل محمولة على الكيزلجور (kieselguhr) حسب الترتيب التالى : ١ — البنتين > ٢ — ميثيل — ١ — البيوتن — ٣ — ين > ٣ — ميثيل — ١ — البيوتين > ٣ ، ٣ — ثنائى ميثيل — ١ — البيوتين > ٢ — البيوتين > ٢ — البنتين .

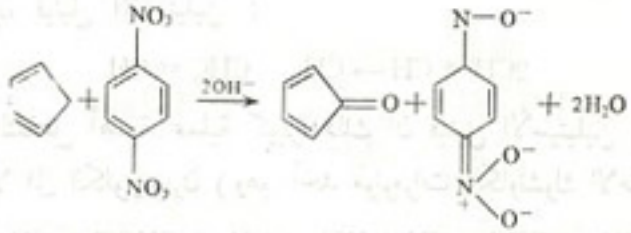
والايسوبرن يتهدرج قليلا . اذ لا تتجاوز نسبة تحوله ١ — ٢٪ (كتلة) عندما تبلغ النسبة المتبقية من α — الألكينات فيه ٠,٠٠٠٢٪ (كتلة) .

أما المراحل النهائية فى تنقية الايسوبرن ، وهى التجفيف الآزيوتروبى والتنقية من الشوائب المنخفضة الغليان وبخاصة ٢ — البيوتن ، وفصل المركبات المرتفعة الغليان ، فتتم جميعها بتكرير التقطير .

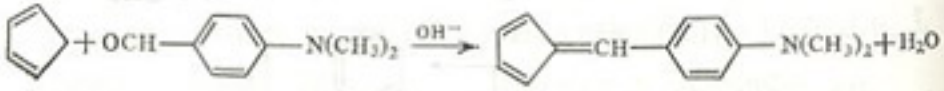
تستخدم طريقة الكروماتوغرافيا الغازية السائلة أساسا لتعيين هوية الهيدروكربونات وتحليل الجزئين C_4 و C_5 . وتكون التجزئة جيدة فيها عندما يستعمل ثنائى بيوتيرات ثلاثى جليكول الاثيلين كمذيب للطور الثابت . وهنا لا ينفصل ١ — البيوتن والايسوبيوتيلين فقط ولا ينفصل كليا سيس — ٢ — البيوتن و ١ ، ٣ — البيوتاديين مع الايسوبنتان . ولتجزئة ١ — البيوتن والايسوبيوتيلين تستخدم أحجار التريبولى المعدلة بالصودا والفازلين (تتألف أحجار التريبولى tripoli أساسا من السليكا والدياتوميت) كطور ثابت فى هذه العملية .

تستخدم مذيبات عالية الانتقائية ، مثل β ، β′ — أكسى ثنائى البروبيونيتريل ، لتعيين نسبة الألكينات فى الألكاديينات . وعندما يراد تحليل الآثار المتبقية من الألكينات فى الايسوبرن يعمد الى تركيزها فى البداية بواسطة الكروماتوغرافيا الغازية السائلة .

ويتم تعيين شوائب حلقى البنتاديين فى الايسوبرن بطرائق كيميائية أولا تستخدم بعدها طريقة التحليل اللونى الضوئى . فمثلا ، عندما يتفاعل حلقى البنتاديين مع ١ ، ٤ — ثنائى نيتروالبنزول فى وسط من ثنائى ميثيل الفورماميد وفى وجود مادة قلوية يتكون أنيون ثنائى ملون بلون أصفر مخضر أو أزرق وذلك تبعا لنسبة حلقى البنتاديين



ولهذا الغرض يمكن أن يستعان بتفاعل تيله أيضا حيث يتكون عندئذ فولفين ذو لون أصفر :



هذا وباجراء تحليل لونى فيما بعد يمكن تعيين تركيز حلقى البنتاديين حتى ٢ × ١٠⁻⁵ ٪ (كتلة) وبخطأ نسبى لا يتجاوز ٢٠٪ .

خواص الأسيتيلين

ان الأسيتيلين هو غاز فى الشروط العادية ، ويتكاثف فى الدرجة — ٨٣,٨°م وتحت ضغط قدره ٠,١ ميجاباسكال . وتساوى درجة الحرارة الحرجة له ٣٥,٥°م والضغط الحرج ٦,٢ ميجاباسكال . وهو ، على غرار الهيدروكربونات الغازية الأخرى ، يشكل مع الهواء والأكسيجين مخاليط قابلة للانفجار ضمن مجال من التراكيز واسع جدا . اذ تتراوح النسبة الحجمية بين الهواء والأسيتيلين

من ١ : ٢ الى ١ : ٨١ . والأخطر من ذلك أن الأسيتيلين يشكل مع بعض الفلزات (Cu ، Ag) مركبات متفجرة تدعى الأسيتيليدات مثل $CuC{\equiv}CCu$.

والخاصية التكنيكية الهامة الأخرى عند الأسيتيلين هى قدرته على الذوبان فى الماء والمواد العضوية الأمر الذى يعتبر هاما جدا أثناء تحضيره وحفظه وبخاصة عند استخلاصه من المخاليط الغازية المخففة .

تدخل الألكينات ، بفضل قدرتها التفاعلية العالية ، فى تفاعلات كيميائية متعددة مثل البلمرة والضم والتكاثف وغيرها .

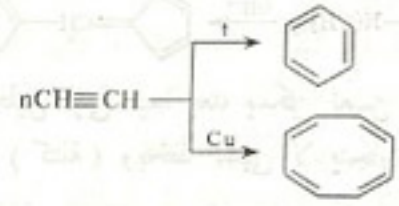
وبلمرة الأسيتيلين تختلف تبعا لشروط اجرائها . اذ عندما يمرر الأسيتيلين خلال محلول من CuCl و NH_4Cl فى حمض الهيدروكلوريك وفى الدرجة ٨٠°م يتكون فينيل الأسيتيلين :

$$2CH{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

ولهذا التفاعل أهمية عملية كبيرة ذلك أن فينيل الأسيتيلين يضم بسهولة HCl متحولا الى الكلوروبرن (وهو أحد مونومرات الكاوتشوك الاصطناعى) :

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2$$

وقد تعطى بلمرة الأسيتيلين أحيانا مركبات حلقية (مثل البنزول وحلقى الأوكتاتترايين وغيرها) :



ويعتمد على تفاعل ضم الهالوجينات الى الأسيتيلين فى اصطناع عدد من المذيبات :

$$CH{\equiv}CH + 2Cl_2 \rightarrow Cl_2CHCHCl_2$$

وفى الصناعة يحضر كلوريد الفينيل (الفينيل كلوريد) ، وهو مادة أولية فى صناعة المواد البلاستيكية ، بالكلورة المهدرجة للأسيتيلين :

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2{=}CHCl$$

يتكون الأسيتالدهيد أثناء اماهة الأسيتيلين فى وجود مادة حفازة من أملاح الزئبق (اكتشف هذا التفاعل من قبل كوتشيروف ويسمى عادة باسمه)

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{++}} CH_3CHO$$

والأسيتالدهيد مادة أولية فى صناعة حمض الخليك واثيراته وغيرها من المواد الهامة .

تستعمل تفاعلات الفينلة (vinylation) وهى ضم مركبات تملك ذرة هيدروجين متحركة الى الأسيتيلين ، فى الحصول على الاثيرات الفينيلية وأسيتات الفينيل (فينيل أسيتات) والأكريلونتريل :

$$CH{\equiv}CH \begin{cases} \xrightarrow{ROH} CH_2{=}CHOR \\ \xrightarrow{CH_3COOH} CH_2{=}CHOCOCH_3 \\ \xrightarrow{HCN} CH_2{=}CHCN \end{cases}$$

ان ظهور المجموعة الفينيلية فى نواتج هذه التفاعلات يعطى هذه المركبات قدرة على البلمرة ، مما يجعلها تستخدم كمونومرات فى صناعة المواد البلاستيكية . وأهم هذه المونومرات هى الاثيرات الفينيلية البسيطة $CH_2{=}CHOR$ وأسيتات الفينيل $CH_2{=}CHOCOCH_3$ والأكريلونتريل $CH_2{=}CHCN$.

يؤدى التكاثف مع المركبات الكربونيلية الى تشكل الكحولات الألكينية والجليكولات . وهكذا يحصل من الاسيتيلين والفورمالدهيد على الكحول البروبارجيلى و ١ ، ٤ — البيوتينديول :

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{HCHO} CH{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow{HCHO} HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$$

وأخيرا تتفكك الرابطة الثلاثية فى الأسيتيلين أثناء نترجته بحمض النيتريك ويتكون من جراء ذلك رباعى نيتروالميثان :

$$CH{\equiv}CH + 6HNO_3 \rightarrow C(NO_2)_4 + CO_2 + 2NO_2 + 4H_2O$$

٩ ــ ٣ . استخدام الألكنات والألكادينات فى الاصطناع البتروكيميائى

تعتبر الهيدروكربونات الأربعة التالية : الاثيلين والبروبيلين والبيوتاديين والبنزول أهم الهيدروكربونات المستعملة حاليا فى الصناعة البتروكيميائية . فعليها يعتمد انتاج القسم الأعظم من المنتجات البتروكيميائية .

ويحتل الاثيلين المركز الأول بينها من حيث حجم الانتاج والاستهلاك . والطريقة الأساسية لانتاجه هى التفكك الحرارى للمادة الأولية الهيدروكربونية . وقد بلغ حجم الانتاج العالمى من الاثيلين فى عام ١٩٨٠ ستين مليون طن فى السنة (وكان فى عام ١٩٧٥ لا يتجاوز ٣٩,٥ مليون طن فى السنة) . ونورد فى الجدول ٩ ــ ٦ عرضا لاستهلاك الاثيلين فى الولايات المتحدة الأمريكية :

الجدول ٩ ــ ٦

استهلاك الاثيلين فى الولايات المتحدة الأمريكية بالنسب المئوية

النواتج	عام ١٩٧٠	عام ١٩٧٦	التوقعات لعام ١٩٨٥
بولى اثيلين منخفض الكثافة	٤٠,٧	٢,٧	٢٩,٣
بولى اثيلين عالى الكثافة		١٤	١٨,٣
أكسيد الاثيلين	٢٠,٦	٢١,٣	١٨
الاستيرين	٨,٣	٧,٧	٧,٧
كلوريد الفينيل	٩	١٢,١	١١,٦
الفينيل أسيتات	ــ	٢,٣	٢,٧
الكحول الاثيلى	٨,٣	٣,٧	٢,١
نواتج أخرى	١٣,١	١١,٢	١٠,٣

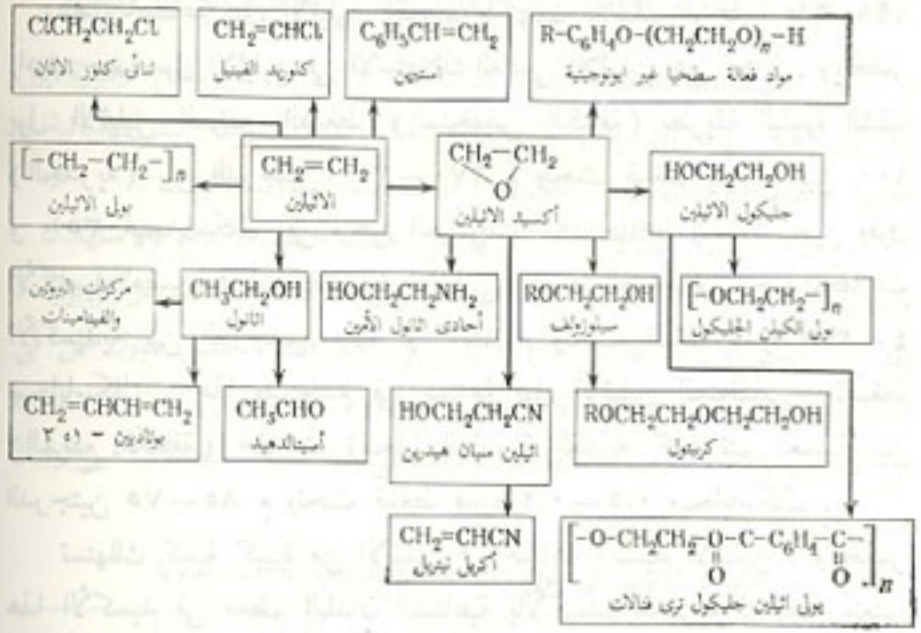
وفيما يلى عرض لاستهلاك الاثيلين (بالنسبة المئوية) فى الاتحاد السوفييتى :

بولى الاثيلين	٢٤,٤	ثنائى كلور الاثان	٢,٩
بوليمرات مشتركة مع الاثيلين	٢,٢	أسيتالدهيد	١٢,٥
استيرين	٦,٢	كحول اثيلى	٢٩,٤
كلوريد الاثيل	١,٤	مواد أخرى	٢١,٢

تعتبر صناعة بولى الاثيلين أضخم مستهلك للاثيلين . ففى عام ١٩٨٠ زادت حصة بولى الاثيلين فى الاستهلاك العالمى للاثيلين على ٥٠٪ . ويحضر بولى الاثيلين المرتفع الضغط (المنخفض الكثافة) بطريقة البلمرة الشقية (الجذرية) بين الدرجتين ٢٠٠ ــ ٢٧٠ م وتحت ضغط يتراوح بين ١٠٠ و ٣٥٠ ميجاباسكال وفى وجود المبادرات ــ initiators (الأكسيجين وفوق الأكاسيد العضوية) . ويحضر بولى الاثيلين المتوسط الضغط فى وجود الحفازات الأكسيدية بين الدرجتين ١٣٠ و ١٧٠ م وتحت ضغط قدره ٣,٥ ــ ٤ ميجاباسكال . هذا وتستخدم فى صناعة بولى الاثيلين المنخفض الضغط (المرتفع الكثافة) حفازات زيجلر العضوية الفلزية كما تتم العملية بين الدرجتين ٧٥ ــ ٨٥ م وتحت ضغط قدره ٠,٢ ــ ٠,٥ ميجاباسكال .

تستهلك كمية كبيرة من الاثيلين فى صناعة أكسيد الاثيلين . ويحضر هذا الأكسيد فى معظم البلدان الصناعية بالأكسدة الحفزية للاثيلين وتعتبر الفضة المادة الحفازة الأكثر انتشارا فى هذه العملية . ويستخدم أكسيد الاثيلين بنسبة كبيرة (٥٨٪) فى صناعة جليكول الاثيلين وهو مادة ضرورية لانتاج السوائل المقاومة للتجمد (anti freeze) والخيوط البولى اثيرية وغيرها من المواد الأخرى . ويعتبر أكسيد الاثيلين مادة أساسية فى صناعة الجليكولات ذات الكتلة الجزيئية الكبيرة والاسترات والاثانول أمين والمواد الفعالة سطحيا . وباماهة الاثيلين يحصل على الكحول الاثيلى الذى يستخدم فى صناعة البيوتاديين . ولكن هذه الطريقة أغلى من طريقة انتاج البيوتاديين من البيوتان والبيوتيلين . وعليه فان الاتجاه الأفضل لاستهلاك الكحول الاثيلى هو استخدامه فى صناعة مركزات (concentrates) البروتين والفيتامينات . ويبين الشكل ٩ ــ ١ مخططاً للنواتج المحضرة من الاثيلين .

بلغ انتاج البروبيلين فى العالم عام ١٩٨٠ ٢٠ ــ ٢٥ مليون طن . ويعتبر التفكك الحرارى ، كما فى حالة الاثيلين ، الطريقة الأساسية لانتاجه . ويحضر اعتمادا على البروبيلين كل من الكحول الايسوبروبيلى والأكريل نيتريل وبولى البروبيلين والغليسرين وايسوبروبيل البنزول والكحول البيوتيلى وغيرها .



الشكل ٩ – ١ . المواد المحضرة من الأثيلين

يحضر الكحول الايسوبروبيلى باماهة البروبيلين فى حمض الكبريتيك وهو يستعمل فى صناعة البرهيدرول والاسيتون وكبريتات الألكيل الثانوية وغيرها .

تستهلك كمية كبيرة من البروبيلين فى صناعة الكحولات البيوتيلية . ففى الاتحاد السوفييتى تم فى عام ١٩٧٥ الحصول من البروبيلين بالاصطناع الأكسوى على حوالى نصف الكمية الاجمالية من الكحولات البيوتيلية . وتستخدم هذه الكحولات فى صناعة الملدنات (مثل ثنائى بيوتيل فتالات) وأنواع الورنيش (اللك) والدهانات والمذيبات .

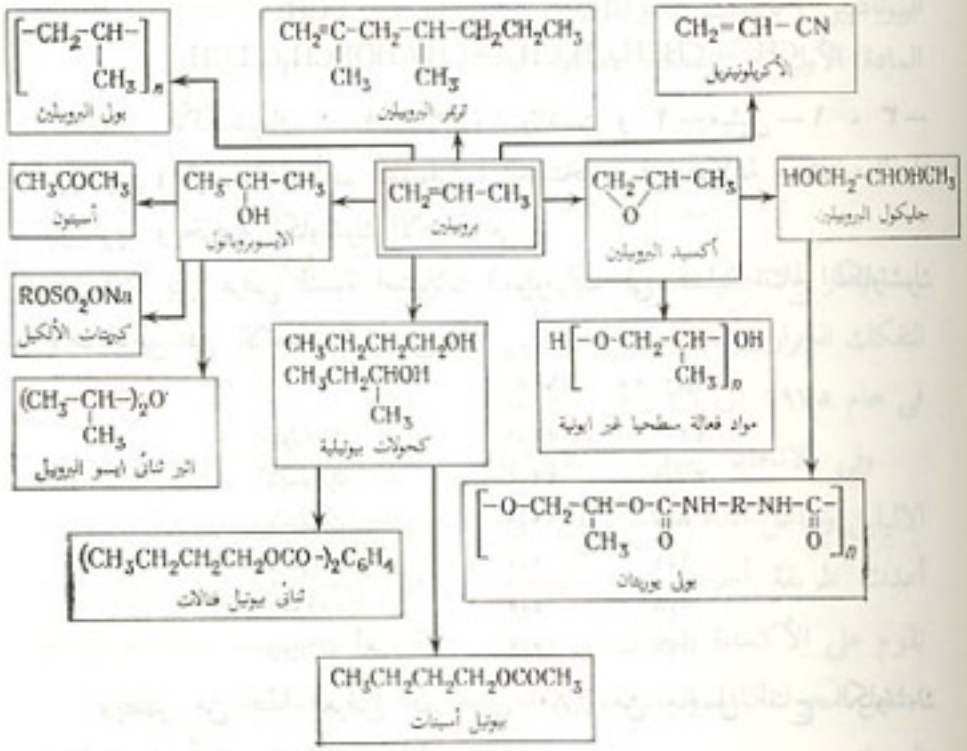
تتلخص الطريقة الأساسية للحصول على أكسيد البروبيلين فى التفاعلات التالية :

$$CH_3CH=CH_2 + Cl_2 + H_2O \xrightarrow{HCl} CH_3CH(OH)CH_2Cl \xrightarrow{0,5\,Ca(OH)_2} \rightarrow CH_2-CH-CH_3 + 0,5\,CaCl_2 + H_2O$$

وتعد فى الوقت الحاضر طرائق أخرى للحصول على أكسيد البروبيلين ، أهمها طريقة الحصول معا على أكسيد البروبيلين والاستيرين وكذلك الأكسدة الاقترانية للبروبيلين والأسيتالدهيد :

$$CH_3CHO + CH_3CH=CH_2 + O_2 \rightarrow CH_3COOH + CH_3HC-CH_3$$
(O)

يستعمل أكسيد البروبيلين فى صناعة بولى اليوريتانات وجليكول البروبيلين والمواد الفعالة سطحيا وفى مجالات أخرى أيضا . وتتطور صناعة بولى البروبيلين بوتائر سريعة سواء فى الاتحاد السوفييتى أو فى البلدان الأخرى كما تزداد باستمرار مجالات تطبيق البروبيلين . فحتى وقت قريب كان الأكريلونيتريل يحضر من الأسيتيلين وحمض الهيدروسيانيك فقط . أما الآن ، فتعتمد لهذا الغرض عملية أحدث تقوم على التحلل النشادرى المؤكسد للبروبيلين . وتظهر على الشكل ٩ – ٢ النواتج المحضرة من البروبيلين :



تحضر الألكنات $C_4 - C_5$ فى وحدات التفكك الحرارى وتفصل من غازات التكسير الحفزى أو يحصل عليها بنزع الهيدروجين من الألكانات .

يعتمد على البيوتيلين فى الحصول على البيوتاديين وميثيل اثيل كيتون ونواتج البلمرة والبلمرة الاسهامية (المشتركة) :

$$CH_2 = CHCH_2CH_3 \longrightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_2 = CHCH = CH_2 \\ \rightarrow CH_3COCH_2CH_3 \\ \rightarrow \left[-CH_2 - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} - \right]_n \end{cases}$$

ويحضر من الايسوبيوتيلين كل من بيوتيل الكاوتشوك والايسوبرن وبولى لايسوبيوتيلين وغيرها من المنتجات الأخرى :

كما وتستخدم الأميلينات فى انتاج الايسوبرن والكحولات الأميلية :

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CHCH_3 \rightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CH = CH_2$$

$$CH_2 = CHCH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CHOHCH_2CH_2CH_3$$

يعتبر الألكاديينان : ١ ، ٣ — البيوتاديين و ٢ — ميثيل — ١ ، ٣ — البيوتاديين (الايسوبرن) أهم المونومرات المستخدمة فى صناعة مختلف المواد البوليمرية وبخاصة الكاوتشوك الاصطناعى .

وفيما يلى عرض لنسبة استهلاك المونومرات فى عملية انتاج الكاوتشوك الاصطناعى فى الاتحاد السوفييتى :

	عام ١٩٧٥	عام ١٩٨٠
البيوتاديين	٥٢,١	٤٢
الايسوبرن	٢٩,١	٣٧,١
الاستيرين	١٠,٩	٨,٧
الأكريلونيتريل	١,١	١,١
الكلوروبرن	٤,٥	٥,٨
مونومرات أخرى	٠,٣	١,٧

ويظهر من هذا العرض أن حوالى ٨٠٪ من مجمل انتاج الكاوتشوك يحضر على أساس البيوتاديين والايسوبرن .

ان الطرائق الأساسية فى صناعة البيوتاديين هى : نزع الهيدروجين من البيوتان بمرحلة واحدة أو مرحلتين ونزع الهيدروجين من البيوتيلينات وفصله من الجزء C_4 الناتج من التفكك الحرارى وطريقة ليبيديف (اعتمادا على الكحول الاثيلى) . ولكن الطريقة الأخيرة أصبحت قديمة ويتقلص حجم انتاج البيوتاديين المحضر بموجبها يوما بعد يوم . أما الطريقة الأفضل من الناحية الاقتصادية ، فهى ، على ما يبدو ، الحصول على البيوتاديين من غازات التفكك الحرارى ذلك أن سعر تكلفة البيوتاديين المستخلص من غازات التفكك الحرارى أقل بـ ٤٠٪ تقريبا من سعر تكلفة البيوتاديين المحضر بطريقة نزع الهيدروجين حفزيا وعلى مرحلتين من البيوتان . بيد أن طريقة التفكك الحرارى لم تحصل بعد على انتشار واسع نظرا لكون المادة الأولية الرئيسية المستخدمة لهذا الغرض فى الاتحاد السوفييتى هى الهيدروكربونات الخفيفة ولأن كمية البيوتاديين المستخلصة من نواتج التفكك الحرارى ليست كبيرة . هذا ويرتفع مردود البيوتاديين (بالنسب المئوية) كلما ازدادت نسبة الأجزاء الأثقل التى تحتويها المادة الأولية فى عملية التفكك الحرارى :

الايثان	٣	البنزين الخفيف	٤,٧
البروبان	٢,٩	البنزين	٤,٩
البيوتان	٤,٤	الغازولين	١٠,٦

ونظرا للاتجاه القائم حاليا نحو تثقيل المادة الأولية الضرورية لعملية التفكك الحرارى فان نسبة البيوتاديين المحضر بهذه العملية ازدادت من ١٧٪ فى عام ١٩٧٥ الى ٣٦٪ فى عام ١٩٨٠ .

وفى الاتحاد السوفييتى نظم مؤخرا انتاج البيوتاديين عن طريق ديمرة الاثيلين وتفاعل عدم التناسب فى البروبيلين (تحوله الى بيوتيلين واثيلين) كما أعدت طريقة أخرى لنزع الهيدروجين من البيوتان وتحويله الى بيوتاديين تقوم على الأكسدة وتجرى فى مرحلة واحدة . وقد ساعدت هذه الطريقة على خفض سعر تكلفة البيوتاديين الناتج حوالى ٤٠٪ بالمقارنة مع العملية ذات المرحلتين .

يحضر الايسوبرن فى الاتحاد السوفييتى أساسا بطريقتين هما : نزع الهيدروجين على مرحلتين من الايسوبنتان وتكاثف الايسوبيوتيلين مع الفورمالدهيد. وتبنى حاليا وحدة للمعالجة الشاملة للجزء C_5 الناتج من التفكك الحرارى وذلك بهدف الحصول على الايسوبرن وحلقى البنتاديين كما تعد عملية للحصول على الايسوبرن اعتمادا على الألكنات الدنيا (الديمرة المشتركة للايثيلين مع البروبيلين) . وتطبق فى البلدان الأخرى ، بالاضافة الى الطرائق المذكورة ، طريقتان هما ديمرة البروبيلين والاصطناع القائم على الأسيتون وألاسيتيلين .

تعتبر الألكنات العليا (الأعلى من C_5) من المكونات العالية الأوكتان فى البنزين . وهى تستخدم فى الاصطناع البتروكيميائى لألكلة البنزول بهدف الحصول على المنظفات وكمادة أولية فى الاصطناع الأكسوى ولأغراض أخرى .

يستعان بعملية البلمرة الحفزية للألكنات من أجل الحصول على الألكنات العليا . وهكذا تحضر ، مثلا ، تريمرات وترامرات وبنتامرات البروبيلين . ويعتبر التكسير الحرارى للألكانات أبسط طريقة للحصول على الألكنات — ١ العليا . بيد أن هذه الطريقة تعطى مزيجا معقدا من النواتج . فمثلا ، يحوى ناتج تكسير الدوديكان فى الدرجة ٦٨٠ م وعند درجة تحول قدرها ٥٠٪ المواد التالية (بالنسب المئوية الجزيئية) :

١ — البنتن	١٤,٨	٤،١ — البنتاديين	١
١ — الهكسن	١٤,٨	٥،١ — الهكساديين	٥,٣
١ — الهبتن	١٣,٨	٦،١ — الهبتاديين	٤,٨
١ — الأوكتن	١٣,٩	٧،١ — الأوكتاديين	٠,٤
١ — النونن	٨,٧	البنزول	١٠
١ — الدكسن	٦,٢	التولوين	٤,٤
١ — الأوندكسن	١,٨		

والواضح أن فصل أية مادة ضرورية من هذا المزيج عملية صعبة وغالية الثمن .

الباب العاشر

المركبات غير المتجانسة والمكونات المعدنية فى البترول

المركبات غير المتجانسة فى البترول

١٠ — ١ . معلومات عامة

توجد فى جميع أنواع البترول ، بالاضافة الى الهيدروكربونات ، مركبات تحوى ذرات أخرى غير ذرات الكربون مثل الكبريت والأكسيجين والنتروجين . وتتعلق نسبة هذه العناصر بعمر ومنشأ البترول :

فالكبريت يشكل نسبة فى البترول تتراوح من ٠,٠٢ الى ٧٪ (كتلة) . وهذا يعنى أن نسبة المركبات الكبريتية تبلغ ٠,٢ — ٧٠٪ (كتلة) . وتتراوح نسبة الأكسيجين فى البترول من ٠,٠٥ الى ٣,٦٪ (كتلة) . وهذا يشكل نسبة من المركبات الحاوية على الأكسيجين تتراوح من ٠,٥ الى ٤٠٪ (كتلة) . أما نسبة النتروجين فى البترول ، فتكون عادة أقل منها فى الحالتين السابقتين ولا تتجاوز ١,٧٪ (كتلة) (بترول كاليفورنيا) .

يكون توزع الذرات غير المتجانسة فى أجزاء البترول غير متساو . اذ يتمركز عادة القسم الأكبر منها فى الأجزاء الثقيلة وبخاصة فى المتبقى الراتينجى الأسفلتى . وتبعا لنوع البترول ، فان الأجزاء التى تتقطر فى درجات أعلى من الدرجة ٤٠٠ — ٤٥٠°م يمكن أن تتألف كليا من مركبات ذات ذرات غير متجانسة* . وتكون نسبة المركبات الراتينجية الأسفلتية فى أنواع البترول الجديدة أعلى منها فى الأنواع الأخرى ولهذا فهى تحتوى عادة على كمية أكبر من المركبات ذات الذرات غير المتجانسة .

* يسمى أحيانا هذا النوع من المركبات بالمركبات العضوية غير المتجانسة .

والملاحظ أن تركيب البترول سواء من حيث العناصر أو المجموعات الموجودة فيه وكذلك خواصه الكيميائية الفيزيائية تختلف غالبا حتى فى الحقل الواحد تبعا لمكان المكمن وعمقه . اذ نرى ، مثلا ، أن ثمة نوع من أنواع البترول المستخرج من حقول روماشكينو يعود أصله الى ترسبات العصر الديفونى وتبلغ كثافته ٠,٨٦٢٠ ويحوى ١,٦١٪ (كتلة) كبريت . ويوجد نوع آخر من الحقل نفسه أكثر حداثة من النوع السابق يعود أصله الى ترسبات العصر الكربونى وتبلغ كثافته ٠,٨٩٠٩ وتعادل نسبة الكبريت فيه ٣,٥٪ (كتلة) .

١٠ — ٢ . المركبات الحاوية على الأكسيجين

نادرا ما تزيد نسبة المركبات الحاوية على الأكسيجين فى أنواع البترول المستخرج فى الاتحاد السوفييتى عن ١٠٪ (كتلة) . وهذه المركبات عبارة عن أحماض وفينولات وكيتونات وأحيانا لاكتونات وانهيدريدات ومركبات فورانية . وهى تنتمى الى فصائل مختلفة من المركبات وتوافق بنيتها بنية هيدروكربونات الجزء المعنى من البترول . وتتمركز المركبات الحاوية على الأكسيجين (الأكسيجينية) فى الاجزاء العالية الغليان ابتداء من الجزء الكيروسينى . وتبين أبحاث العالم دوبريانسكى أن النسبة العظمى من الأكسيجين (٩٠ — ٩٥٪) توجد فى الراتينجات والأسفلتينات .

وتؤكد معطيات الباحث بيستوجيف أنه توجد بين المركبات الأكسيجينية فى البترول أحماض ذات بناء عادى $C_1 - C_{24}$ وأحماض أليفاتية ذات بناء ايسومرى $C_4 - C_7$ (ومشتقاتها — ١ ، ٣ — الميثيلية و ١ — الاثيلية) وأحماض ايسوبرنويدية $C_{11} - C_{15}$ كما يوجد بينها حمض حلقى بنتان الكربوكسيليك ومشتقاته أحادية وثنائية وثلاثية الميثيل وحمض حلقى هكسان الكربوكسيليك ومشتقاته أحادية وثلاثية الميثيل وكذلك أنواع مختلفة من أحماض حلقى بنتيل الخليك وحلقى بنتيل البروبيونيك وأحماض أليفاتية وعطرية ثنائية القاعدة C_8 وأحماض أليفاتية $C_2 - C_6$ وكيتونات حلقية $C_{13} - C_{15}$ وفينولات ومركبات أخرى أكثر تعقيدا (راجع الجدول ١٠ — ١) .

الجدول ١٠ — ١

المركبات الأكسيجينية المكتشفة فى أنواع البترول المختلفة

حسب معطيات سوكولوف وبيستوجيف وتيخومولوفا

المركبات	عدد ذرات الكربون	عدد المركبات المكتشفة	البترول
الأحماض			
أحماض أليفاتية أحادية القاعدة			
عادية	$C_1 - C_9$	١٩	بترول كاليفورنيا ، بترول باكو ، بترول اليابان
متفرعة	$C_{20} - C_{24}$	٥	
٢ ـ ميثيل مشتقات هذه الأحماض	$C_4 - C_5$	٢	بترول كاليفورنيا ، بترول تكساس ، بترول باكو ، بترول رومانيا
٢ ـ ، ٣ ـ ، ٤ ـ ميثيل مشتقات هذه الأحماض	C_6	٣	
٢ ـ ، ٣ ـ ، ٤ ـ ، ٥ — ميثيل مشتقات هذه الأحماض	C_7	٤	
٣ ـ اثيل مشتقات هذه الأحماض	C_7	١	
أحماض ايسوبرنويدية	$C_{11} - C_{13}$	٣	بترول كاليفورنيا
أحماض أليفاتية ثنائية القاعدة			
حمض ثنائى ميثيل الماليك *	C_6	١	بترول تكساس
حمض الفثاليك	C_8	١	
أحماض حلقية			
حمض حلقى بنتان الكربوكسيليك	C_6	١	
حمض ٢ـميثيل حلقى بنتان الكاربوكسيليك	C_7	١	
حمض ٣ـميثيل حلقى بنتان الكاربوكسيليك	C_7	١	
حمض ٢ ، ٢ـ ثنائى ميثيل حلقى بنتان الكربوكسيليك	C_8	١	
حمض ١ ، ٢ ، ٣ ـ ثلاثى ميثيل حلقى بنتان الكربوكسيليك	C_9	١	
حمض حلقى هكسان الكربوكسيليك	C_7	١	

* تم اكتشاف أنهيدريد ثنائى ميثيل الماليك فى بترول تكساس .

تابع الجدول ١٠ — ١

المركبات	عدد ذرات الكربون	عدد المركبات المكتشفة	البترول
حمض ٤ ميثيل حلقى هكسان الكربوكسيليك	C_8	١	بترول كاليفورنيا، بترول باكو، بترول رومانيا
حمض ٢، ٢، ٦ — ثلاثى ميثيل حلقى هكسان الكربوكسيليك	C_{10}	١	
حمض حلقى بنتيل الخليك	C_7	١	
حمض ٢ ـ ميثيل حلقى بنتيل الخليك	C_8	١	
حمض ٢، ٣ ـ ثنائى ميثيل حلقى بنتيل الخليك	C_9	١	
حمض ٢، ٣، ٤ ـ ثلاثى ميثيل حلقى بنتيل الخليك	C_{10}	١	
حمض ٣ ـ ميثيل بنتيل البروبيونيك	C_{10}	١	

الكيتونات

كيتونات أليفاتية			
أسيتون	C_3	١	بترول كاليفورنيا
ميثيل اثيل كيتون	C_4	١	
ميثيل وبروبيل كيتون	C_5	١	
ميثيل ايسوبروبيل كيتون	C_5	١	
ميثيل بيوتيل كيتون	C_6	١	
أثيل ايسوبروبيل كيتون	C_6	١	
كيتونات حلقية			
أسيتيل ايسوبروبيل ميثيل حلقى البنتانون	$C_{13} - C_{15}$	١	بترول ويلمينجتون

الفينولات

فينولات أحادية الحلقة			
فينول	C_6	١	بترول أوكرانيا، بترول رومانيا، بترول تكساس، بترول اليابان
اورتو وبارا الكريزول	C_7	٣	
٢، ٣ ـ و ٢، ٤ ـ و ٣، ٥ — الزايلينول	C_8	٤	
فينولات ثنائية الحلقة ٢ ـ النافتول	C_{10}	١	

الأحماض البترولية : اعتمد هذا المصطلح فى الفترة الأخيرة ، وتقصد به جميع الأحماض الموجودة فى البترول واجزائه . وينبغى التفريق بين هذا المصطلح ومصطلح « الأحماض النفثينية » الذى يسرى على الأحماض حلقى بنتان وحلقى هكسان الكربوكسيلية .

ان الأحماض فى أجزاء البترول المتوسطة والعالية الغليان هى غالبا أحماض نفثينية . وقد اكتشفها ايخلر عام ١٨٧٤ فى الأجزاء البترولية (الكيروسينية) بعد اخضاعها لتنقية قلوية . وتبين فيما بعد أن نسبة الأحماض النفثينية تزداد من الجزء الكيروسينى الى جزء وقود الديزل وحتى جزء زيت الغاز ثم تعود وتنخفض فى الأجزاء الزيتية .

يختلف التركيب الكيميائى للأحماض النفثينية من حمض الى آخر . فشقوقها تحوى حلقة خماسة أو سداسية بولى ميثيلينية يفصلها غالبا عن المجموعة الكربوكسيلية مجموعة ميثيلينية واحدة أو عدة مجموعات . وعلاوة على ذلك ، فان الحلقة نفسها قد تحوى بدلاء ميثيلية . وبامكان الأحماض النفثينية أن تحتوى ، كلما ازدادت الكتلة الجزيئية ، على ثنائية الحلقة ومتعددة الحلقات . والأحماض النفثينية ، كجميع الأحماض الكربوكسيلية ، تستطيع تشكيل انهيدريدات هالوجينية وأميدات وأنهيدريدات واسترات كما تدخل فى جميع التفاعلات الأخرى التى تتصف بها هذه الفصيلة من المركبات .

ولأملاح الأحماض النفثينية مركز هام فى الصناعة . فمعظمها لا يتبلور ولها طبيعة غروانية وأحيانا تتصف بقوام زيتى . تذوب أملاح الفلزات القلوية جيدا فى الماء وتستعمل كصابون صناعى . وتستخدم نفثينات الكالسيوم والألومنيوم كمغلظات (thickeners) للزيوت أثناء تحضير مواد التزليق (أو التشحيم) اللدنة . كما تدخل نفثينات الرصاص فى تركيب مواد التزليق الصالحة للعمل تحت ضغوط عالية . وتستعمل نفثينات الرصاص والكوبلت والمنغنيز كمجففات (وهى مواد تسرع بلمرة الورنيش) فى صناعة الدهانات . أما نفثينات النحاس ، فتحفظ الخشب والاقمشة من التفسخ الناجم عن تأثير البكتيريا (الجراثيم) . ولنفثينات الالومنيوم تطبيقات واسعة . فمحاليلها فى زيت التربنتينا تستعمل كطلاء جيد ، كما أن قدرتها على التبعثر فى

البنزين وتشكيل جلات (gels) وصولات (sols) من جراء ذلك جلعتها تستخدم فى المخاليط الحارقة (النابالم) .

توجد أفراد أخرى من الأحماض البترولية فى الأجزاء البترولية الصافية ، ولكن كميتها أقل بكثير من كمية الأحماض المذكورة أعلاه . فالأحماض المنخفضة الغليان حتى C_9 هى أحماض أليفاتية توجد فى الأجزاء البنزينية بكميات ضئيلة جدا . وتصادف الأحماض النفثينية فى الأجزاء الثقيلة (C_{13} وما فوق) .

وتوجد الأحماض الأليفاتية ذات البناء العادى والايسوبرنويدى والحاوية على ٢٠ — ٢١ ذرة كربون بكمية أقل بكثير من كمية الأحماض النفثينية . ولكن ازدياد الكتلة الجزيئية بعد ذلك يؤدى الى تعقيد بنية الأحماض . فالأحماض الأسفلتية توجد بكميات كبيرة فى البقايا البترولية الثقيلة . وتشير معطيات بيستوجيف الى أن شقوق (جذور) الأحماض الأسفلتية تنتمى الى الأنواع المشبعة والنفثينية العطرية والعطرية وقلما تختلف ببنية الجزيئات عن شقوق الأحماض المستخلصة من أجزاء البترول العالية الغليان .

الفينولات . تحتل الفينولات المركز الثانى بين المركبات الأكسيجينية الموجودة فى البترول وتأتى بعد الأحماض البترولية .

أن النسبة الكلية للفينولات ليست عالية فى البترول . وهى تزداد عادة فى أنواع البترول الحاوية على كمية قليلة من الأحماض النفثينية . وتجرى فى الوقت الحاضر دراسة الفينولات $C_6 - C_9$ التى تتجزأ جيدا بطرائق الكروماتوغرافيا الغازية السائلة وتصنف بواسطة التحليل الطيفى بالأشعة تحت الحمراء . هذا وقد تم فصل الفينولات المتعددة الحلقات على شكل أجزاء من النواتج البترولية الثقيلة .

الاثيرات . اكتشفت الاثيرات منذ وقت بعيد فى أنواع البترول المختلفة ولكن فصلها على شكل مواد حرة لا يزال أمرا متعذرا حتى الآن . ويتجمع القسم الرئيسى من الاثيرات فى الاجزاء البترولية التى تتقطر عند درجات أعلى من الدرجة ٣٧٠°م وفى البقايا البترولية الثقيلة أيضا . وقد تصل نسبتها فيها الى ١,٣٪ . وقد تبين من دراسة تركيب مركزات الاثيرات المستخلصة من البقايا

الثقيلة فى أنواع البترول الأوسترالى أن هذه الاثيرات ذات طبيعة مشبعة .

توجد الكيتونات واللاكتونات والمركبات الفورانية فى البترول بتراكيز ضئيلة . ولهذا يصعب جدا فصلها ودراستها . ولكن أكثرها دراسة هى الكيتونات الألكيلية الخفيفة التابعة للسلسلة الأليفتية (حتى C_9) والتى تم العثور عليها فى المتكاثف الغازى . ولقد اكتشف فى الأجزاء المتوسطة من البترول كيتون يحتوى فى جزيئه على حلقة سيكلوبنتانية . هذا ولم يعثر على الكيتونات فى الأجزاء العالية الغليان .

١٠ — ٣ . المركبات الحاوية على الكبريت

يعتبر القسم الأعظم من الاحتياطى العالمى للبترول فى الوقت الحاضر من النوع الكبريتى أو الغنى بالكبريت . وتتطلب معالجة هذين النوعين وكذلك استخدام منتجاتهما البترولية كوقود نفقات اضافية . فالمعلوم أن ارتفاع نسبة الكبريت فى البنزين من ٠,٠٣٣ الى ٠,١٥٪ (كتلة) يخفض استطاعة المحرك بنسبة ١٠,٥٪ ويزيد استهلاك الوقود بمقدار ١٢٪ كما يجعل عدد التصليحات الأساسية للمحركات يزداد مرتين والتصليحات الخفيفة ٢,١ مرة . و لتعويض الخسارة الناجمة عن توقف الآليات أثناء التصليح لابد من زيادة عدد الآليات العاملة ١,٧ مرة . وهذا يتطلب نفقات اضافية تقدر بحوالى ١٥ ألف روبل لكل ألف طن من البنزين . والملاحظ أن خسارة مماثلة تنجم عن استخدام وقود كبريتى فى محركات الديزل . واضافة الى ذلك فان استعمال الوقود الكبريتى يلحق أضرارا كبيرة بالبيئة والوسط المحيط بنا . فأكاسيد الكبريت التى تنطلق أثناء احتراق هذا الوقود فى المحركات تؤثر تأثيرا قتالا على النباتات كما أنها ضارة بجسم الانسان . ولهذا فانه اعتبارا من الخمسينات بدأ العمل فى الاتحاد السوفييتى والبلدان الأخرى على تطوير عمليات تنقية المنتجات البترولية من المركبات الكبريتية . وينتمى جزء كبير من أنواع البترول فى الاتحاد السوفييتى الى البترول الكبريتى والغنى بالكبريت . فالبترول المستخرج من منخفضات الفولغا والأورال وكذلك قسم من بترول كازاخستان وجنوب أوزبكستان يحوى نسبة من الكبريت تتراوح من ١ الى ٢٪ (كتلة) .

والأكثر من ذلك أنه تكتشف فى الحقول القديمة التى كانت تعطى بترولا فقيرا بالكبريت مكامن جديدة تحتوى على بترول كبريتى وحتى غنى بالكبريت وهذا كله يتطلب دراسة معمقة لتركيب وخواص المركبات الكبريتية فى البترول وكذلك طرائق فصلها واستعمالها.

والمركبات الكبريتية ، كالمركبات الأكسيجينية ، ليست موزعة توزعا متساويا فى أجزاء البترول . وتزداد نسبتها كلما ارتفعت درجة حرارة التقطير . كما أن ٧٠ — ٩٠٪ (كتلة) من المركبات الكبريتية يتمركز فى البقايا البترولية الثقيلة وبخاصة فى الأجزاء الاسفلتية الراتينجية .

يختلف التركيب الكيميائى للمركبات الكبريتية الموجودة فى البترول من مركب الى آخر . فقد يوجد فيه ، سواء فى حالة مذابة أو غروية ، كبريت حر وكبريتيد الهيدروجين المذاب ومركبتانات (كحولات كبريتية وثيولات) وكبريتيدات وبول كبريتيدات وكبريتيدات حلقية (مثل رباعى هيدروالثيوفين) ومشتقات الثيوفين (الجدول ١٠ — ٢) . وبالاضافة الى ذلك ، توجد فى البترول مركبات كبريتية اكسيجينية مختلطة مثل السلفونات والسلفوكسيدات والأحماض السلفونية . وتصادف فى الأجزاء الأسفلتية الراتينجية مركبات أكثر تعقيدا تحوى ذرات من الكبريت والنتروجين والأكسيجين فى آن واحد .

وفى الوقت الحاضر تم فرز وتصنيف أكثر من ٢٥٠ مركبا كبريتيا فى البترول . وقد فصلت جميعها أساسا من الأجزاء الخفيفة والمتوسطة . ولكن بنية القسم الأساسى من المركبات الكبريتية المتمركزة فى المكونات الراتينجية الاسفلتية ليست مدروسة بعد بشكل كاف وتقوم فى معظم الأحيان على الفرضيات .

ولا بد من الاشارة هنا الى أن العلماء السوفييت أوبولينتسيف وجوسينسكايا وتشيرتكوف وكاراولافا وغيرهم ، وكذلك العلماء الامريكان جونسون وسميت ودريشل وسومرس وغيرهم ساهموا مساهمة كبرى فى دراسة تركيب المواد الكبريتية الموجودة فى البترول .

أثبت العالم أوبولينتسيف وعلماء آخرون غيره أن عنصر الكبريت لا يوجد الا فى أنواع البترول المرتبطة بمواقع الترسبات الكلسية أو الكبريتاتية —

الجدول ١٠ — ٢

المركبات الكبريتية الموجودة فى البترول

حسب معطيات بيستوجيف

الفصيلة ، السلسلة المتشاكلة	عدد ذرات الكربون	عدد المركبات المفروزة
مركبتانات		
ألبفاتية SHC_nH_{2n+1}	$C_1 — C_8$	٣٩
حلقية SHC_nH_{2n-1}	C_9	٨
كبريتيدات		
ألبفاتية $C_nH_{2n+2}S$	$C_2 — C_8$	٤٦
حلقية $C_nH_{2n}S$	$C_4 — C_{14}$	٤٨
حلقية $C_nH_{2n-2}S$	$C_7 — C_{11}$	٢١
ثيوآدامانتان $C_nH_{2n-4}S$	C_9	١
عطرية $C_nH_{2n-6}S$	C_{10}	٥
ثيوايندانات $C_nH_{2n-8}S$	$C_9 — C_{12}$	٢١
كبريتيدات ثنائية		
ألبفاتية $C_nH_{2n+2}S_2$	$C_2 — C_4$	٣
$C_nH_{2n-4}S_2$	C_9	١
ثيوفينات		
$C_nH_{2n-4}S$	$C_4 — C_9$	١٩
ثيوفينات ألكانية حلقية $C_nH_{2n-2}S$	$C_7 — C_8$	٣
بنزو وثنائى بنزو ونافتو وبنزو نافتو الثيوفينات		
$C_nH_{2n-16}S$	$C_8 — C_{11}$	١٦
$C_nH_{2n-16}S$	$C_{12} — C_{16}$	١٠
$C_nH_{2n-22}S$	$C_{12} — C_{13}$	٢
مركبات حلقية مختلفة		
ثيونوثيوفينات $C_nH_{2n-6}S_2$	C_7	٢
بنزو دى ثيوفينات $C_nH_{2n-14}S_2$	$C_8 — C_9$	٢
أسينافثنو ثيوفنات $C_nH_{2n-16}S$	C_{14}	٢

الدولوميتية ولا يوجد أبدا فى البترول المرتبط بمواقع الترسبات الرملية . ويمكن أن تتراوح كمية الكبريت فى وجوده من ٠,٠٠٠١ الى ٠,١٪ (كتلة) . وهذه الكمية تتفق ، بوجه عام ، مع نسبته فى البترول .

يصادف كبريتيد الهيدروجين فى البترول فى معظم الأحيان . ويجب الأخذ بعين الاعتبار هنا أن كبريتيد الهيدروجين قد يتشكل أثناء تسخين البترول وذلك بسبب تفكك المركبات الكبريتية غير الثابتة . وقد أثبت أوبولينتسيف أن أكثر المركبات الكبريتية ثباتا (بين الدرجتين ٢٠٠ و ٣٠٠°م) هى المركبات الموجودة فى بترول الترسبات الرملية فى حين أن تفكك هذه المركبات يبدأ فى بترول الترسبات الكلسية بين الدرجتين ٤٠ و ٨٠°م . هذا ولا يؤثر عمر البترول ولا نسبة المركبات الكبريتية فيه على ثبات هذه المركبات .

اقترح مقياس لعملية الفرز الصناعى لأنواع البترول حسب ثبات المركبات الكبريتية فيها وسمى بعدد كبريتيد الهيدروجين . ويعبر هذا العدد عن كمية الكبريت الموجودة فى كبريتيد الهيدروجين والمركبتانات والتى تنفصل أثناء التسخين فى الشروط القياسية .

وقد تصل نسبة كبريتيد الهيدروجين فى أنواع البترول الرطبة غير المسخنة الى ٠,٠٢٪ (كتلة) وهى لا تتعلق بالنسبة الاجمالية للكبريت فى البترول . ومن ناحية أخرى ، فان عنصر الكبريت وكبريتيد الهيدروجين لا يعتبران مركبين أساسيين فى البترول . بيد أن تأثيرهما الضار على الفلزات يجعل من الضرورى أخذهما بعين الاعتبار حتى ولو كان تركيز كل منهما صغيرا جدا .

والمركبتانات تتواجد بصورة رئيسية فى الأجزاء البنزينية وتصادف جزئيا فى الأجزاء الكيروسينية . فان نسبتها ليست عالية فى مختلف أنواع البترول. ولقد فصل من أنواع مختلفة من البترول أكثر من ٥٠ فردا من المركبتانات يتراوح عدد ذرات الكربون فيها من ١ الى ٨ . وتدخل ضمنها مركبتانات أليفاتية ذات سلسلة مستقيمة ومتفرعة صيغتها العامة RSH . والمركبتانات الأليفاتية ذات السلسلة المتفرعة أكثر من مثيلاتها ذات السلسلة المستقيمة وهى غالبا مشتقات

أحادية الميثيل وثنائية الميثيل وأحيانا أحادية الاثيل . وقد وجدت فى البترول مركبتانات تقع المجموعة الثيولية فيها فى أماكن مختلفة (١ — و ٢ — و ٣ — و ٤ — الهبتان ثيولات) ، وتصادف فيه مركبتانات ذات حلقات خماسية وسداسية وأريل المركبتانات ArSH مثل فنيل المركبتان أو α — نفثيل المركبتان وكذلك أريل ألكيل المركبتانات مثل بنزيل المركبتان ومركبتانات أخرى اكثر تعقيدا وذات بنية مختلطة .

والمركبتانات جميعها ، وبخاصة الأفراد الدنيا منها ، ذات رائحة حادة كريهة . ولهذا يضاف اثيل المركبتان الى الغاز المخصص للاستعمالات المنزلية لاعطائه رائحة مميزة .

تتفكك المركبتانات أثناء تسخينها حتى الدرجة ٣٠٠ م مكونة الكبريتيدات . وعند درجات حرارة أعلى يتكون كبريتيد الهيدروجين وأحد الألكنات :

$$2C_4H_9SH \xrightarrow{300\ ^\circ C} C_4H_9SC_4H_9 + H_2S$$
$$C_4H_9SH \xrightarrow{500\ ^\circ C} C_4H_{10} + H_2S$$

وتعطى المركبتانات أثناء أكسدتها الخفيفة كبريتيدات ثنائية :

$$2C_3H_7SH \xrightarrow{[O]} C_3H_7SSC_3H_7 + H_2O$$

أما المؤكسدات القوية ، فتؤكسد المركبتانات وتحولها الى أحماض سلفونية :

$$C_3H_7SH \xrightarrow{HNO_3} C_3H_7SO_2OH$$

تتمتع المجموعة الثيولية فى المركبتانات بخواص حمضية ضعيفة . ولهذا فان المركبتانات تعطى بتفاعلها مع أكاسيد الفلزات الثقيلة والقلويات مركبات تدعى المركبتيدات :

$$2C_3H_7SH + HgO \rightarrow C_3H_7SHgSC_3H_7 + H_2O$$
$$C_3H_7SH + NaOH \rightleftharpoons C_3H_7SNa + H_2O$$

تسهل حلمأة المركبتيدات كلما ازدادت الكتلة الجزيئية للمركبتانات ، وبالتالى يصبح من الصعب فصلها بواسطة القلويات . والواضح أن القدرة

التفاعلية عند المركبتيدات وكذلك تأثيرها التآكلي على الفلزات يتوقفان الى حد كبير على بناء شق (جذر) المركبتانات .

توجد الكبريتيدات في البترول بكميات كبيرة ، وهي تشكل في القطارات الخفيفة المتوسطة ٥٠ — ٧٠٪ (كتلة) من مجموع المركبات الكبريتية الموجودة في البترول . والكبريتيدات يمكن أن تكون أليفاتية "R'SR (حيث R' و "R بدلاء ألكيلية عادية ومتفرعة) وعطرية ArSAr ، مثل ثنائي فنيل كبريتيد ، ومختلطة ، وحلقية ، مثل الثيوفان (رباعي هيدروالثيوفين وثيو حلقي البنتان) وثيو حلقي الهكسان وثيو حلقي الهبتان ومشتقاتها الألكيلية وغيرها وقد تحوي شقوقا (جذورا) هيدروكربونية من أنواع مختلفة . وقد عثر في البترول على كبريتيدات ذات شقوق ثنائية الحلقة مثل ثيوثنائي حلقي الأوكتانات وثيوالهيدرينيدانات . ولا يعرف بعد من بين الكبريتيدات الثلاثية الحلقة سوى مركب واحد هو ثيوالآدامانتان . ويمكن القول بوجه عام أن بناء الكبريتيدات الثنائية الحلقة يشبه في نواحي كثيرة بناء الهيدروكربونات الثنائية الحلقة في أجزاء البترول الموافقة .

والكبريتيدات مواد محايدة ، لذا فمن غير الممكن استخلاصها من البترول بواسطة القلويات . وهي تذوب جيدا في حمض الكبريتيك ، وتشكل معقدات مع هالوجينات الألكيل وهالوجينيدات (هاليدات) الفلزات ($AlBr_3$ و $SnCl_4$ و $TiCl_4$ و $HgCl_2$) وفلوريد الهيدروجين وفلوريد البورون وغيرها . ولا تذوب هذه المعقدات في الهيدروكربونات . وتتفكك الكبريتيدات أثناء التسخين مكونة كبريتيد الهيدروجين وألكنات موافقة :

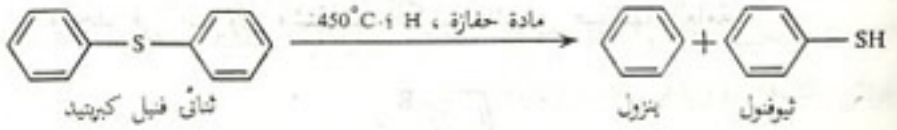
$$C_3H_7-S-C_4H_9 \xrightarrow{400\ ^\circ C} C_3H_6 + C_4H_8 + H_2S$$

والكبريتيدات الأكثر مقاومة للحرارة هي الكبريتيدات العطرية والحلقية . فهي لا تتفكك إلا ابتداء من الدرجة ٤٠٠°م . وفي حالة أريل ألكيل الكبريتيدات تتفكك الرابطة بين ذرتي الكبريت والكربون في البديل الألكيلي بسهولة أكثر من تفكك الرابطة نفسها الموجودة في البديل الأريلي ، ويحتمل أن يؤدي ذلك الى تراكم كمية ما من المركبتانات في الجملة . وتتفكك

الكبريتيدات عند تسخينها حتى الدرجة ٣٠٠ — ٤٥٠°م في وجود الألوموسليكات (وهي المادة الحفازة في عملية التكسير الحفزي) مكونة كبريتيد الهيدروجين ومركبتانات وهيدروكربونات موافقة . وفي درجات الحرارة الأقل من ٣٥٠°م تتكون المركبتانات بشكل رئيسي من ألكيل الكبريتيدات بينما يصبح كبريتيد الهيدروجين الناتج الرئيسي منها عند درجات حرارة أعلى . وتتصف ألكيل الكبريتيدات العادية بمقاومة حفزية حرارية أكبر منها عند الكبريتيدات ذات السلسلة المتفرعة ، وأكثر هذه الكبريتيدات متانة هي الكبريتيدات ذات الشقوق الأولية .

وخلافا للكبريتيدات الأليفاتية ، فان الكبريتيدات الأحادية الحلقة تعطى أثناء التحول الحفزي الحراري كبريتيد الهيدروجين ولا تتكون المركبتانات عمليا من جراء ذلك .

تتحول ثنائي أريل الكبريتيدات أثناء التكسير الحفزي الى أرين وثيول موافق :



ويكون التحول الاجمالي واحدا عند جميع فصائل الكبريتيدات مما يساعد على اختيار النظام الصحيح لعملية نزع السلفنة .

والمؤكسدات القوية (مثل حمض النتريك وبرمنجنات البوتاسيوم وفوق أكسيد الهيدروجين المركز) تؤكسد الكبريتيدات محولة اياها الى سلفوكسيدات ومن ثم الى سلفونات :

$$C_2H_5-S-C_2H_5 \xrightarrow{H_2O_2} \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>S=O \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>S(=O)_2$$

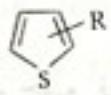
تكون الكبريتيدات مرتبطة مع الهيدروكربونات العطرية المتكاثفة في الأجزاء البترولية وهي تنفصل دوما أثناء التجزئة الكروماتوغرافية على شكل متكاثفات تحوي كبريتيدات وهيدروكربونات عطرية متكاثفة . هذا ويخف

تأثير الكبريت على خواص الكبريتيد كلما ازداد عدد الشقوق الهيدروكربونية فيه .

تتواجد الكبريتيدات الثنائية فى البترول بكميات قليلة . وهى أكثر قدرة على التفاعل من الكبريتيدات ولكنها تتشابه معها فى الخواص الكيميائية . وتتفكك بسهولة أثناء التسخين مكونة مركبتانات وكبريتيد الهيدروجين وهيدروكربونات .

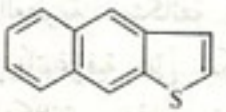
يصادف الثيوفن ومشتقاته فى أجزاء البترول المتوسطة والعالية الغليان . وهى مركبات ضعيفة النشاط الكيميائى ومقاومة للتسخين . ومن المرجح أن هاتين الخاصيتين هما السبب فى وجود الكبريت فى راتينجات التفكك الحرارى والكوك البترولى . والمعروف أن المركبات الحاوية على حلقة ثيوفنية تذوب جيدا فى حمض الكبريتيك وتتسلفن أيضا . ولا تتنترج وانما تتأكسد الحلقة الثيوفنية أثناء التفاعل مع حمض النتريك المركز متحولة الى ماء وغاز الكربون وحمض الكبريتيك .

وتوجد فى البترول مشتقات ألكيلية للثيوفن صيغتها العامة

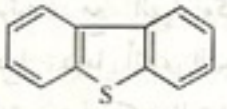


وأهمها المشتقات الأحادية ٢ - ، ٣ - ميثيل الثيوفن و ٢ - ، ٣ - اثيل الثيوفن وقليل جدا من ٢ - بروبيل و ٢ - ايسوبروبيل الثيوفن ، والمشتقات الثنائية ٢ ، ٣ - و ٢ ، ٤ - و ٢ ، ٥ - و ٣ ، ٤ - ثنائى ميثيل الثيوفن وتتواجد المشتقات الثلاثية للثيوفن فى البترول ممثلة بثلاثى ميثيل الثيوفن أو مشتقاته اثيل ثنائية الميثيل المختلفة .

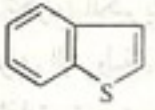
ولا توجد المشتقات الألكيلية للثيوفن فى جميع أنواع البترول . وأكثرها انتشارا المشتقات الأريلية



نافتو ثيوفن

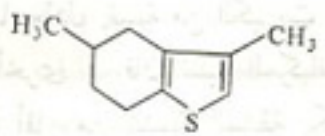


ثنائى بنزو الثيوفن



البنزو ثيوفن

والمركبات الهجينة التى تحتوى جزيئاتها على قطاعات بنيوية من جميع فصائل الهيدروكربونات ، مثل :



٣، ٥ – ثنائى ميثيل تتراهيدرو البنزو ثيوفن

تصادف المركبات الأكثر تعقيدا من حيث بنية جزيئاتها فى القسم ذى الكتلة الجزيئية العالية من البترول ويشكل هذا القسم ٧٠ – ٩٠ ٪ (كتلة) من مجموع المركبات الكبريتية الموجودة فى البترول . وهو يشمل عادة جميع الأجزاء التى تتقطر فى درجات أعلى من الدرجة ٣٥٠°م مما يوافق عادة كتلة جزيئية تزيد عن ٤٠٠ . أما توزع المركبات الكبريتية فى هذا القسم من البترول فيختلف نوعا ما عما هو عليه فى الأجزاء الخفيفة والمتوسطة . وتصادف فيه ثلاثة أنواع فقط من المركبات الكبريتية هى الكبريتيدات R'SR" (حيث R' و R" شقوق أليفاتية وأليفاتية حلقية وعطرية وهجينة) وقرائن الثيوفن ورباعى هيدروالثيوفن :



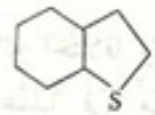
وتختلف هذه الأنواع الثلاثة اختلافا واضحا فى خواصها .

لا تصادف المركبتانات عمليا فى مركبات البترول ذات الجزيئات الكبيرة . أما السلفوكسيدات والسلفونات الموجودة فيها بكميات قليلة ، فهى من منشأ ثانوى .

والملاحظ أن مركبات الكبريت العضوية فى القسم ذى الكتلة الجزيئية العالية من البترول والخالى من الراتينج تتمركز عادة فى المكونات العطرية . أما الهيدروكربونات الألكانية والألكانية الحلقية فى هذا القسم ، فلا تحتوى عمليا على الكبريت . وترتفع نسبة المركبات الكبريتية كلما ازدادت الكتلة الجزيئية للجزء . وتتمركز الكمية الرئيسية من الكبريت فى

الأجزاء العطرية المتكاثفة الثنائية الحلقة ، والتى تتألف أساسا من قرائن النفثالين. وقد تصل نسبة المركبات الكبريتية فى هذه الاجزاء الى ١٧ — ٦٠ ٪ (كتلة) ، وهذا ما يعادل نسبة من الكبريت تتراوح من ١ الى ٥,٦ ٪ (كتلة) . ومن ناحية أخرى ، فان نسبة المركبات الكبريتية فى الأجزاء العطرية الأحادية الحلقة أقل من النسبة السابقة بكثير وتتراوح من ١ الى ٢٦ ٪ (كتلة) أو ما يعادل ٠,١٣ — ٢,٦ ٪ (كتلة) كبريت . وتستثنى من هذه القاعدة حالة خاصة (كما فى بترول حاوداك الغنى بالكبريت) حيث تبلغ نسبة المركبات الكبريتية فى الجزء الحاوى على أرينات أحادية الحلقة ٤٤ ٪ (كتلة) أى ما يعادل نسبة من الكبريت قدرها ٣ ٪ بينما تصل نسبتها فى الأجزاء الحاوية على أرينات ثنائية الحلقة الى ٩٤ ٪ (٦,٢٨ ٪ كبريت) .

وكلما ازدادت الكتلة الجزيئية وتعقدت بنية الجزيئات أصبح الكبريت فى المركبات الكبريتية يدخل فى تركيب حلقة لا متجانسة ومتكاثفة مع عدة حلقات عطرية . وتكون الكبريتيدات ذات السلسلة المفتوحة ثانوية فى هذه الحالة ، بينما تكون الكتلة الأساسية من المركبات الكبريتية حاوية فى جزيئاتها على حلقتين عطريتين متكاثفتين أو أكثر . أما المشتقات الحلقية المشبعة لرباعى هيدروالثيوفن مثل :



فنادرة فى البترول أو قد لا توجد أبدا . ويزداد إحتمال وجودها عندما تحتوى الجزيئات على وحدات بنيوية عطرية اضافية مثل :



والمركبات الكبريتية فى الراتينجات والأسفلتينات ذات البنية المعقدة جدا تحوى ، بالاضافة الى ذرات الكبريت ، ذرات الأكسيجين والنتروجين ،

كما تتضمن جزيئات تحوى ذرتين من الكبريت مرتبطتين مباشرة أو تفصل بينهما مجموعات ميثيلينية أو ميثينية . ولا تزال طرائق التحليل الحديثة عاجزة عن فرز وتصنيف هذه الجزيئات المعقدة جدا . ولا تتوفر حاليا فى هذا المجال سوى نماذج فرضية لجزيئات « وسطية » بنيت على أساس معطيات التحليل العنصرى والتحليل الطيفى بالاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية والتحليل بأشعة اكس والرنين البارامغنطيسى والرنين النووى المغنطيسى .

ومن الصعب جدا فصل المركبات الكبريتية من البترول على عكس المركبات الأكسيجينية التى تتمثل أساسا فى البترول بأحماض وفينولات يسهل فصلها من الأجزاء البترولية بواسطة القلويات . والسبب فى ذلك هو أن معظم المركبات الكبريتية ذو طبيعة محايدة وخواصها قريبة جدا من خواص مركبات البترول العطرية . حتى أن المركبتانات التى تتمتع بخواص حمضية ضعيفة تفقد هذه الخواص بازدياد كتلتها الجزيئية ويصبح فصلها من الأجزاء البترولية بواسطة القلويات أمرا لا جدوى منه . وهنا تظهر جميع طرائق التجزئة الكيميائية والكيميائية الفيزيائية المتوفرة حاليا فى المخابر والمصانع (مثل السلفنة والكروماتوغرافيا الامتزازية والاستخلاص والتجزئة بواسطة تشكل المعقدات وتكرير التقطير) ضعيفة ولا تصلح لتطبيقها فى الصناعة .

تتسلفن المركبتانات والكبريتيدات والثيوفنات كليا كما تتسلفن جزئيا المركبات العطرية تحت تأثير حمض الكبريتيك المركز وتنتقل على شكل أحماض سلفونية الى محلول حمض الكبريتيك مكونة ما يسمى بالقطران الحمضى . وتجرى مع عملية السلفنة أكسدة جزئية للمركبتانات والكبريتيدات تذوب بعدها النواتج فى هذا القطران . ولقد استخدمت هذه الطريقة مع عملية تكرير تقطير لاحقة وتشكل معقدات مع كلوريد الزئبق الثنائى التكافؤ فى فصل وفرز بعض الكبريتيدات الأليفاتية والحلقية (الثيوفنات) . ويتلخص عيب عملية السلفنة فى أنه لا يمكن بواسطتها فصل المركبات الكبريتية عن الأرينات . ذلك أن قسما كبيرا من هذه المركبات يتأكسد ويتكتل متحولا

الى راتينجات أضف الى ذلك أن فصل النواتج الكبريتية من القطران الحمضى عملية طويلة جدا ومعقدة .

والكروماتوغرافيا الامتزازية التى تستعمل بشكل واسع لتجزئة المكونات الهيدروكربونية فى البترول لم تصلح هى الأخرى لتجزئة مركز (concentrate) المركبات الكبريتية الحاوى على الأرينات . حتى أن محاولة اجراء عملية الكروماتوغرافيا عدة مرات سواء فى الطور البخارى أو السائل لم تنجح فى فصل المركبات الكبريتية عن الأرينات .

لم تعط عملية استخلاص مركبات البترول الكبريتية من الأجزاء المتوسطة بواسطة ثانى أكسيد الكبريت السائل (عند درجة أقل من الصفر) والأثيلين وجليكول الاثيلين وجليكول الاثيلين الثنائى الاسيتات نتائج ايجابية نظرا لأن الأرينات تستخلص مع المركبات الكبريتية .

ولقد تبين أن نتائج استخلاص المركبات الكبريتية من مختلف أنواع الوقود السائل عن طريق تشكل معقدات مع أملاح الفلزات الثقيلة أفضل من غيرها الى حدما . فالمركبتانات ذات الكتلة الجزيئية نسبيا والموجودة فى أجزاء البترول البنزينية وكذلك الكبريتيدات القادرة على تشكيل معقدات مع ايونات الفلزات الثقيلة لا تذوب جميعها فى الهيدروكربونات . ولكى تتشكل المعقدات فى هذه الحالة يستعان بمحاليل مائية من كلوريد أو أسيتات الزئبق الثنائى التكافؤ . فتنفصل عندئذ معقدات بلورية أو لا بلورية لزجة من المركبات الكبريتية مع الزئبق . ثم تعالج هذه المعقدات بالفازولين (لفصل الهيدروكربونات) وتفكك بحمض الهيدروكلوريك . وتفصل بهذه الطريقة ، بالاضافة الى الكبريتيدات والمركبتانات ، أنواع أخرى من المركبات الكبريتية ، الا أنها ، برغم ذلك ، لا تعتبر طريقة انتقائية وهى مكلفة الثمن وتتطلب جهدا كبيرا سواء فى مرحلة تشكل المعقد أو عند فصل النواتج بعد تفكك المعقد .

يتبين مما ذكر أعلاه أنه لا توجد فى الوقت الحاضر طريقة مقبولة لفصل وتجزئة المركبات الكبريتية فى البترول ، بالرغم من أن هذه المركبات

تعتبر ، كما سيتضح أدناه ، مادة أولية جيدة فى الاصطناع العضوى ومجالات أخرى .

فالمركبتانات تستعمل لتنظيم سرعة بلمرة الكاوتشوك . كما تضاف مشتقاتها ، الأمينوثيولات ، الى المواد البوليمرية لحمايتها من الأكسدة وتأثير الاشعاعات المختلفة . و ٣ ، ٥ ـ ثنائى ـ ثالثى ـ بيوتيل ـ ٤ ـ هيدروكسى بنزيل المركبتان مادة تقاوم جيدا الأكسدة وهى تضاف الى وقود الصواريخ وتتفوق على الايونول فى هذا المجال .

تستخدم الكبريتيدات فى انتاج الأصبغة والعقاقير والمواد الفعالة بيولوجيا . أما نواتج أكسدتها ، وهى السلفوكسيدات والسلفونات والأحماض السلفونية ، فتستعمل كمذيبات ومستخلصات للفلزات من المحاليل المائية (Hg و Ag و Au و Pd و Pt و Ir) . وفى كيمياء البترول يستعان بالسلفولان (ثيوفان سلفون) لاستخلاص الأرينات . وتعتبر الكبريتيدات والسلفوكسيدات مثبطات فعالة لتآكل الفلزات ومضادات للتأكسد وهى تستعمل ، علاوة على ذلك ، كمواد تعويم ومواد فعالة سطحيا وملدنات للمواد البلاستيكية ومبيدات للحشرات والزوّان والفطريات .

يستعمل الثيوفن ومشتقاته فى الكيمياء العضوية لاجراء مختلف الاصطناعات فى شروط معتدلة . فمشتقات الثيوفن تستخدم فى اصطناع العقاقير الطبية والمواد التى تضاف الى المحروقات والزيوت والمنشطات التى تساعد على نمو النباتات والمواد البوليمرية التى تتمتع بخواص عزل كهربائى عال وقادرة على فلورة المواد القاصرة . وتستعمل هذه المواد كمواد قاصرة أيضا . ولا تنتهى عند هذا قائمة المواد الضرورية جدا للاقتصاد الوطنى والتى يمكن الحصول عليها من المركبات الكبريتية . واذا أخذنا بعين الاعتبار المخزون الضخم من أنواع البترول الكبريتى والغنى بالكبريت أمكن القول بأن الاحتياطى الكامن للمنتجات الحاوية على الكبريت كبير جدا . ولكن استغلالها بشكل جيد غير ممكن فى الوقت الحاضر نظرا لعدم توفر طرائق معقولة لفصلها وتجزئتها . هذا ويعتبر وجودها فى الأجزاء البترولية المستعملة كوقود أمرا غير مسموح به للأسباب المشار اليها أعلاه . ولهذا فان الطريقة

الأساسية المعتمدة فى الوقت الحاضر لفصل المركبات الكبريتية هى هدرجتها وتحويلها الى هيدروكربونات موافقة وكبريتيد الهيدروجين . وهذا الأخير ، أى كبريتيد الهيدروجين ، يتأكسد متحولا الى كبريت حر أو أكاسيد للكبريت تستعمل فيما بعد فى الحصول على حمض الكبريتيك .

تتهدرج المركبات الكبريتية الموجودة فى البترول بسهولة حيث تتفكك عندئذ الرابطة بين ذرات الكبريت والكربون نظرا لأن طاقتها أقل بمرة ونصف من طاقة الرابطة C — C . وعلاوة على ذلك ، فان طاقة الرابطة بين الكبريت والكربون فى المعقد الحفزى على سطح MoS_2 تبلغ ٢٣ كيلوجول / مول وهى أقل بعشر مرات تقريبا من طاقة الرابطة C — C فى هذا المعقد .

تتهدرج مشتقات الثيوفن بصعوبة بينما تتم هدرجة رباعى هيدروالثيوفن والكبريتيدات والمركبتانات بسهولة أكبر . وتجرى عملية الهدرجة عادة على مادة حفازة من الألومنيوم والكوبلت والموليبدنوم بين الدرجتين ٣٤٠ و ٤٢٠°م وتحت ضغط قدره ٢,٥ — ٦ ميجاباسكال . هذا ونعرض فيما يلى آلية تفاعل الهدرجة عند مختلف أنواع المركبات الكبريتية :

تتهدرج المركبتانات فى شروط معتدلة وتحت ضغوط منخفضة متحولة الى كبريتيدات :

$$2RSH \xrightarrow{H_2} H_2S + RSR$$

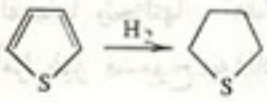
وفى شروط أقسى تستمر الهدرجة حتى تتشكل الهيدروكربونات :

$$RSH \xrightarrow{H_2} RH + H_2S$$

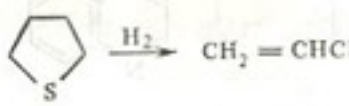
وتتهدرج الكبريتيدات والكبريتيدات الثنائية كليا حيث تتحول فى البداية الى ثيولات ومن ثم الى هيدروكربونات :

$$R'SSR'' \xrightarrow{H_2} 2RSH \xrightarrow{H_2} R''H + R'H + 2H_2S$$
$$\searrow R'SR'' + H_2S$$

وتجرى هدرجة الثيوفنات بالتتابع :



ولكن ثبت مؤخرا أن الهدرجة تجرى قبل كل شىء عند الرابطة بين الكبريت والكربون حيث يتكون من جراء ذلك البيوتاديين الذى يتهدرج بدوره متحولا الى بيوتيلين وبيوتان :





تجرى الهدرجة الانتقائية للمركبات الكبريتية فى وجود الأرينات بسهولة نسبيا وذلك لأن الأرينات تتهدرج بصعوبة أكبر بكثير من المركبات الكبريتية ولا تمسها الهدرجة عمليا فى الشروط الصناعية . ومن ناحية أخرى ، فان الألكنات تتعرض للهدرجة بدرجة ملحوظة وذلك لأن طاقات التنشيط عندها قريبة من طاقات تنشيط المركبات الكبريتية .

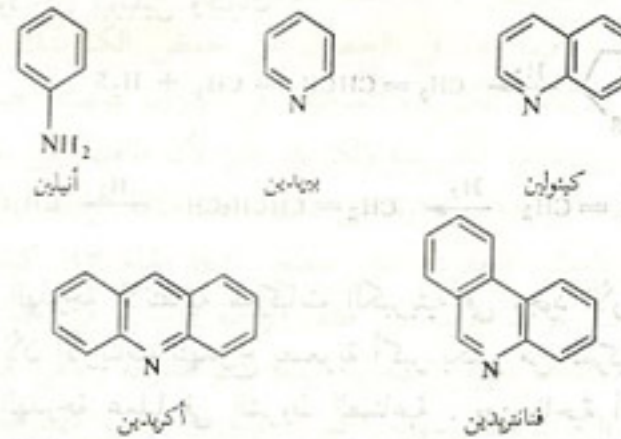
تخضع أنواع البنزين المختلفة لتنقية هيدرولية (hydrofining) يتعرض لها وقود الديزل والوقود النفاث وبعض أنواع الزيوت . وتصبح هدرجة الألكنات فى هذه الحالة أمرا غير مرغوب فيه . وفى الوقت الحاضر تزود جميع مصانع معالجة البترول تقريبا بوحدات خاصة لتنقية المنتجات البترولية هيدروليا من المركبات الكبريتية .

١٠ — ٤ . المركبات الحاوية على النتروجين

توجد المركبات النتروجينية فى البترول بكميات أقل منها عند المركبات الأكسيجينية والكبريتية . وهى ، كغيرها من المركبات اللامتجانسة الموجودة فى البترول ، تتوزع بشكل غير متساو فى الأجزاء . ويتمركز أكثر من نصف كميتها ، بوجه عام ، فى الجزء الراتينجى الاسفلتينى .

تقسيم المركبات النتروجينية ، حسب خواصها الكيميائية ، الى قواعد نتروجينية تنفصل بسهولة نسبيا من البترول بواسطة الأحماض ومركبات نتروجينية محايدة يصعب فصلها وفرزها .

والمركبات النتروجينية المعروفة والمدروسة أكثر من غيرها هى القواعد النتروجينية المعروضة أدناه :



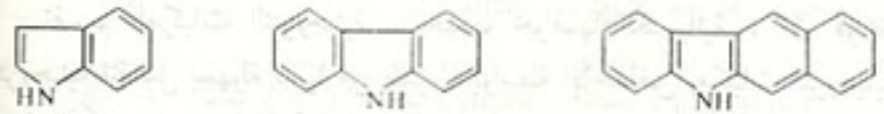
أنيلين — بيريدين — كينولين

أكريدين — فينانثريدين

ويمكن أن تكون مشتقات هذه المركبات اما مشتقات ألكيلية (ذات مجموعة ميثيلية واثيلية بصورة أساسية) أو حلقية أليفاتية وعطرية .

وقد اكتشفت فى بعض أنواع البترول ، وحتى فى الأجزاء الصافية منها ، مركبات تحتوى فى جزيئاتها على ذرتين من النتروجين مثل انيدول الكينولين وكربازول الكينولين . كما تصادف فيها مركبات تحتوى جزيئاتها فى آن واحد على ذرات من النتروجين والكبريت (مثل الثيوكينولينات) أو النتروجين والأكسيجين (هيدروكسى البيريدينات وهيدروكسى الكينولينات) .

تتمثل المركبات النتروجينية المحايدة فى البترول أساسا بمشتقات البيرول والايندول والكربازول وبأميدات الأحماض أيضا . ولم يتسن بعد فصل مشتقات لبيرول التأبعة للسلسلة الأليفاتية من البترول بالرغم من توفر معلومات حول وجودها فيه . أما مشتقات البيرول العطرية ، وهى الانيدول والكربازول وقرائنها ، فقد اكتشفت وتم فصلها من البترول . فمثلا اكتشفت فى البترول المستخرج فى الولايات المتحدة الأمريكية المركبات التالية :



بيرو كربازول — كربازول — انيدول

تزداد نسبة مشتقات الكربازول والبنزوكربازول فى الأجزاء العالية الغليان (٤٥٠ — ٥٤٠°م) حيث تصبح القسم الرئيسى فى المركبات النتروجينية . وبالاضافة الى ذلك ، فانه توجد فى البقايا البترولية الثقيلة بورفيرينات تحوى جزيئاتها أربع حلقات بيرولية . هذا وتعتبر البورفيرينات وأميدات الأحماض مركبات مطمورة انتقلت الى البترول من البقايا النباتية .

وكما أشرنا أعلاه ، فان توزع المركبات النتروجينية فى أجزاء البترول ليس متساويا . ولا تتوفر فى الوقت الحاضر معطيات تصنيفية حول هذا الموضوع . ولكن المعروف أن الأجزاء البنزينية لا تحتوى عمليا على النتروجين ويتجمع قسم كبير من القواعد النتروجينية فى جزء وقود الديزل وجزء وقود الغازولين الواسع . ويعرض العالم بيستوجيف توزع أنواع المركبات النتروجينية فى أجزاء بترول ويلمنجتون (الجدول ١٠ — ٣) . ويظهر من هذا الجدول أن القسم الرئيسى من المركبات النتروجينية يتجمع فى الجزء الثقيل المتبقى بعد سحب القطارات التى تتقطر حتى الدرجة ٥٠٠°م . وتتألف المركبات النتروجينية فى هذا الجزء أساسا من مشتقات الكربازول والبيرول ، أى من مركبات نتروجينية محايدة بينما تشمل القواعد النتروجينية حوالى ثلث

الجدول ١٠ — ٣

توزع المركبات النتروجينية فى أجزاء البترول المستخرج من حقول ويلمنجتون

الجزء	نسبة النتروجين ، ٪ (كتلة)	النسبة فى الجزء بالحساب الى كمية النتروجين الاجمالية ، ٪ (كتلة)			
		القواعد البيريدينية والكينولينية	الأميدات	البيرولات وغيرها	الكربازولات وغيرها
البترول الخام	٠٫٦٤	٣١	٥	٩	٥٥
٣٠٠ — ٣٥٠°م	٠٫٠٤	١٠٠	صفر	صفر	صفر
٣٥٠ — ٤٠٠°م	٠٫١٥	٥٣	٧	١٣	٢٧
٤٥٠ — ٥٠٠°م	٠٫٤٩	٣٣	٤	١٢	٥١
البقية أعلى من ٥٠٠°م	١٫٠٣	٣٤	٢	٨	٥٦

مجموع النتروجين الموجود فى هذا الجزء المتبقى . ويسرى هذا القول على الجزء الغازولى الثقيل أيضا ، فى حين أن الجزء ٣٠٠ — ٣٥٠°م لا يحتوى الا على القواعد النتروجينية .

اكتشف عدد من القواعد النتروجينية فى أنواع البترول المستخرج فى الاتحاد السوفييتى وتم فصلها جزئيا . وهكذا تبين أن القواعد النتروجينية فى جزء الديزل من بترول آرلانسك تتألف من مشتقات الكينولين بنسبة ٤٢ ٪ (ويحوى القسم الأعظم منها مركبات حلقية أليفاتية) وألكيلات الأنيلين الحاوية على بدلاء عند ذرة الكربون (٢ - و٣ - و٤ - ميثيل الأنيلين و٤ - اثيل الأنيلين و٢ ، ٣ - و٢ ، ٤ - و٢ ، ٥ - و٢ ، ٦ - و٣ ، ٤ - و٣ ، ٥ - ثنائى ميثيل الأنيلين) بنسبة ٣٤ ٪ وحلقى ألكيلات البيريدين بنسبة ١٣ ٪ وألكيلات البيريدين بنسبة ٣ ٪ . ولا تستغل هذه المنتجات بعد كمادة أولية كيميائية بالرغم من أن العديد منها يمكن أن يستخدم كمادة أولية فى صناعة العقاقير والأصبغة والمواد البوليمرية والخيوط الاصطناعية . ولكن اتساع عمليات معالجة البترول ، حتى ولو كان يحوى نسبة قليلة من القواعد النتروجينية ، يسمح بخلق قاعدة ضخمة من المواد الأولية اللازمة للحصول على هذه المنتجات الثمينة . وبالرغم من أنه لا تتوفر بعد طرائق مقبولة لتجزئة المركبات النتروجينية الى أجزاء ضيقة من مواد متقاربة فى تركيبها وخواصها الا أننا على يقين من أن مثل هذه الطرائق سيظهر فى المستقبل القريب ولن تقتصر على الاستعمالات المخبرية فقط وانما ستستخدم على نطاق صناعى أيضا . ويؤكد ذلك تقدماً كبيراً فى مجال تجزئة المخاليط العضوية المعقدة الأخرى .

تعتبر البورفيرينات نوعا هاما من المركبات النتروجينية الموجودة فى البترول . وبنيتها تشبه بنية المعقد البورفيرينى فى جزىء الكلوروفيل أو الهيم (haeme) مع فارق واحد وهو أن المعقدات البورفيرينية فى البترول تحتوى على الفاناديوم أو النيكل عوضا عن المغنسيوم (فى الكلوروفيل) أو الحديد (فى الهيم) . والمعقدات البورفيرينية فى البترول فعالة ضوئيا ويمكنها تسريع تفاعلات الأكسدة والاختزال (الارجاع) ولهذا ينتظر أن تلعب دورا فعالا فى تفاعلات

اختلال التناسب عند الهيدروجين أثناء تكوّن البترول . والواضح أن الدراسة المعمقة لهذه المركبات الطبيعية ستزيد من معلوماتنا عن منشأ البترول وربما ساعدت على اكتشاف نوع جديد من المواد الحفازة تتمتع بوظائف أكسدة واختزال عكوسة وقادرة على تسريع تفاعلات معينة كما يفعل الكلوروفيل فى النباتات .

وأخيرا توجد مشتقات أخرى للبيرول والايندول والكربازول أبسط من المشتقات المذكورة آنفا . وهى تدخل ، على ما يبدو ، فى تركيب البنى المتكاثفة المتعددة النواة . وتعتبر مركبات محايدة وخاملة كيميائيا وتتصف بمقاومة عالية للحرارة . وهكذا نرى أن حوالى ٩٠ ٪ من ذرات الكبريت ينفصل أثناء أكسدة الأسفلتينات بالأوزون فى حين أن ثلثى ذرات النتروجين يبقيان فى المادة المتبقية دون أكسدة .

تحتل أميدات الأحماض والمشتقات الأخرى للأحماض الأمينية مكانة هامة فى مجال دراسة قضية تكون ومنشأ البترول وهى تتعرض فى الفترة الأخيرة لدراسة معمقة . اذ تبين أن هذه المركبات تتصف بتركيب خاص يتميز عن تركيب الببتيدات الطبيعية . ولا شك أن الدراسة اللاحقة للبورفيرينات ومشتقات الأحماض الأمينية والبنى الايسوبرنويدية والقطاعات الأخرى من بقايا النباتات والحيوانات ستقدم لنا أفكارا جديدة حول عمليات تحول الكائنات الحية الى بترول ، وتحولات مركبات البترول اثناء تكونه ، وكذلك التنبوء بالتحولات التى تطرأ على هذه المركبات أثناء العمليات الحرارية والحفزية .

١٠ — ٥ . المواد الراتينجية الاسفلتينية

لا تنتمى المواد الراتينجية الأسفلتينية الى فصيلة معينة من فصائل المركبات العضوية ولكنها عبارة عن مزيج معقد من مركبات ذات جزيئات كبيرة وبنية هجينة يدخل فى تركيب جزيئاتها النتروجين والكبريت والأكسيجين وبعض الفلزات أيضا . وتتراوح نسبتها فى البترول ضمن مجال واسع يبدأ بأعشار فى المئة وينتهى بعدة عشرات فى المئة . وعلاوة على ذلك ، فقد

تصادف أنواع راتينجية ثقيلة من البترول تصل فيها نسبة المواد الراتينجية الأسفلتينية الى ١٠ ــ ٥٠ ٪ (كتلة) وأكثر أنواع البترول غنى بالمواد الراتينجية الاسفلتينية هى البترول الفتى ذو الأساس العطرى . أما الأنواع الأكثر قدما ، وهى البترول البارافينى ، فتحتوى عادة على كمية أقل منها .

لايوجد حد فاصل وواضح فى التركيب والخواص أثناء الانتقال من الأجزاء الزيتية الثقيلة المتعددة الحلقات الى المواد الراتينجية الاسفلتينية ولهذا يعتبر فصل وتجزئة هذه المواد الى مجموعات من المكونات أمرا شرطيا . ففى عام ١٩١٣ اقترحت تجزئة البقايا البترولية الثقيلة بطريقة الاذابة الانتقائية ولا تزال هذه الطريقة تستعمل حتى الآن بعد أن أجريت عليها تغييرات طفيفة .

واعتمادا على اختلاف ذوبانية مكونات المواد الراتينجية الاسفلتينية فى المذيبات المختلفة ، فقد اتفق على تقسيمها الى الاجزاء التالية : الكربويدات . وهى مواد لا تذوب فى ثنائى كبريتيد الكربون ، والكربينات ، وهى مواد تذوب فى ثنائى كبريتيد الكربون ولكنها لا تذوب فى البنزول (ورابع كلوريد الكربون) ، والأسفلتينات وهى مواد تذوب فى المذيبات السابقة ولكنها لا تذوب فى الهيدروكربونات المشبعة $C_5 - C_8$ ، والمالتينات وهى مواد تذوب فى الهيدروكربونات $C_5 - C_8$ المشبعة المنخفضة الغليان . ونشير هنا الى أن المالتينات مزيج من الراتينجات والزيوت يتجزأ بطريقة الكروماتوغرافيا الامتزازية على سيليكاجل من النوع ACK . وعندئذ يزاح الجزء البارافينى النفثينى بأحد الهيدروكربونات ($C_5 - C_8$) المشبعة ويزاح الجزء العطرى الأحادى الحلقة بمزيج من هذا الهيدروكربون مع البنزول (٩ : ١) والجزء العطرى الثنائى الحلقة بالمزيج نفسه (٨ : ٢) . أما الراتينجات ، فتزاح بالبنزول (الراتينجات البنزولية) وبمزيج من الكحول والبنزول بنسبة ١ : ١ (الراتينجات الكحولية البنزولية) . ويتطلب هذا التحليل التقيد تماما بالشروط المعتمدة من حيث كمية المذيبات وكتلة العينة المدروسة ودرجة حرارة الترسيب ومدة الترسيب وشروط الترشيح . ويتم أثناء التجزئة الكروماتوغرافية للمالتينات التقيد بعدد من الشروط الخاصة بكمية الوزنة وكمية الماز وفاعليته وحجم ومدة

مرورها خلال العمود . حتى أن التقيد التام بجميع هذه الشروط لن يؤدى الى الحصول على تجزئة دقيقة الى حد كاف نظرا لعدم وجود تباين حاد وواضح فى تركيب وخواص هذه المكونات . والواقع أنه يحصل نتيجة هذه التجزئة الى راتينجات وأسفلتينات على أجزاء تختلف اختلافا واضحا فيما بينها من حيث الكتلة الجزيئية الوسطية والتركيب العنصرى . وقد اتفق على أن الراتينجات تقع فى سلسلة المواد المكونة للبترول بين الزيوت والأسفلتينات وتتكرر فيها الى حد ما الوحدات البنيوية الخاصة بالبترول المعنى . هذا وتزداد درجة تكثف البنى الحلقية ودرجة العطرية أثناء الانتقال من الزيوت الى الراتينجات ومن الراتينجات الى الأسفلتينات .

والزيوت ، كسلع تجارية ، مدروسة جيدا . كما بدأت تظهر فى الفترة الأخيرة معلومات جمة حول الأسفلتينات ولكن تركيب الراتينجات وبناءها غير مدروسين جيدا . وهذا يعزى ، على ما يبدو ، الى صعوبة فصلها .

الراتينجات . تعرف الراتينجات ، كما ذكرنا آنفا ، بأنها مركبات تفصل من المالتينات بالكروماتوغرافيا الامتزازية . وهى مواد صلبة لا بلورية ونادرا ما تكون سوائل لزجة ذات لون بنى غامق أو أسمر . وكثافتها أعلى بقليل من الواحد . وتتراوح كتلتها الجزيئية من ٦٠٠ الى ١٠٠٠ .

تحتل الراتينجات من حيث الكتلة الجزيئية الوسطية العددية مكانا وسطا بين الزيوت والأسفلتينات . وهذا يعتبر أحد البراهين على ارتباط الراتينجات بمنشأ البترول . ولقد تبين من الدراسات التى أجريت مؤخرا فى هذا المجال ، وبخاصة تلك التى تستخدم الكروماتوغرافيا بالجل أن الكتل الجزيئية للأسفلتينات تتراوح من ٧٠٠ ــ ٩٠٠ الى ٤٠٠٠٠ كما تبلغ الكتل الجزيئية للزيوت ١٠٠٠ واكثر . وقد عرض العالم آلتجيلت النتائج التى حصل عليها بالكروماتوغرافيا الامتزازية على السيليكاجل للأجزاء التى تم فصلها من البقايا الثقيلة (القطران) للبترول المستخرج فى فنزويللا . اذ حصل هذا العالم على ثلاثة أجزاء من الراتينجات تم فصلها بواسطة البنتان وحلقى الهكسان ومزيج من البنزول والكحول الميثيلى (٩ : ١) . وتبين أن هذه الأجزاء

توافق تقريبا الجزء الألكانى والألكانى الحلقى ومزيج الأجزاء العطرية ذات المكون الزيتى مع الراتينجات البنزولية والراتينجات الكحولية البنزولية .

ويحتوى الجزء الأول المفصول بالبنتان (الجزء الألكانى والألكانى الحلقى) على النسب التالية : ٠,٦ ٪ (كتلة) مركبات كتلتها الجزيئية ٢٥٠٠ و٣,٦ ٪ مركبات كتلتها الجزيئية ٩٥٠ و ٠,٦ ٪ مركبات كتلتها الجزيئية ٥٥٠ (أجريت الحسابات هنا بالنسبة الى القطران) .

ويحتوى الجزء الثانى المفصول بحلقى الهكسان (مزيج من الزيوت العطرية والراتينجات البنزولية) على النسب التالية (الحساب بالنسبة الى القطران) : ٠,٤ ٪ (كتلة) مركبات كتلتها الجزيئية ٢٠٠٠ — ٢٥٠٠ و ١ ٪ مركبات كتلتها الجزيئية ٧٥٠ و ١,٤ ٪ مركبات كتلتها الجزيئية ٥٦٠ .

أما الجزء الثالث المفصول بمزيج من البنزول مع الكحول الميثيلى (الراتينجات الكحولية البنزولية) فقد احتوى (الحساب بالنسبة الى القطران) على النسب التالية : ٠,٦ ٪ (كتلة) مركبات كتلتها الجزيئية ٢٠٠٠ و ١,٦ ٪ مركبات كتلتها الجزيئية ٨٠٠ و ١,٤ ٪ مركبات كتلتها الجزيئية ٦٥٠ . وعلاوة على ذلك ، فقد وجدت فيه نسبة قدرها ١٣,٦ ٪ من الأجزاء الثلاثة كتلتها الجزيئية ٧٠٠ ونسبة أخرى قدرها ٠,٦ ٪ من هذه الأجزاء ذات الكتلة الجزيئية ١٥٠٠٠ .

تقع الكتلة الجزيئية الوسطية سواء فى الأجزاء الثلاثة جميعها أو فى الجزئين الأخيرين بين ٦٠٠ و ١٠٠٠ .

اذن ، فالكتلة الجزيئية لا يمكن اعتبارها مقياسا لاعطاء مواصفة كاملة عن الراتينجات ، بيد أن القيمة الوسطية تسمح الى حد ما بالحكم على العدد الغالب من جزيئات المركبات الراتينجات فى البترول .

يعتقد العديد من البحاثة أن الراتينجات مركبات لامتجانسة بحتة وأن وجود الهيدروكربونات فى جزيئاتها أمر ضعيف الاحتمال . ولكن من الصعب اثبات ذلك نظرا لأن تجزئة المركبات اللامتجانسة والهيدروكربونات بواسطة الكروماتوغرافيا الامتزازية مهمة صعبة جدا حتى أنها غير ممكنة فى بعض

الحالات بسبب تقارب الخواص الامتزازية عند الأرينات الثنائية الحلقة والمتعددة الحلقة والمركبات الكبريتية والنتروجينية .

وبالرغم من اختلاف طبيعة أنواع البترول المستخرجة من حقول مختلفة الا أن نسبة كل من الكربون والهيدروجين فى الراتينجات تتراوح ضمن مجال ضيق نسبيا (بالنسبة المئوية الكتلية) : C من ٧٩ الى ٨٧ و H من ٩ الى ١١ . وتبلغ النسبة الكتلية بين الكربون والهيدروجين H:C = ٧,٧ ÷ ٨,٩ . هذا تتشابه الراتينجات مع الأسفلتينات من حيث نسبة الكربون فيها. ولكن نسبة الهيدروجين فيها أكبر بمقدار ١ — ٢ ٪ (كتلة) .

ان نسبة الذرات اللامتجانسة ليست واحدة فى الراتينجات المختلفة المنشأ . اذ نرى ، مثلا ، أن نسبة الأكسيجين فيها تتراوح من ١ الى ٥ — ٧ ٪ (كتلة) وتتراوح نسبة الكبريت من عدة أعشار فى المئة الى ٧ — ١٠ ٪ (كتلة) ونسبة النتروجين من عدة أجزاء مئوية الى ٢ ٪ (كتلة) وأكثر . وغالبا ما تدخل فى تركيب المواد الراتينجية فى البترول الفلزات التالية : Fe و Ni و V و Cr و Mg و Co وغيرها . وتشكل المركبات المحايدة جزءا كبيرا من الراتينجات ، اما المنتجات الحمضية فتتمثل أساسا بأحماض أسفلتية المنشأ .

يتشكل الهيكل الكربونى فى جزيئات الراتينجات من جمل حلقية متكاثفة يمكن أن تحتوى على ٥ — ٦ حلقات من بينها ٢ — ٤ حلقات عطرية . ولقد تبين أن المعطيات الناتجة من دراسة أنواع البترول فى الاتحاد السوفييتى تتفق جيدا مع نتائج الدراسات التى أجريت على أنواع البترول فى البلدان الأخرى . ونشير فى هذا الصدد الى أن الجزىء «الوسطى» فى راتينجات البترول الفنزويللى يحوى حلقتين عطريتين وثلاث حلقات أليفاتية . وفيما يلى توزع الكربون فى هذا الجزىء : كربون الحلقات العطرية ٢٤,٤ وكربون الحلقات الأليفاتية ٢٥,٤ وكربون البدلاء الميثيلية فى الحلقات العطرية (الكربون البنزيلى) ٩,٨ وكربون البدلاء الألكيلية ٤٠ ٪ (كتلة) .

تدخل الكتلة الرئيسية من الذرات اللامتجانسة فى تركيب البنى الحلقية ويشكل قسم قليل منها جسورا بين القطاعات البنيوية فى الجزىء . وقد

تم التأكد من ذلك بالهدرجة الانتقائية للمواد الراتينجية فى أنواع مختلفة من البترول . وتكونت نتيجة هذه الهدرجة نواتج تشبه الراتينجات الأصلية من حيث الكتلة الجزيئية .

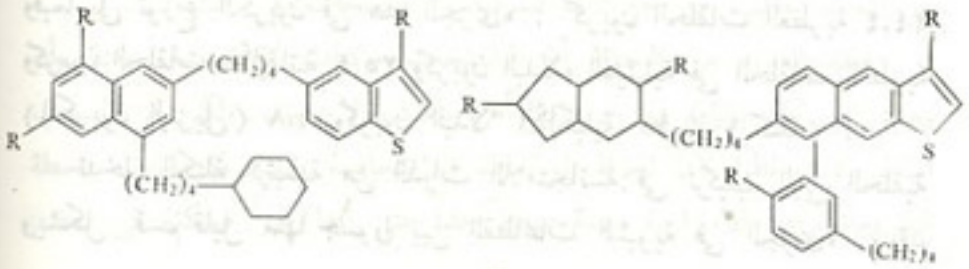
وكلما ازدادت الكتلة الجزيئية للراتينجات الكحولية البنزولية انخفضت فيها نسبة الكبريت والنتروجين وازدادت نسبة الأكسيجين .

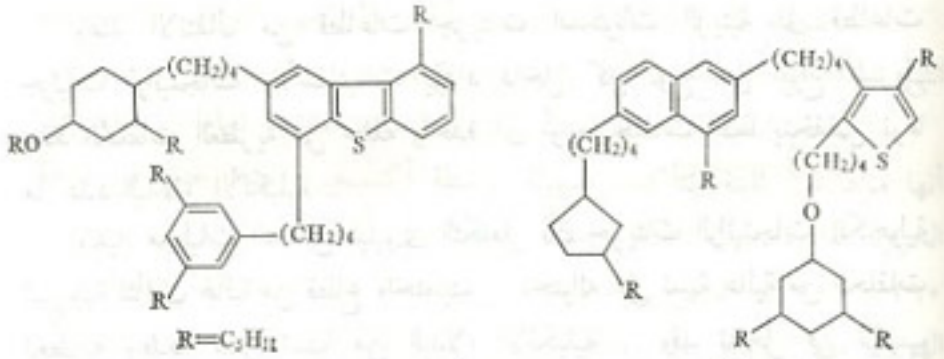
يعتقد معظم البحاثة أن الكبريت يدخل فى تركيب المواد الراتينجية فى البترول على شكل حلقات ثيوفينية ورباعى هيدروثيوفينية متكاثفة مع الحلقات الأليفاتية والعطرية . ويتمثل النتروجين أساسا بمشتقات البترول (بما فى ذلك المعقدات البورفيرينية) المتكاثفة مع قطاعات حلقية فى الجزيئات . هذا وتكون المعقدات البورفيرينية هى المسؤولة الى حد كبير عن وجود الفلزات فى الراتينجات .

ويفترض أن معظم جزيئات المواد الراتينجية فى البترول تحتوى على ذرتين لامتجانستين : الأكسيجين والكبريت أو الأكسيجين والنتروجين . أما وجود ثلاث ذرات لامتجانسة أو ذرة واحدة فأمر ضعيف الاحتمال .

لم يدرس تركيب جزيئات الراتينجات وبنيتها دراسة كافية حتى فترة قريبة . وحتى الآن لم تعط تجزئة الراتينجات بمذيبات مختلفة القطبية (كالبنزول والأسيتون والاثيرات المختلفة والكحولات والفينول) نتائج مرضية حول تركيبها . والمحتمل أن استخدام جملة من طرائق التحليل الكيميائى الفيزيائى والآلى يمكن أن يعطى معلومات أفضل وأشمل فى هذا المجال .

تجرى منذ مدة طويلة محاولات عدة لوضع نموذج لبنية الجزىء « الوسطى » للراتينجات . وهكذا عرض العالم سيرغيينكو الاحتمالات التالية لنماذج وسطية كانت معروفة عام ١٩٦٤ :





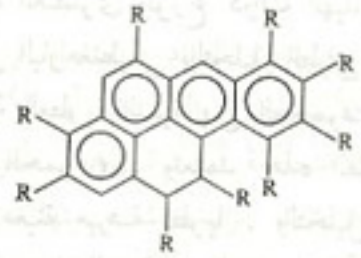
وفى الفترة الأخيرة وضعت طريقة أخرى تدعى طريقة التحليل البنيوى التكاملى وهى تسمح بحساب البارامترات البنيوية للجزىء المتوسط فى مركبات البترول ذات الجزيئات الكبيرة . وتستخدم فيها معطيات تجريبية حول الكتلة الجزيئية والتركيب العنصرى وتوزع ذرات الهيدروجين فى المجموعات البنيوية المختلفة (الرنين البارامغنطيسى والتحليل الطيفى) ونسبة ذرات الكربون فى المجموعات البنيوية العطرية والنسبة بين المجموعتين $CH_3 : CH_2$ (التحليل الطيفى بالأشعة تحت الحمراء) . وتعتمد هذه الطريقة ، بالاضافة الى ذلك ، على فرضيات معينة مبرهنة نظريا . والتحليل البنيوى التكاملى على أنواع عدة تختلف فيما بينها بالمعطيات التجريبية الأصلية والفرضيات . وقد ثبت استنادا الى معطيات هذا التحليل أن بناء جزيئات جميع مركبات البترول الكبيرة (الزيوت ، الراتينجات والأسفلتينات) يعتمد على مبدأ واحد .

فالجزىء هنا مبنى أساسا من نواة متكاثفة تتألف من عدة حلقات عطرية وألكانية حلقية (سداسية غالبا) وحلقات لامتجانسة تتضمن ذرات من الكبريت أو النتروجين . وتوجد على جوانب النواة بدلاء ألكيلية قصيرة (لا تتجاوز $C_3 - C_4$) . وتسمى مثل هذه الجملة عادة بالقطاع البنيوى للجزىء . وقد تتألف جزيئات مركبات البترول الكبيرة من قطاع واحد (الزيوت وقسم من الراتينجات) أو عدة قطاعات (الراتينجات والأسفلتينات) .

تدخل فى تركيب نواة القطاع من أربع الى ست حلقات (١ — ٤ حلقات منها عطرية) . وتتغير درجة تراص النواة وعدد البدلاء الألكيلية وطولها تبعا لطبيعة البترول .

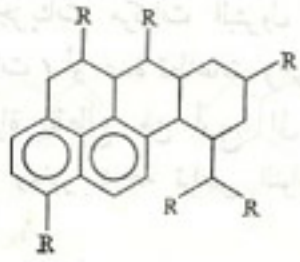
وعند الانتقال من قطاعات جزيئات المكونات الزيتية الى قطاعات جزيئات الراتينجات والأسفلتينات يزداد داخل كل نوع من أنواع البترول عدد الحلقات العطرية من حلقة واحدة الى أربع حلقات كما ينخفض نوعا ما عدد البدلاء الألكيلية .

وتفيد معطيات التحليل البنيوى التكاملى بأن جزيئات الراتينجات الكحولية البنزولية تتألف غالبا من قطاع واحد يتميز باحتوائه على نسبة عالية من الحلقات العطرية وعدد كبير نسبيا من البدلاء الألكيلية . وقد تدخل فى تركيب البدلاء الألكيلية مجموعات وظيفية أكسيجينية تؤمن قطبية عالية عند الراتينجات الكحولية البنزولية . ونورد فيما يلى الصيغة الاحصائية الوسطية البنيوية لجزىء الراتينجات الكحولية البنزولية فى قطران بترول روماشكينو :



وتمثل هذه الصيغة البنيوية الهيكل الكربونى للجزىء فقط مع توضع تلقائى للبدلاء الألكيلية ولا تشير الى وضع الذرات اللامتجانسة التى توجد ٢ — ٢ ، ٥ فى القطاع (أو الجزىء فى هذه الحالة) .

وجزيئات الراتينجات البنزولية أقل تعطرا وألكلة . فهى تحوى قطاعين تقريبا فى الجزىء . وفيما يلى صيغة جزىء الراتينجات البنزولية فى القطران السابق نفسه :



وهنا تتوضع البدلاء الألكيلية تلقائيا أيضا ولا تظهر الذرات اللامتجانسة التى توجد فى القطاع (١ و ٢ — ١ و ٣) .

والخواص الكيميائية لراتينجات البترول ليست محددة تماما . والمعروف أنها مواد غير ثابتة وتتأكسد بسهولة بواسطة أكسيجين الهواء حتى فى درجة الحرارة العادية حيث تتكتل عندئذ متحولة الى أسفلتينات . وبين الدرجتين ٢٦٠ — ٣٠٠°م يمكن أن تتحول الراتينجات الى أسفلتينات بمعزل عن الهواء . وهذا الوضع يجعل قضية تعيين النسبة الحقيقية للراتينجات فى البترول أمرا صعبا جدا . وقد يحدث غالبا أثناء التقطير الأولى أن ترتفع درجة الحرارة فى الغلاية عن ٣٠٠°م ويتحول عندئذ قسم من الراتينجات الى أسفلتينات أو نواتج وسطية تختلف فى تركيب وبنية جزيئاتها عن الراتينجات الأصلية .

تنسلفن الراتينجات بسهولة وتنتقل الى محلول حمض الكبريتيك . وتعتمد على هذه الخاصة طريقة تنقية الوقود والزيوت بواسطة حمض الكبريتيك وكذلك الطريقة التحليلية فى تعيين الراتينجات الاجمالية .

تشكل راتينجات البترول معقدات مع كلوريدات الفلزات وحمض الفوسفوريك وغيرها . كما أن قدرة المركبات الكبريتية والنتروجينية للراتينجات على التفاعل مع رباعى كلوريد التيتانوم هى أساس طريقة تعيينها تحليليا .

لا تطبق الراتينجات بعد فى الصناعة بشكل واسع . وهناك معلومات تشير الى امكانية استخدامها كمادة رابطة فى صناعة اللينوليوم (linoleum — مادة لتغطية أرضية المنازل) والصفائح الراتينجية الأسبستوسية وكمادة فعالة سطحيا لصناعة المعجون البتيومينى البارد . والمؤكد أن اضافة الراتينجات الى البتيومين (القار bitumen) تحسن خواصه اللدنة وقدرته على الالتصاق .

يعير العلماء فى مختلف أنحاء العالم فى السنوات الأخيرة اهتماما متزايدا لدراسة التركيب الكيميائى للراتينجات وخواصها أخذين بعين الاعتبار نسبتها الكبيرة فى البترول والرغبة فى تصنيع أنواع البترول الراتينجية الثقيلة . وتتجه الجهود حاليا وبصورة رئيسية نحو « القضاء » على الراتينجات أى تحويلها الى منتجات بترولية أخف عن طريق الهدرجة غالبا . ولا شك فى أن الدراسة المعمقة للراتينجات ستسمح بايجاد طرق أخرى لاستخدامها على نحو أفضل .

ذلك أن الراتينجات تحتوى على مواد مطهرة . واضافتها الى المواد الصامدة للماء (water proofing) تحمى هذه المواد من التلف وتأثير البكتيريا عليها . كما أن استخلاص المعقدات البورفيرينية من الراتينجات يقدم للصناعة نوعا جديدا من المواد الحفازة الفعالة جدا .

الأسفلتينات . تقوم عملية فصل الأسفلتينات من الجمل المعقدة المتعددة المكونات (كالبترول والقطران والبتيومين) على ذوبانيتها فقط . ونتيجة لذلك فان طبيعة المذيب وشروط التجزئة تؤثر تأثيرا ملموسا على مردود الأسفلتينات وتركيبها . وتشير معطيات بفايفير فى هذا الصدد الى أنه أثناء معالجة بتيومين بترول المكسيك بالبنتان يترسب ٣٣,٥ ٪ (كتلة) من الأسفلتينات على البتيومين و٣٢,٢ ٪ منها أثناء المعالجة بـ ٢ ، ٢ ، ٤ — ثلاثى ميثيل البنتان (الايسوأوكتان) و ٢٥,٧ ٪ عند المعالجة بالهبتان و ٢٣,٦ ٪ عند المعالجة بالنونان ولا يترسب شيئا أثناء المعالجة بحلقى الهكسان . ولهذا ينصح بفايفير عند ذكر الأسفلتينات أن يشار الى نوع المذيب المستخدم أثناء فصلها ، كأن يقال مثلا : الأسفلتينات البنتانية والأسفلتينات الهبتانية .. آلخ .

والأسفلتينات المستخلصة من البترول أو الأجزاء الثقيلة المتبقية منه عن طريق الترسيب بالألكنات العادية ($C_5 - C_8$) هى مواد صلبة لا بلورية تتحول بين الدرجتين ٢٠٠ و ٢٩٠° م الى حالة لزجة لدنة وتتفكك بين الدرجتين ٢٩٠ و ٣٠٠ م معطية مواد سائلة وغازية مع بقية كوكية صلبة .

والأسفلتينات أكثر مواد البترول ضخامة . فكتلتها الجزيئية الوسطية أكبر بكثير منها عند الراتينجات (٢٠٠٠ — ٤٠٠٠) . الا أن طريقة فصلها لا تتضمن تجزئتها حسب قيمة الكتلة الجزيئية .

والمواد التى لا تذوب فى الهيدروكربونات المذكورة أعلاه اما أن تكون مركبات ذات جزيئات ضخمة نسبيا وتتمتع بدرجة عطرية عالية أو مواد ذات جزيئات صغيرة نسبيا وتحوى مجموعات وظيفية قطبية . وتلاحظ مثل هذه الظاهرة أثناء تجزئة الأسفلتينات فى جهاز الكروماتوغرافيا بالجل وعند الاستخلاص بعدد كبير من مذيبات ذات قطبية مختلفة . وعلاوة على ذلك ، فان تعيين الكتلة الجزيئية الوسطية للأسفلتينات يتعقد كثيرا بسبب

ميل جزيئاتها نحو التجمع والتكتل . وقد يؤدى ذلك الى اختلاف قيمة الكتلة الجزيئية لنوع واحد من الأسفلتينات عند تعيينها بطرائق مختلفة .

ونورد أدناه قيم الكتلة الجزيئية للأسفلتينات التى تم تعيينها بطرق مختلفة :

طريقة قياس اللزوجة	٧٠٠ — ٤٠٠٠
الطريقة التجمدية	٦٠٠ — ٦٠٠٠
الطريقة الغليانية	٢٥٠٠ — ٥٠٠٠
طريقة الصفيحة الأحادية الجزىء	٨٠٠٠٠ — ١٤٠٠٠٠
طريقة الطرد المركزى الفائق السرعة	١٩٠٠٠ — ٤٦٠٠٠
طريقة الضغط الأوزموزى (الحلول)	٤٢٠٠٠ — ٨٠٠٠٠

ويعزى الاختلاف الكبير بين قيم الكتلة الجزيئية المعينة بالطرائق الثلاث الأولى والطرائق الثلاث الأخيرة ليس فقط الى ميل جزيئات الأسفلتينات الى التكتل والتجمع ، وانما الى وجود اختلاف مبدئى بين هذه الطرائق أيضا . فالطرائق الثلاث الأولى تقوم على قياس خواص المحاليل تبعا لعدد الجزيئات الذائبة فى وحدة حجم المذيب . أما الطرائق الأخرى ، فتعتمد على التأثير الذى يحدثه حجم الجزىء على تغير البارامتر المراد قياسه .

وبالرغم من تنوع البترول ، الا أن نسبة كل من الكربون والهيدروجين فى الأسفلتينات تتراوح ضمن مجال ضيق نسبيا : C ٨٠ — ٨٦ ٪ (كتلة) و H ٧,٣ — ٩,٤ ٪ (كتلة) . والنسبة بينهما ثابتة تقريبا وتساوى ٩ — ١١ . ولكن الاختلاف فى نسبة الذرات اللامتجانسة فيها أكبر من ذلك . اذ تشير معطيات العالم سيرغيينكو الى أن نسبة الأكسيجين فى الأسفلتينات يمكن أن تتراوح تبعا لطبيعة البترول من ١ الى ٩ ونسبة الكبريت من الصفر الى ٩ ونسبة النتروجين من الصفر الى ١,٥ — ٣ ٪ (كتلة) . ويتبين من طرائق التحليل الطيفى و الكيميائى أن الأكسيجين يدخل فى الأسفلتينات ضمن المجموعات الهيدروكسيلية والكربونيلية والكربوكسيلية والاسترية . ففى الأسفلتينات الطبيعية تغلب المجموعات الهيدروكسيلية والكربونيلية وتصل نسبتها الى ٨٠ ٪ (كتلة) بينما تسود المجموعات الاسترية [≈ ٦٠ ٪ (كتلة) أكسيجين] فى الأسفلتينات المحضرة من البيتومينات

المؤكسدة . ويعتقد بعض البحاثة أن الكبريت يدخل فى تركيب الجسور الكبريتيدية التى تربط بين قطاعات جزىء الأسفلتينات بينما يتمسك البعض الآخر ، بما فيهم سيرغيينكو ، برأى آخر يقول أن ذرات الكبريت توجد فى العناصر البنيوية الحلقية التى تحوى حلقة من الثيوفين أو رباعى هيدروالثيوفين . هذا وقد اكتشفت بالطرائق الطيفية مركبات حلقية تحتوى على مجموعة سلفوكسيدية .

وتوجد ذرات النتروجين فى البنى الحلقية التى تتضمن حلقات بيريدينة أو بيرولية علما أن الحلقات الأخيرة غالبا ما تصادف على شكل معقدات بورفيرينية للفاناديوم أو النيكل .

بقيت طريقة الكثافة (densimetric) التى اقترحها فان كريفلين لتعيين بناء الفحم تستخدم فترة طويلة لتعيين البناء الكيميائى للأسفلتينات أيضا . وتقوم هذه الطريقة على حسابات تجريبية تستخدم فيها معطيات عن التركيب العنصرى والكثافة . وهناك مخططات بيانية يمكن بواسطتها تعيين بارامترات بنيوية مثل درجة العطرية وعدد ذرات الكربون الداخلة فى الجمل الحلقية والسلاسل الألكيلية وعدد الحلقات فى الجزىء « الوسطى » وكذلك عدد الحلقات العطرية والأليفاتية . وطريقة الكثافة ، كأية طريقة تجريبية ، تقوم على عدد من الفرضيات ولهذا تكون نتائجها تقريبية فقط .

وبالنظر الى تطور طرائق التحليل الكيميائية الفيزيائية الآلية ، فقد بدأت دراسة البناء الكيميائى للأسفلتينات تتجه فى الآونة الأخيرة نحو استخدام مجموعة كاملة من طرائق التحليل مثل التحليل الطيفى بالأشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية والرنين المغنطيسى النووى والرنين البارامغنطيسى والتحليل البنيوى بأشعة اكس والتحليل بالمجهر الالكترونى والتحليل بطيف الكتلة وغيرها . وقد ساعد هذا المنطلق نحو دراسة بنية جزيئات الأسفلتينات على زيادة معلوماتنا عن بناء جزيئها الوسطى وتوضيح خواصها الكيميائية بشكل أدق .

وقد ثبت اعتمادا على التحليل البنيوى بأشعة اكس أن الاسفلتينات المستخلصة من البترول (القطران والبيتومين) ذات خواص بلورية ضعيفة .

كما بينت الدراسات الأكثر تفصيلا أن بنية الأسفلتينات تتميز بجمل متعددة الحلقات وثنائية البعد تشكل مستويات أو « طبقات ». وقد بلغ قطر هذه الطبقات حسب المعطيات الأولية ٠,٨٥ — ١,٥ نانومتر ثم تبين فيما بعد أنه يتراوح بين ٣ و ٥ نانومتر . ويبدو أن هذه الطبقات ذات شكل ممطوط يبلغ طولها حوالى ٥ نانومتر ويتراوح عرضها بين ١ و ١,٢ نانومتر (الشكل ١٠ — ١) .

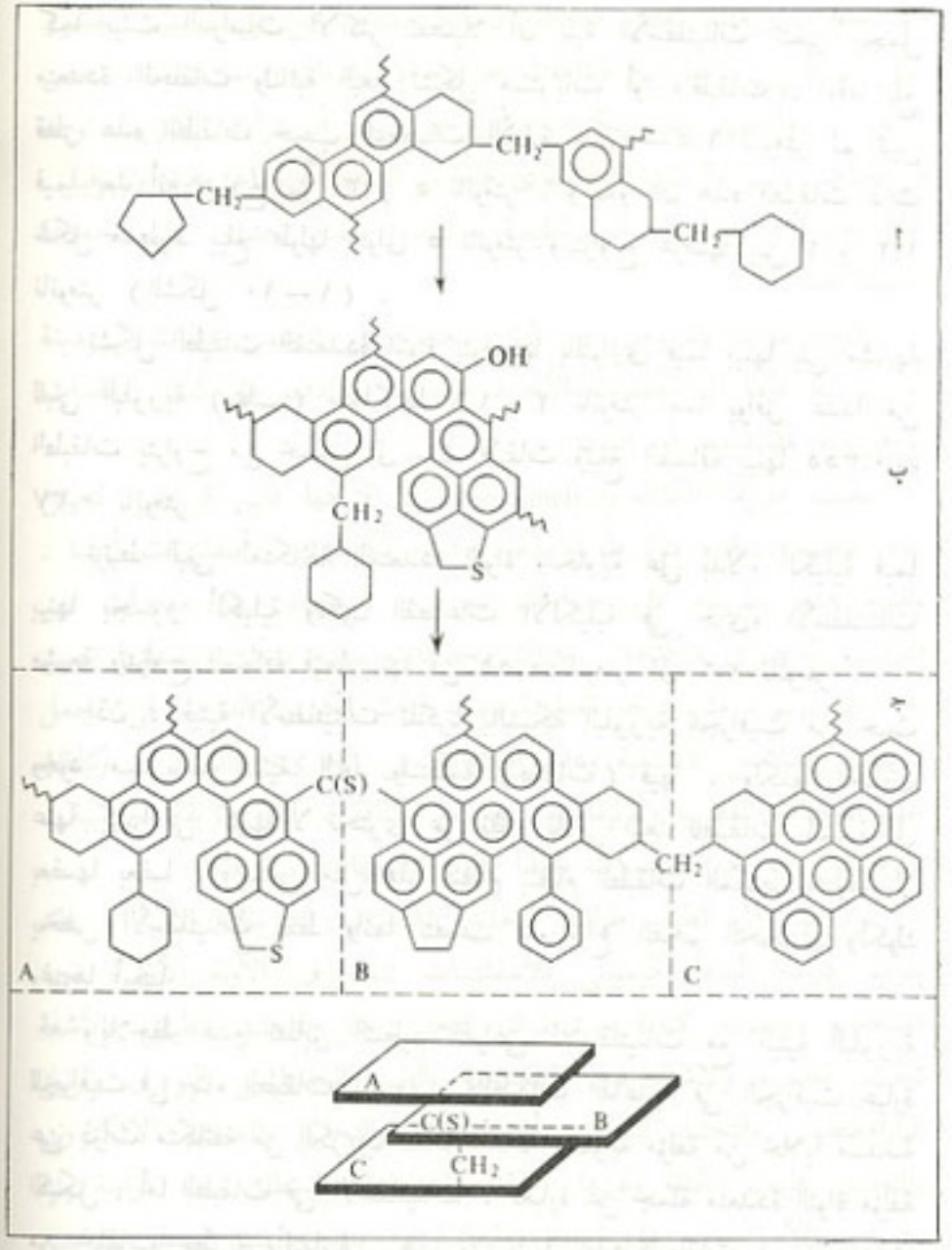
تشكل الطبقات المتعددة النواة بتوضعها بالتوازى فيما بينها بنى مشابهة للبنى البلورية (علب) سماكتها ١,٦ — ٢ نانومتر مما يوافق عددا من الطبقات يتراوح من خمس الى ست طبقات وتبلغ المسافة بينها ٠,٣٥٥ — ٠,٣٧ نانومتر .

ترتبط البنى المتكاثفة المتعددة النواة والحاوية على بدلاء ألكيلية فيما بينها بجسور ألكيلية وتكون القطاعات الألكيلية فى جزىء الأسفلتينات مشبعة وتتراوح المسافة فيما بينها من ٠,٥٥ نانومتر الى ٠,٦ نانومتر .

اذن ، فبنية الأسفلتينات تذكرنا بالشبكة البلورية للجرافيت من حيث وجود مستويات ثنائية البعد ومنتظمة (طبقات) فيها ، ولكنها تختلف عنها كثيرا فى كونها لا تحتوى على نظام ثلاثى البعد للطبقات بالنسبة الى بعضها بعضا . ويسمى مثل هذا النظام بنظام الطبقات المضطربة وهو لا يخص الأسفلتينات فقط وانما تتصف به أنواع الفحم الحجرى والكوك وغيرها أيضا .

ويلاحظ عدم تطابق التنظيم الفراغى للأسفلتينات مع البنية البلورية للجرافيت فى بناء الطبقات نفسها . فالطبقات القاعدية فى الجرافيت عبارة عن ذرات متكاثفة من الكربون تشكل شبكة مستوية مؤلفة من خلايا مسدسة الشكل . أما الطبقات فى الأسفلتينات ، فعبارة عن جملة متعددة النواة مؤلفة من حلقات عطرية وأليفاتية . هذا ولا يزيد عدد الحلقات فى القطاعات العطرية المتكاثفة عن ٥ — ٦ حلقات .

ولقد تمت دراسة مفصلة لبناء جزيئات الأسفلتينات باستخدام طرائق الطنين البارامغنطيسى والرنين النووى المغنطيسى والتحليل الطيفى بالأشعة



الشكل ١٠ – ١ . النماذج المحتملة لبناء جزيئات البوليمرات فى البترول وارتباطها المنشئى : ١ – هيدروكربونات ، ب – راتينجات ، ج – اسفلتينات ، د – نموذج التوضع داخل الجزيئات عند الاسفلتينات .

تحت الحمراء . وتبين منها ما يلى : تتصف مجموعة كاملة من الأسفلتينات المستخلصة من انواع مختلفة من البترول فى عدة بلدان أن حوالى نصف ذرات الهيدروجين تتواجد فيها فى المجموعات الميثيلينية والميثينية وأن ١٥ – ٢٢ ٪ منها تعود الى المجموعات الميثيلية و ٨ – ١٠ ٪ فقط تدخل فى تركيب البنى العطرية .

ويدل توزع الكربون على أن درجة عطرية الأسفلتينات ليست كبيرة . اذ تبلغ نسبته فى العناصر البنيوية العطرية ٣١,٢ – ٥٧,٥ ٪ وفى المجموعات الميثيلينية ٢٣ – ٢٤ ٪ ولا تتجاوز ١٠ ٪ فى المجموعات الميثيلية .

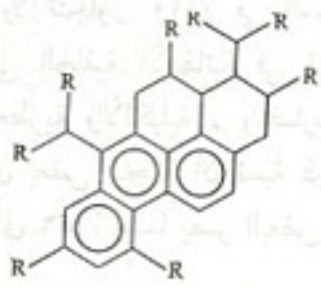
ان تعيين نسبة البنى الحلقية الأليفاتية فى الأسفلتينات أصعب بكثير من تعيين نسبة البنى العطرية والألكيلية . وتتضارب الآراء والمعطيات حول هذا الموضوع . اذ يرى بعض البحاثة أن نسبة ذرات الكربون فى الحلقات الأليفاتية تتراوح من ٦ الى ٥٦ ٪ بينما يصر البعض الآخر على أنها فى حدود ٢٠ – ٣٤ ٪ .

اذن ، فبنية جزىء الأسفلتينات عبارة عن جملة من نوى متكاثفة عطرية وأليفاتية تحتوى على بدلاء ألكيلية مختلفة .

استخدمت فى الآونة الأخيرة الكروماتوغرافيا بالجل لتجزئة الأسفلتينات الى أجزاء أضيق من حيث الكتلة الجزيئية ، كما جرت تجزئتها بواسطة المذيبات . وقد تبين نتيجة لذلك أن توزع الكربون والهيدروجين فى أنواع العناصر البنيوية متساو تقريبا فى مختلف الأجزاء . وهذا يعنى أن ازدياد الكتلة الجزيئية للأسفلتينات لا يرافقه ازدياد فى العطرية ودرجة تكاثف البنية بل ازدياد فى عدد القطاعات ذات البنية المتشابهة .

وبالرغم من تنوع البترول والبقايا البترولية الثقيلة الا أن الملاحظ هنا هو وجود رتابة معينة فى بنى الجزىء (الوسطى) عند الأسفلتينات . وقد جرت منذ فترة طويلة محاولات لتمثيل بنية فرضية لهذا الجزىء . اذ عرض سيرغيينكو بناء لجزيئات الأسفلتينات موضحا ارتباطها المنشأى مع جزيئات المركبات الكبيرة الأخرى فى البترول مثل الزيوت والراتينجات (الشكل ١٠ – ١) .

تشير المعطيات الحديثة التى تم الحصول عليها بالتحليل البنيوى التكاملى الى أن القطاعات فى جزيئات الأسفلتينات وغيرها من مركبات البترول الكبيرة تحتوى على بنى حلقية متكاثفة أكثر دقة وتتألف أساسا من خمس الى ست حلقات لا يتجاوز عدد الحلقات العطرية بينها ثلاث أو أربع حلقات . ونرى مثلا أن القطاع البنيوى فى أسفلتينات قطران البترول المستخرج من حقول روماشكينو هو جملة متكاثفة من خمس حلقات ثلاث منها عطرية واثنتان ألكانيتان ذات بدلاء ألكيلية :



يتألف الجزىء الاحصائى الوسطى فى أسفلتينات قطران بترول روماشكينو من قطاعات كهذه عددها أربعة أو خمسة قطاعات موجهة بالنسبة لبعضها بعضا كما هو مبين على الشكل ١٠ — ١ .

وتؤكد المعطيات المتجمعة حتى الوقت الحاضر من الترسيب المجزأ للأسفلتينات وتجزئتها بالكروماتوغرافيا بالجل على الجزيئية المتعددة (polymolecularity) لهذه المركبات . ولكن المعلومات المتوفرة تشير الى أن هذه الجزيئية المتعددة لا ترتبط أساسا بازدياد أبعاد القطاعات وانما تتعلق بازدياد عددها فى تركيب الجزيئات .

ولا بد من التنويه هنا بأن أبعاد الجزيئات الاحصائية الوسطية للأسفلتينات والتى تم حسابها بواسطة التحليل البنيوى التكاملى تتطابق بصورة مرضية مع الأبعاد التى حصل عليها بالتحليل البنيوى بأشعة اكس .

نشرت مؤخرا معلومات حول أبعاد جزيئات الأسفلتينات. وقد تم الحصول عليها بطريقة التشتت الزاوى لأشعة اكس والمجهر الالكترونى . وتفيد هذه المعلومات بأن القسم الأعظم من جزيئات الأسفلتينات (المعقدات الجزيئية)

ذو بعد يتراوح بين ٢ و ٣ نانومتر . أما التشكيلات الأضخم ، فلها أبعاد بحدود ١٠ نانومتر . وهى نادرة جدا (أقل بألف مرة) .

وبناء على معطيات المجهر الالكترونى ، فان القطر الوسطى لجسيمات (جزيئات) الأسفلتينات يقع ضمن مجال أكبر أو أصغر وذلك تبعا لطبيعة البترول (من ١ نانومتر الى ٣ نانومتر مع قيمة عظمى قدرها ٢ نانومتر عند بترول باكسترفيل وبترول حقول سانتياغو ومن ٢ نانومتر الى ٧ — ٨ نانومتر مع قيمة عظمى قدرها ٤ نانومتر فى قطران بترول بوسكان) .

لا يتسنى بعد بدقة كافية تعيين وضع الذرات اللامتجانسة فى القطاعات البنيوية بواسطة وسائل التحليل الحديثة . فطرائق التحليل الطيفية والوظيفية تعطى فقط العناصر البنيوية (حلقية أم عطرية) التى تدخل فيها هذه الذرات ولا تستطيع تعيين موقعها فى هذا الجزء أو ذاك من القطاع . كما أنه من غير الواضح حتى الآن فى أية مركبات توجد الفلزات .

يعود ميل الأسفلتينات الى التجمع حتى فى المحاليل المخففة الى المراكز القطبية التى تنشأ فى الجزىء على حساب الذرات اللامتجانسة والجمل الاقترانية (الكترونات القطاعات العطرية) . وتحافظ الأسفلتينات على خاصيتها هذه وهى موجودة فى البترول أيضا . فهى تشكل عندما يكون تركيزها كبيرا فى البقايا البترولية الثقيلة [٤ ٪ (كتلة) وما فوق] جملة غروية هى التى تحدد لزوجة المنتج البترولى .

والأسفلتينات نشيطة كيميائيا . فهى تدخل بسهولة فى تفاعلات الأكسدة والسلفنة والهلجنة والنترجة ولكنها تتهدرج بصعوبة نوعا ما . وتميل الأسفلتينات الى تشكيل معقدات مع كلوريدات الفلزات وحمض اورثو الفوسفوريك وهى تدخل فى تفاعلى المثيلة الكلورية والتكاثف مع الفورمالدهيد .

وقد لوحظ فى المراحل الأولية من دراسة الأسفلتينات أنها تتوقف عن الذوبان فى البنزول والكلوروفورم أثناء بقائها معرضة للضوء والهواء (نتيجة الأكسدة) وذلك لأنها تتحول الى حالة أكثر تراصا . اذ أنها تشكل الكربينات .

تتكون الأرينات والكيتونات والأحماض أثناء أكسدة الأسفلتينات بالمؤكسدات المختلفة (كحمض النتريك وبيكرومات البوتاسيوم وبرمنجنات

الجدول ١٠ — ٤

تركيب المواد الناتجة أثناء أكسدة المواد الراتينجية الأسفلتينية
فى وسط من الماء والصودا

المادة الأصلية	مردود الأحماض بالحساب الى المادة الخام ، ٪ (كتلة)			
	غير ذوابة فى الماء	ذوابة فى الماء	بنزولية كربونية	طيارة مع بخار الماء
اسفلت ناتج من نزع الاسفلت من القطران	١٫٤	٤٣	١٧٫٣	١٥٫٣
راتينج ثقيل من التفكك الحرارى	٣٫٣	٦٩٫٤	٤٣٫٣	٦٫٣
متبقى التكسير	٤٫٧	٥١٫٨	٣٢٫٨	١٢٫٨

البوتاسيوم وفوق أكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين والأوزون والهواء فى وسط قلوى) . ويرافق الأكسدة انخفاض فى عدد الحلقات العطرية والأليفاتية والسلاسل الألكيلية الطويلة وازدياد المجموعات الميثيلية بالرغم من أن درجة ابدال الجمل العطرية لن تتغير كثيرا . هذا وتبلغ نسبة تحول المادة الأصلية أثناء الأكسدة ٢١ — ٤٠ ٪ (كتلة) .

ويصعب اجراء العملية بدون مذيبات . ويمكن ، تبعا لطبيعة الأسفلتينات تغيير تركيب نواتج الأكسدة . وتعرض فى الجدول ١٠ — ٤ معطيات عن أكسدة المواد الراتينجية الأسفلتينية باكسيجين الهواء . وبغض النظر عن طريقة الأكسدة فان الأحماض هى الناتج الأساسى فى عملية الأكسدة . ويتبين من الجدول ١٠ — ٤ أنه كلما ازدادت نسبة المركبات العطرية فى المادة الخام (راتينج التفكك الحرارى ومتبقى التكسير) أمكن الحصول على مردود كبير من الأحماض البنزولية الكربوكسيلية .

تجرى أثناء أكسدة الأسفلتينات بحمض النتريك المركز عملية نترجة البنى العطرية . وتتألف نواتج هذا التفاعل من مركبات ذوابة فى القلويات نسبتها ٦٥ ٪ (كتلة) وأخرى ذوابة فى الماء نسبتها ٣٠ ٪ (كتلة) .

غالبا ما تجرى هلجنة الأسفلتينات بالكلور الحر أو المرتبط . ولا

تحدث برومة ويودة الأسفلتينات الا نادرا جدا . وتتم الهلجنة فى محلول من رابع كلوريد الكربون . وتجرى كلورة محلول الأسفلتينات فى درجة حرارة الغرفة علما أنه يمتص فى النصف ساعة الأولى حتى ٣٧ ٪ من الكلور . وتبقى النسبة H:C فى المادة الأصلية وكذلك النسبة (H+Cl):C فى الناتج النهائى ثابتة مما يدل على أن الكلور يحل محل الهيدروجين فى البدلاء الألكيلية أولا ثم يحل محله بعد مرور ٤ — ٨ ساعات فى القطاعات العطرية من الأسفلتينات .

تجرى عملية نزع كلوريد الهيدروجين أثناء ارتفاع درجة الحرارة ويرافقها تكتل جزئى للبنية كما تنخفض الذوبانية فى رابع كلوريد الكربون . والمواد الناتجة بهذه الطريقة يمكن أن تستخدم بعد الأمينة (amination) كمواد للتبادل الايونى ومثبطات لتأكل الفلزات كما تضاف الى أسفلت الطرق ولرفع درجة الالتصاق مع المواد المعدنية .

تجرى الكلورة بواسطة كلوريدات الألومنيوم والنحاس والحديد وغيرها فى رابع كلوريد الكربون أيضا وفى الدرجة ٧٩°م . وهنا يكون التفاعل السائد هو تفاعل ابدال الهيدروجين بالكلور فى النواة العطرية وكذلك تفاعل نزع الألكلة وكلوريد الهيدروجين مع التكتل وتشكيل معقدات غير ذوابة وبخاصة مع كلوريد الحديد ثلاثى التكافؤ . ومن المحتمل أيضا أن ينضم الكلور الى الحلقة العطرية عند الروابط الثنائية .

وتختلف البرومة عن الكلورة فى أنها تجرى كتفاعل ابدال فى جميع الظروف . وتكون فيها النسبتان H:C فى الأسفلتين الأصلى و (H+Br):C فى الناتج النهائى متساويتين . وعلى العكس من ذلك ، فانه ترافق اليودة دوما خسارة فى كمية الهيدروجين ، وهذا يعنى أن عملية نزع يوديد الهيدروجين تحدث معها .

تخضع سلفنة الأسفلتينات ، كالكلورة ، لدراسة واسعة منذ وقت طويل . ففى الاتحاد السوفييتى أجرى أنطونيشين أبحاثا شاملة ومفصلة فى هذا المجال . فقد حدد الشروط المثلى للعملية (كمية الأوليوم ذى التركيز ٢٠ ٪ اللازمة للعملية هى أربعة جرامات لكل جرام من المادة الخام ودرجة

الحرارة ١٠٠°م ومدة السلفنة ساعتان) بهدف الحصول على مواد ذات تبادل ايونى . وترافق تفاعلات السلفنة عمليات أكسدة هدامة للسلاسل الألكيلية الجانبية والقطاعات الأليفاتية الحلقية تتشكل بنتيجتها مجموعات كربوكسيلية وفنولية . ولكن كلما انخفض تركيز حمض الكبريتيك أصبح تفاعل الأكسدة هو التفاعل السائد . واضافة لذلك يحدث فى محلول رابع كلوريد الكربون نزع الهيدروجين من الحلقات الأليفاتية حيث تتحول الى حلقات عطرية وكذلك التكاثف المؤكسد للنواتج السلفونية .

تجرى هدرجة الأسفلتينات وهى نقية لهدف أساسى وهو توضيح بنيتها . وتستخدم لهذا الغرض مواد حفازة ناعمة نسبيا مثل نيكل رينيه أو مواد حفازة قاسية تحتوى على التيتانيوم والثوريوم والزركونيوم وغيرها وتستعمل فى الهدرجة الهدامة . ولكن البقايا المتكونة أثناء الهدرجة الهدامة لا تعطى معلومات كافية حول بناء الجزيئات الأصلية للأسفلتينات .

اقترحت العالمة بوكونوفا طريقة لادخال مجموعات كلورميثيلية فى جزيئات الأسفلتينات وتعطى هذه الطريقة ناتجا يحتوى على كلور فعال تصل نسبته الى ٣٠٪ (كتلة) . وينصح بأن تستخدم كلوريدات الفلزات (وأفضلها كلوريد الحديد الثلاثى التكافؤ) كمواد حفازة هنا .

وفى الشروط نفسها تقريبا ، ومع وجود المواد الحفازة نفسها ، تتفاعل الأسفلتينات الكلورميثيلية مع كلوريد الفوسفور الثلاثى التكافؤ مكونة نواتج مفسفرة تتحول بعد الحلمأة الى كاتيونيتات لحمض الفوسفوريك .

وعند تفاعل الأسفلتينات الكلورميثيلية مع الأمينات الأولية والثانوية والثالثية يمكن الحصول على أنيونيتات ذات قاعدية (basicity) ضعيفة وقوية.

تتصف الايونيتات الناتجة من الطرائق المذكورة أعلاه بمواصفات ديناميكية وحركية أعلى منها عند الايونيتات الصناعية المعروفة .

يمكن أن تستخدم الأسفلتينات الكلورميثيلية فى عملية الفلكنة غير الكبريتية لانواع الكاوتشوك غير المشبعة . وتتمتع المواد المفلكنة (vulcanizates) بمقاومة عالية للحرارة . وعلاوة على ذلك ، تستخدم نواتج الميثلة الكلورية للأسفلتينات كمواد رابطة فى صناعة مختلف مواد البناء .

يعطى تكاثف الأسفلتينات مع الفورمالدهيد فى وجود حمض الكبريتيك مواد (فورموليتات) ذات مسامات واسعة . وتسمح الفسفرة أو الأمينة اللاحقة للفورموليتات بالحصول على مواد تبادل ايونى ذات سطح خارجى كبير (حتى ٣٥ — ٤٠ م٢/جم) . وتتصف هذه المواد بمقاومة عالية للاشعاع مما يجعلها تستخدم لطمر النفايات المشعة .

تعطى الأسفلتينات أثناء معالجتها الحرارية ، وبفضل بنيتها الهجينة ، مردودا عاليا من كوك ذى مسامات دقيقة يستخدم كمادة مازة رائعة . وعلاوة على ذلك ، فان هذا النوع من المواد المازة يتمتع بحجم كبير لمساماته الصغيرة ومتانة ميكانيكية عالية . ولهذا يبدى خواص انتقائية نحو المواد ذات الأبعاد الحرجة عند جزيئاتها ٠,٢ — ٠,٦ نانومتر . وهى لا تختلف عن أنواع الفحم الصناعية من حيث قدرتها على التصفية والترويق .

ولا تقتصر استعمالات الأسفلتينات على تحضير نواتج التحول الكيميائى فحسب بل ويمكن أن تستخدم فى استخلاص الفلزات النادرة والثمينة من الأوساط المخففة وكمثبطات فى عملية البلمرة الشقية ومواد حفازة للهدرجة كما تضاف للحصول على أنواع من البيتومين صعبة الانصهار وكمواد لعزل أنابيب المياه حراريا ولأغراض كثيرة أخرى . وحتى وقت قريب كانت العقبة الوحيدة أمام استخدام الأسفلتينات بشكل واسع فى الصناعة هى عدم وجود طرائق صناعية لفصلها . وقد أعدت مؤخرا فى معهد لابحاث البترول فى باشكيريا طريقة لنزع الأسفلت من البقايا البترولية ، بواسطة البنزين ، تسمح بالحصول على مركز أسفلتى على نطاق صناعى .

وتجدر الاشارة الى أن استخدام الأسفلتينات المفصولة من البترول كمادة أولية كيميائية لم يبدأ بالتطور الا منذ فترة قريبة فى حين أن مخاليطها المركزة مع الزيوت والراتينجات ، مثل الأسفلت الطبيعى وبقايا عملية تقطير البترول فى الفراغ (القطران والقار) ، كانت تستخدم منذ أكثر من خمسة آلاف سنة .

فالأسفلت أول منتج بترولى استخدمه الانسان كمادة للبناء . اذ كان البابليون وقدماء الرومان يستعملونه كمادة رابطة ولحماية البنايات والأقنية من

نفوذ الماء اليها . وعلاوة على ذلك فقد كان قدماء المصريين يستعملون البيتومين لتحنيط الموتى .

وفى الوقت الحاضر يبلغ انتاج أنواع البيتومين (القار) فى البلدان المتطورة صناعيا ٣ — ٦٪ بالمقارنة مع انتاج المواد الكيميائية المحضرة من البترول . وتطبيقات البيتومين متنوعة جدا . فهو ، قبل كل شىء ، مادة رابطة تستعمل فى تعبيد الطرق ، وعازل جيد للماء تغطى به أساسات البنايات والمنشآت المائية . والبيتومين يحمى الهياكل والأعمدة الفلزية من التآكل ويستخدم لعزل الكابلات والمركمات والخلايا الكهربائية الجافة كما يدخل فى تركيب بعض أنواع المطاط والورنيش المقاوم للحرارة وغيرها . وقد تكوّن الأسفلت الطبيعى نتيجة تكتل وتراص البترول لدى اندفاعه الى سطح الأرض ويعتبر أفضل مادة لتعبيد الطرق . ولكن توضعاته قليلة فى العالم لذا فهو يحضر من عمليات تقطير البترول فى الفراغ (البيتومين المتبقى) أو أثناء أكسدة القطران (البيتومين المؤكسد) . ويشكل هذا النوع الأخير القسم الرئيسى من مجموع انتاج البيتومين .

ان نسبة الاسفلتينات قليلة فى معظم أنواع البترول . وتزداد هذه النسبة فى المتبقى الثقيل — القطران — أثناء عملية تقطير البترول فى الفراغ ، الا أنها ليست كافية لاعطاء القطران الصلابة اللازمة لتطبيقاته العملية . ولرفع تركيز الأسفلتينات واعطائها ، بالتالى ، الخواص البنيوية المطلوبة يعمد الى نفخ الهواء خلال القطران المسخن حتى الدرجة ٢٢٠ — ٢٧٠°م . والهدف من عملية الأكسدة هذه هو نزع الهيدروجين من الزيوت (وهى القسم ذو الوزن الجزيئى المنخفض) الموجودة فى القطران ثم تكتل وتراص النواتج الوسطية وتحولها الى أسفلتينات .

ومع ازدياد تركيز الأسفلتينات فى نواتج الأكسدة (البيتومينات) ترتفع درجات ليونتها وقساوتها وهشوشتها وتنخفض قدرتها على الامتطاط والتحول الى خيوط . وتبعا لهذه الخواص جميعها تقسم أنواع البيتومين الى بيتومينات للطرق (ناعمة) وللبناء (قاسية) وبيتومينات خاصة تتصف بمجموعات مختلفة من هذه الخواص .

والبيتومينات ، كمكوناتها (الزيوت والراتينجات والأسفلتينات) نشطة كيميائيا وتتفاعل مع الأكسيجين (الهواء) والكبريت والسلنيوم والتيلوريوم علما أن طبيعة التفاعل متماثلة عندها : اذ تنفصل الهيدريدات الموافقة (H_2O ، H_2S ، H_2Se ، H_2Te) وتتكون مواد متكتلة ومتراصة هى الأسفلتينات .

وثمة ظاهرة مماثلة تحدث أثناء تفاعل البيتومين مع الهالوجينات : اذ تنفصل الهاليدات الموافقة وتتكون نواتج ذات جزيئات ضخمة تشبه الأسفلتينات.

يتفاعل القطران مع حمض اورثو الفوسفوريك مكونا معقدات صلبة لا تذوب فى الحمض ولكنها تذوب جيدا فى البيتومين المؤكسد. ولن يتكون راسب عندما يضاف حمض أورثوالفوسفوريك أو أكسيد الفوسفور الخماسى التكافؤ الى البيتومين المؤكسد جزئيا (ذى درجة ليونة أعلى من ٥٠°م) وانما يلاحظ ارتفاع فى درجة ليونته تماما كما يحدث أثناء الأكسدة . وتجرى جميع العمليات المذكورة بين الدرجتين ٢٠٠ و ٢٧٠°م حيث يوجد البيتومين فى حالة سائل لزج قليلا . وفى المحاليل يمكن أن يجرى البعض من هذه العمليات ، الهلجنة مثلا ، فى درجة حرارة الغرفة .

يمكن أن يخضع القطران لهدرجة هدامة (التكسير المهدرج) تعطى منتجات صافية (وقود أو محروقات) ولكن هذه العملية تتعقد بسبب احتواء المادة الخام على نسبة عالية من الكبريت والفلزات التى تفسد بسرعة المواد الحفازة المستخدمة فى التكسير المهدرج .

ينتج مما ذكر أعلاه أن المركبات اللامتجانسة ذات الجزيئات الكبيرة الموجودة فى البترول والتى كانت تعتبر حتى وقت قريب عبئا ثقيلا ضارا أو ، فى أفضل الحالات ، نفايات لعمليات معالجة البترول يمكن أن يستفاد منها كمادة أولية ثمينة فى انتاج عدد من المواد الصناعية . والمهمة الملحة الآن هى استغلال هذه المادة الخام على نطاق صناعى واسع .

مكونات البترول المعدنية

يقصد بمكونات البترول المعدنية الأملاح المتكونة من الفلزات والأحماض وكذلك المعقدات الفلزية والمواد المعدنية ذات الطبيعة الغروية المشتتة .

وغالبا ما تسمى العناصر الداخلة فى تركيب هذه المواد بالعناصر الميكروئية . ونادرا ما تزيد نسبتها الأجمالية عن ٠,٠٢ — ٠,٠٣٪ (كتلة) .

وقد عثر فى البترول حتى الوقت الحاضر على أكثر من ٤٠ عنصرا مختلفا يمكن تقسيمها الى ثلاث مجموعات :

١) الفلزات ذات التكافؤ المتغير (V ، Ni ، Fe ، Mo ، Co ، W ، Cr ، Cu ، Mn ، Pb ، Ga ، Ag ، Ti) ، ٢) الفلزات القلوية والقلوية الأرضية (الترابية) (Na ، K ، Ba ، Ca ، Sr ، Mg) ، ٣) الهالوجينات وعناصر أخرى (Cl ، Br ، I ، Si ، Al ، Zn وغيرها) .

ان التركيز الصغير لهذه العناصر وكذلك عدم وجود طرائق لتركيزها يجعل من غير الممكن عمليا فرز وتصنيف المركبات الحاوية عليها وتستثنى من ذلك البورفيرينات فقط .

يتم غالبا تعيين تركيب العناصر الميكروئية وتركيزها بالتحليل الطيفى للرماد الناتج من حرق البترول أو بقاياه الثقيلة. والملاحظ فى الفترة الأخيرة أن عدد الطرائق المستخدمة لتعيين العناصر الميكروئية يتزايد نوعا ما بسبب ظهور أساليب مختلفة فى التحليل الطيفى والبولاروجرافيا والتحليل الضوئى .

يوجد الفاناديوم والنيكل فى البترول بكميات أكبر نوعا ما من كميات العناصر الأخرى ، وقد ثبت أن البترول الكبريتى يحوى كمية من الفاناديوم أكبر نسبيا من غيره بينما يتوافر النيكل فى أنواع البترول الفقيرة بالكبريت والغنية بالنتروجين .

يتضمن الجدول ١٠ — ٥ توزع الفلزات فى مختلف أجزاء البقايا الثقيلة من بترول روماشكينو وبافلينسك وغيورغيانسك .

يلاحظ ارتباط متبادل بين طبيعة البترول وكيفية توزع الفلزات فى قسمه الراتينجى الأسفلتينى . ففى بترولى روماشكينو وبافلينسك المتقاربين من حيث التركيب الكيميائى تغلب نسبة الفاناديوم والنيكل . وهما يتوزعان بالتساوى بين الأسفلتينات والراتينجات علما أن القسم الكبير من الفاناديوم فى هذين النوعين من البترول يتمركز فى المعقدات البورفيرينية بينما ينعدم النيكل فيها عمليا .

الجدول ١٠ — ٥

تركيب الفلزات وتوزعها فى مكونات البترول العالية الجزيئات حسب معطيات سرفينكو

مكونات البترول	كمية الفلز فى جرام واحد من المكون (مقدرة بالملليجرام)									
	V	Ni	Cu	Cr	Ti	Fe	Mn	Ca	Mg
بترول روماشكينو									
أسفلتينات	0, x	0, x	0,00 x	أثار	لم يعثر عليه	0, x	0,0 x	0, x	0,00 x
راتينج غير مجزأ	0,000 x	0, x	0,000 x	أثار	لم يعثر عليه	0,0 x	0,00 x	0, x	0,00 x
مازوت (٣٥٠°م)	0,000 x	0,0 x	0,000 x	0,000 x	0,000 x	0,00 x	0,000 x	0,00 x	0,000 x
هيدروكربونات غير مجزأة (٣٥٠°م)	0,000 x	0,00 x	0,000 x	0,000 x	0,000 x	0,00 x	0,000 x	0,00 x	0,000 x
هيدروكربونات عطرية أحادية الحلقة	لم يعثر عليه	0,00 x	0,000 x	أثار	لم يعثر عليه	0, x	0,0 x	0, x	0,00 x
هيدروكربونات ثنائية الحلقة	لم يعثر عليه	0,00 x	0,000 x	أثار	لم يعثر عليه	0, x	0,0 x	0, x	0,00 x
بترول بافلينسك									
أسفلتينات	0,0 x	0, x	0,0 x	أثار	لم يعثر عليه	0, x	0,0 x	0, x	0,00 x
راتينج غير مجزأ	0,0 x	0, x	0,0 x	أثار	لم يعثر عليه	0, x	0,0 x	0, x	0,00 x
مازوت (٣٥٠°م)	0,000 x	0,0 x	0,000 x	0,000 x	0,00 x	0,0 x	0,000 x	0,00 x	0,000 x
بترول غيورغيانسك									
راتينج غير مجزأ	0,0 x	0,0 x	0,0 x	أثار	أثار	0,0 x	0,0 x	0,00 x	0,0 x
راتينج ذراب فى البنزول	0,0 x	0,0 x	0,0 x	0,000 x	0,0 x	0,0 x	0,0 x	0 0,000 x	0,0 x
راتينج غير ذراب فى الفينول	0,00 x	0,0 x	0,0 x	0,00 x	0,00 x	0,00 x	0,00 x	0,00 x	0,0 x

حاشية : تمرز x الى الأرقام الأولى بعد الفاصلة والتى تدل على نسبة الفلز . وتقع قيم تراكيز الفلزات المحاطة بخطوط فى حدود الدقة التحليلية أى أن الفلزات المعنية لا توجد عمليا أو توجد منها فقط .

وتتضاءل نسبة العناصر التالية حسب ترتيبها : الكالسيوم ، المغنسيوم ، الحديد ، النحاس . ويتمركز الكالسيوم والمغنسيوم فى الراتينجات أساسا بينما يتمركز الحديد فى الأسفلتينات . أما النحاس ، فيتوزع بالتساوى فى الراتينجات والأسفلتينات . هذا ولم يتسن بطريقة التحليل الطيفى الكشف عن عناصر أخرى.

يلاحظ فى بترول غيورغيانسك توزع آخر للفاناديوم والنيكل فى الراتينجات والأسفلتينات . ويعتبر النيكل الفلز الغالب فى هذه الحالة فهو يدخل فى تركيب بورفيرينات النيكل بينما لم يعثر على بورفيرينات للفاناديوم .

ويعرض فى الجدول ١٠ — ٥ توزع الفلزات بين مختلف مكونات المركبات ذات الجزيئات الكبيرة فى بترول روماشكينو : الهيدروكربونات (الزيوت) والراتينجات والأسفلتينات . ويتمركز القسم الأعظم من الفلزات فى الراتينجات والأسفلتينات علما أن تراكيزها فى هذه المكونات تقدر بأجزاء من عشرة وحتى أجزاء من ألف من المليجرام فى الجرام الواحد منها . ولا تتعدى نسبة الفلزات فى الزيوت أجزاء من ألف من المليجرام فى الجرام الواحد وهى توجد هنا بوجه عام بكميات ضئيلة جدا . ويستثنى من ذلك الفاناديوم اذ تسنى فى أنواع أخرى من البترول العثور على معقداته البورفيرينية وحتى فى الأجزاء التى تغلى فى درجات أعلى من الدرجة ٣٠٠ م .

ونشير هنا الى أن كمية الفاناديوم والنيكل المكتشفة فى البترول لا تدخل بأكملها فى تركيب المعقدات البورفيرينية وانما يوجد فيها عادة من ٤ الى ٥٠٪ فقط .

ويعتقد أن هذه الفلزات يمكن أن تشكل مع مكونات البترول معقدات مختلفة على شكل بورفيرينات ومركبات غير بورفيرينية تتفكك بسهولة أو صعوبة فى مزيج من حمض الخليك الثلجى وحمض الهيدروبروميك . وعندما تدخل فى تركيب البورفيرينات حلقة أو حلقتين عطريتين اضافيتين فان المركب الناتج لن يتأثر بالاحماض عندئذ حسب رأى بيستوجيف .

ويرى بعض البحاثة أن الفاناديوم يستطيع تشكيل معقدات مع المركبات الكبريتية والمركبات العطرية المتكاثفة التى تدخل فى تركيب الجزء الراتينجى الأسفلتينى من البترول .

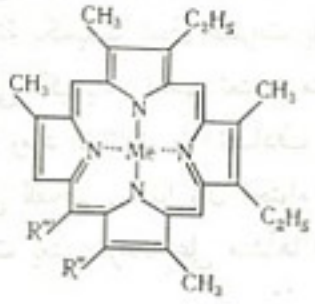
تعتبر البورفيرينات المركبات الوحيدة الحاوية على الفلزات والتى تستخلص حاليا من البترول . ولا تزال الطرائق الأولية فى فصل هذه المركبات تطبق حتى الآن وهى تقوم على نزع الفلز من المعقدات البورفيرينية الفلزية عن طريق معالجة البترول بأحماض قوية . وعندئذ تنفصل قواعد بورفيرينية حرة تنتقل الى الطور الحمضى .

وكمادة نازعة للفلز يمكن أن يستعمل اما حمض الخليك المشبع ببروميد الهيدروجين أو ميتان حمض السلفونيك أو حمض الفوسفوريك أو حمض الكبريتيك . ولكن لا يمكن فصل سوى ٢٠ — ٦٠٪ من البورفيرينات بهذه الطريقة وذلك لأن قسما كبيرا منها يتفكك أثناء العملية ، أضف الى ذلك أنه من غير الممكن تجزئة بورفيرينات الفاناديوم والنيكل .

بدأت تطبق فى الفترة الأخيرة عملية تركيز للمعقدات البورفيرينة بواسطة الاستخلاص الانتقائى . ويستعمل الكحول الاثيلى وأسيتوالنتريل والبيريدين وثنائى ميثيل الفورماميد كمستخلصات هنا . ثم يعالج المركز الناتج بطريقة الكروماتوغرافيا فى العمود أو فى الطبقات الرقيقة على أكسيد الألومنيوم أو السليكاجل .

والأجزاء الناتجة بهذه الطريقة ليست مركبات مستقلة ، وانما هى عبارة عن مزيج من البورفيرينات .

تقسم البورفيرينات بعد فصلها ودراستها الى أربعة أنواع وذلك تبعا لعدد وطبيعة البدلاء فى هيكل البورفيرين : اثيوبورفيرين وفيلوبورفيرين وديزوكسفيللو اريترواتيوبورفيرين ورودوبورفيرين . وتعرض فى الجدول ١٠ — ٦ بنية البدلاء الألكيلية التى تنسب بموجبها البورفيرينات الى الأنواع الأربعة السابقة . ونورد فيما يلى بنية نواة البورفيرين :



وأكثر البورفيرينات دراسة هى البورفيرينات غير المرتبطة (الحرة) . ولكن تم العثور فى أنواع البترول على بورفيرينات متجمعة أو مرتبطة كيميائيا مع بعضها البعض أو مع مواد أخرى فى البترول . وقد أجريت الكروماتوغرافيا بالجل على مزيج من بورفيرينات البترول وتبين أنها تحتوى على مركبات تتراوح كتلتها الجزيئية من ٢٠٠٠ الى ٢٠٠٠٠ وأكثر . والمرجح أن هذه المركبات هى نواتج بلمرة البورفيرينات أو معقداتها الفلزية مع الراتينجات والأسفلتينات الموجودة فى البترول . وثمة رأى أخر يقول بأن مزيج معقدات البورفيرينات مع الفاناديوم يحوى ديمرات (كتلتها الجزيئية حوالى ١٠٠٠) لا ترتبط فيما بينها عن طريق ذرة الفلز وانما عن طريق جسور هيدروكربونية . وهذا ما تم التأكد منه بالتحليل الطيفى بالأشعة تحت الحمراء .

تنخفض النسبة الاجمالية لبورفيرينات الفاناديوم وتزداد نسبة بورفيرينات الألكيل فيها كلما ازداد عمر البترول وعمق توضعاته .

ان دراسة العناصر الميكروئية فى البترول أمر هام لأخذ فكرة عن منشأه . وقد اتفق على اعتبار البورفيرينات مكونات ضامرة انتقلت الى البترول من الكائنات الحية والبنائية بعد تغير بسيط طرأ عليها . والمعروف أن معقدات ، كالمعقدات البورفيرينية ، تدخل فى تركيب جزيئات مواد بيولوجية مثل الكلوروفيل والهيم . والحقيقة أن معقدات هذه المركبات لا تحتوى على الفاناديوم والنيكل بل تحتوى على المغنسيوم والحديد . ولهذا يعتقد أن الفاناديوم والنيكل من منشأ ثانوى ولكنهما دخلا فى تركيب البترول فى مراحل تكونه الأولية أى مراحل الطين القاعى او انتقال المادة الأساسية الى البترول .

وقد أجريت عدة مرات مقارنة بين نسبة العناصر الميكروئية فى البترول وفى جسم الحيوانات وفى النباتات . والمعلوم أن الحيوانات والنباتات قادرة على استيعاب عناصر معينة بكميات تفوق عشرات بل ومئات المرات كمياتها فى الوسط المحيط . وفى كيمياء الفحم تعتمد منذ وقت بعيد النسبة بين عناصر معينة يتصف بها رماد النباتات ولا تصادف أبدا فى المعادن الطبيعية كبرهان على المنشأ النباتى للفحم . هذا وان احتواء البترول على عدة عناصر خاصة بالنباتات والحيوانات يعتبر برهانا على منشأها الوراثى أيضا .

ان معرفة العناصر الميكروئية وكميتها الموجودة فى البترول أمر هام أثناء معالجة البترول أيضا . فالعديد من الفلزات ، وبخاصة الفاناديوم والنيكل ، تعتبر ضارة بالمواد الحفازة . ولهذا لا بد من معرفة نسبة هذه العناصر فى البترول بغية اختيار المواد الحفازة أو اتخاذ التدابير المناسبة لحمايتها من الفساد . وعلاوة على ذلك ، فانه عند احتراق وقود المراجل الحاوى على كمية لا بأس بها من الفاناديوم يتكون أكسيد الفاناديوم (خماسى التكافؤ) الذى سبب تآكل الأجهزة ويعرضها للتلف .

الباب الحادى عشر

التحولات الحرارية لهيدروكربونات البترول

١١ – ١ . مبادئ نظرية التفاعلات الحرارية للهيدروكربونات فى الطور الغازى

ثرموديناميكا العملية

يمكن بواسطة قوانين الثرموديناميكا الكيميائية تعيين احتمال سير التفاعلات والنسبة العظمى للتحول وكذلك التركيز التوازنى للنواتج .

ويتعين الاحتمال الثرموديناميكى لسير التفاعل الكيميائى بقيمة تغير طاقة جيبس الحرة ΔG_T فى العملية .

فبمعرفة هذه القيمة ΔG_T يمكن حساب ثابت توازن التفاعل من المعادلة :

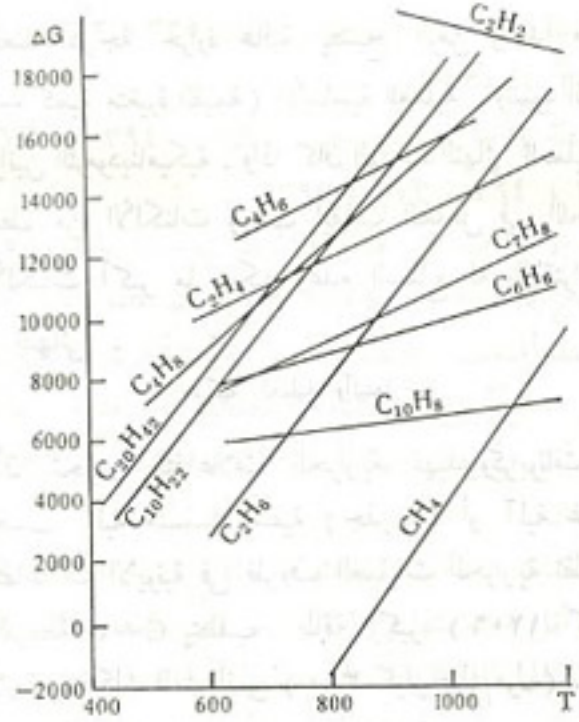
$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^0_T}{4{,}5757T} \qquad (11.1)$$

تعتبر قيمة ΔG_T واشارتها مقياسا تتحدد بموجبه امكانية تحقيق العملية أم لا . وهذا ما ينتج من المحاكمات التالية : فثابت توازن التفاعل يتعين بالعلاقة :

$$K_p = k_1/k_2$$

حيث k_1 – ثابت سرعة التفاعل المباشر و k_2 – ثابت سرعة التفاعل العكسى . ولكى يجرى التفاعل فى الاتجاه المباشر (من اليسار الى اليمين) يجب أن تكون سرعة التفاعل المباشر أكبر من سرعة التفاعل العكسى أى $k_1 > k_2$. وفى هذه الحالة يصبح K_p أكبر من الواحد و $\lg K_p > 0$.

وبناء على المعادلة (١١ – ١) ، فان $\lg K_p$ يكون أكبر من الصفر عندما تكون ΔG^0_T أصغر من الصفر فقط . اذن فالشرط اللازم لسير التفاعل فى الاتجاه المباشر هو أن تكون قيمة طاقة جيبس سالبة . كما أن سرعة التفاعل المباشر تزداد كلما ازدادت القيمة العددية السالبة لـ ΔG^0_T .



الشكل ١١ – ١ . علاقة الطاقة الحرة لتشكل الهيدروكربونات بدرجة الحرارة .

يبين الشكل ١١ – ١ تغير الطاقة الحرة لتشكل بعض الهيدروكربونات تبعا لدرجة الحرارة . وينتج منه أن الثبات الثرموديناميكى لجميع الهيدروكربونات ، باستثناء الأسيتيلين ، ينخفض بارتفاع درجة الحرارة . كما ينخفض فى السلسلة المتجانسة الواحدة كلما ازدادت الكتلة الجزيئية . فالألكنات والألكاديينات والأرينات أكثر ثباتا فى درجات الحرارة العالية من الألكانات العادية والحلقية . وينتج من هنا أن تحويل الألكانات الى ألكنات يتطلب فقط تسخينا بسيطا حتى درجة حرارة عالية . ولكن الألكنات تتأثر بالتفاعلات الثانوية كالبلمرة مثلا ، مهما كانت درجة الحرارة . وعلاوة على ذلك ، فان تفكك الهيدروكربونات الى عناصرها المكونة أمر محتمل ثرموديناميكيا حتى عند درجة حرارة منخفضة نسبيا . ونتيجة لذلك ينزاح التوازن الثرموديناميكى العام للجملة مع الزمن باتجاه التحولات العميقة (المؤدية الى تشكل الهيدروجين والميثان والراتينجات والكوك) .

اذن ، فعند درجة حرارة عالية يصبح الزمن واحدا من البارامترات (parameters — كمية متغيرة القيمة) الأساسية للعملية . وتسود القوانين الحركية عندئذ على القوانين الثرموديناميكية . واذا كان الهدف النهائى للعملية هو الحصول على مردود أعظم من الألكنات وجب ايقاف التفاعل فى اللحظة التى يبلغ فيها تركيز الألكنات أكبر ما يمكن وعدم السماح له بالاقتراب من التوازن الثرموديناميكى النهائى .

حركية العملية وآليتها

يمكن أن تجرى التفاعلات الحرارية للهيدروكربونات اما بطريقة جزيئية أو حسب آلية متسلسلة شقية (جذرية) أو آلية غير متسلسلة . ولا تحدث التفاعلات الايونية فى ظروف العمليات الحرارية نظرا لأن التفكك اللامتجانس للرابطة C — C يتطلب طاقة أكبر (١٢٠٦ كيلوجول/مول) من الطاقة اللازمة للتفكك المتجانس (٣٦٠ كيلوجول/مول) .

تعتمد حاليا الآلية المتسلسلة الشقية لعملية التكسير . ويعود الفضل الكبير فى ايجاد مبادئ الحركية الحديثة للتفاعلات الغازية المتجانسة الى النظرية العامة للتفاعلات المتسلسلة التى وضعها الأكاديمى السوفييتى سيميونوف .

والعملية المتسلسلة الشقية للتفكك الحرارى ، كأية عملية متسلسلة أخرى ، تألف من ثلاث مراحل ، هى : مبادرة السلسلة ونمو السلسلة وقطع السلسلة .

مبادرة السلسلة . تتفكك الهيدروكربونات الى شقوق (مبادرة السلسلة) فى الرابطة C — C غالباً . ولا تتفكك الرابطة C — H لأن تفككها يتطلب طاقة أكبر : تساوى طاقة الرابطة C — C ٣٦٠ كيلوجول / مول بينما تبلغ طاقة الرابطة C — H ٤١٢ كيلوجول / مول .

وفى الألكانات العادية ذات السلسلة الطويلة تنخفض طاقة قطع الروابط C — C و C — H نوعا ما كلما اقتربنا من منتصف السلسلة علما أن طاقة قطع الرابطة C — C تبقى دوما أقل من طاقة قطع الرابطة C — H :

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$$

طاقة الرابطة C — C بالكيلوجول / مول : ٣٣٥ ، ٣٢٢ ، ٣١٤ ، ٣١٠ ، ٣١٤ ، ٣٢٢ ، ٣٣٥ .

طاقة الرابطة C — H بالكيلوجول / مول : ٣٩٤ ، ٣٧٣ ، ٣٦٤ ، ٣٦٠ ، ٣٦٠ ، ٣٦٤ ، ٣٧٣ ، ٣٩٤ .

يتضاءل الاختلاف فى متانة الروابط C — C بارتفاع درجة الحرارة . ففى درجة حرارة عالية (٤٠٠ — ٥٠٠°م) يتم قطع السلسلة الهيدروكربونية فى الوسط وعند أضعف الروابط . وتتقطع روابط أخرى بارتفاع درجة الحرارة .

والروابط $C—\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}$ فى الألكانات الحلقية أقل متانة منها فى الألكانات العادية . فهى أقل فى حلقى الهكسان بـ ٨ كيلوجول/مول و بـ ٢٥ كيلوجول/مول فى حلقى البنتان .

وفى الألكنات ، تكون الروابط C — C و C — H عند ذرة الكربون ذات الرابطة الثنائية أقل متانة منها فى الألكانات وهى تضعف كثيرا فى الوضع — β (تشير الأرقام الى طاقة الرابطة بالكيلوجول/مول) :

$$R—CH_2—CH_2\overset{375}{\underset{330}{}}\overset{H}{\underset{H}{C}}\overset{}{\underset{259}{}}\overset{H}{\underset{H}{C}}\overset{321}{\underset{371}{}}CH=CH_2$$

وتساوى طاقة انفتاح الرابطة — π فى الألكن عند بقاء الرابطة — δ على حالها ٢٣٩ كيلوجول / مول :

$$CH_2=CH_2 \longrightarrow \dot{C}H_2\dot{C}H_2—239\ kJ/mole$$

وتصبح طاقة انفتاح الرابطة — π أقل بـ ٥٠ كيلوجول / مول عندما تكون الرابطة الثنائية اقترانية (conjugate) :

تكون الروابط C — H و C — C فى الأرينات أمتن منها فى الألكانات بينما تضعف الروابط المقترنة بالحلقة العطرية . ذلك أن الاقتران بالحلقة يضعف متانة الرابطة بقدر ما يضعفها الاقتران بالرابطة الثنائية .

تفاعلات الشقوق . تتمتع الشقوق ، باعتبارها جسيمات غير مشبعة

كيميائيا ، بقدرة تفاعلية عالية مما يجعلها تتفاعل بسرعة كبيرة جدا . ويمكن ترتيب الشقوق ، حسب فاعليتها كما يلى :

$$\dot{C}_2H_3 > \dot{C}H_3 = \dot{C}_3H_7 - \text{ثانوى} - \dot{C}_4H_9 > \dot{C}_6H_5 > \dot{C}_2H_5 > \text{ثالثى} -$$
$$\dot{C}_4H_9 > C_6H_5\dot{C}H_2 > CH_2 = CH\dot{C}H_2 > (C_6H_5)_2\dot{C}H -$$

ونورد أدناه أهم تفاعلات الشقوق :

١) تفكك الجزيئات الى شقين حرين (مبادرة السلسلة) :

$$C_2H_6 \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_3$$
$$C_2H_6 + C_2H_4 \longrightarrow 2\dot{C}_2H_5$$

٢) الابدال :

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + \dot{C}_2H_5$$

٣) تفكك الشقوق وتشكيل جزيئات غير مشبعة وشقوق جديدة حرة . ويحدث التفكك غالبا عند الرابطة — β بالنسبة الى ذرة الكربون ذات الالكترون العازب — unpaired (القاعدة — β) :

$$CH_3CH_2\dot{C}HCH_3 \longrightarrow CH_2 = CHCH_3 + \dot{C}H_3$$

٤) ضم الشقوق الى الرابطة المضاعفة (هذا التفاعل عكس التفاعل السابق) :

$$\dot{C}H_3 + C_2H_4 \longrightarrow \dot{C}_3H_7$$

٥) ايسومرية الشقوق الحرة . ويعتقد أن الايسومرية تمر بحالة انتقالية حلقية :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \rightleftharpoons \left[\begin{array}{l} H_2C \quad CH_2 \quad H \\ H_2C \quad\quad\quad CHCH_2CH_3 \\ \quad\quad CH_2 \end{array}\right] \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CHCH_3$$

والأسهل هنا هو تشكل الحلقات السداسية بينما يصعب تشكل الحلقات الخماسية والسباعية . أما الحلقات الثلاثية والرباعية فتكون مجهدة أو متوترة جدا لذا فان الايسومرية ١ ، ٢ و ١ ـ ، ٣ غير ممكنة عمليا .

قطع السلسلة . يحدث قطع السلسلة وفق التفاعلين التاليين :

٦) اعادة التجمع (recombination) :

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow C_2H_6$$

٧) تفاعل عدم التناسب :

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4$$

وكما أشرنا أعلاه ، فان طاقة تنشيط التفاعل الأول (أى مبادرة السلسلة) تتعين بطاقة الرابطة C — C فى الهيدروكربون . ويتطلب تفاعل الشقوق الميثيلية والاثيلية الثابتة نسبيا وكذلك ذرات الهيدروجين مع الجزيئات الأصلية (التفاعل الثانى) طاقة تنشيط قدرها ٢٥ — ٣٧ كيلوجول / مول . وتساوى طاقة تنشيط التفكك — β للشقوق الضخمة (C_3 وما فوق) (التفاعل الثالث) ١١٠ — ١٧٠ كيلوجول / مول . أما طاقة التنشيط لتفاعلى قطع السلسلة (اعادة التجمع وعدم التناسب) ، فتساوى الصفر . وهكذا تعادل طاقة تنشيط التفاعل المتسلسل الاجمالى فى حالة البيوتان ٢٤٥ كيلوجول/مول .

ونورد فيما يلى المثال التالى على آلية التفكك المتسلسل الشقى للايثان :

$$1)\ C_2H_6 \longrightarrow 2\dot{C}H_3$$
$$2)\ \dot{C}H_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + \dot{C}_2H_5$$
$$3)\ \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + \dot{H}$$
$$4)\ \dot{H} + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + \dot{C}_2H_5$$

حلقة السلسلة

$$5)\ 2\dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10} \text{ أو } (C_2H_6 + C_2H_4)$$
$$6)\ \dot{C}_2H_5 + \dot{H} \longrightarrow C_2H_6 \text{ أو } (C_2H_4 + H_2)$$

1) تفاعل مبادرة السلسلة ، 2) تفاعل نقل السلسلة ، 3 و 4) حلقة السلسلة أى مجموع التفاعلات العنصرية لنمو السلسلة والتى يؤدى تكرارها الى

حدوث العملية المتسلسلة ، ويُعرّف طول السلسلة هنا بأنه عدد الحلقات العائدة لكل شق يتكون أثناء المبادرة ، 5 و 6) تفاعلا قطع السلسلة (تتناسب سرعة تفاعلى قطع السلسلة مع مربع تركيز الشقوق) . ويحتمل هنا حدوث قطع خطى للسلسلة بسرعة تتناسب مع تركيز الشقوق . ويلاحظ القطع الخطى للسلسلة أثناء تشكل شقوق ضعيفة غير قادرة على متابعة نمو السلسلة .

يعبر رياضيا عن تفاعلات التفكك الحرارى بمعادلات من المرتبة (الدرجة) الأولى . ولكنه من غير الممكن بعد وضع تعبير رياضى واضح لمجمل التفاعلات الحرارية نظرا لأن عمليتى التكسير والتفكك الحرارى للهيدروكربونات جميعها ، وحتى البسيطة منها ، تتضمنان عددا كبيرا من الأفعال العنصرية ، أضف الى ذلك أن نواتج التفاعل تؤثر تأثيرا واضحا على حركية التفاعل المتسلسل فى عملية التكسير .

١١ ــ ٢ . التحولات الحرارية للهيدروكربونات فى الطور الغازى

تحولات الألكانات

يمكن ثرموديناميكيا حدوث التفاعلات التالية للألكانات :

	درجة الحرارة المطلقة
نزع الهيدروجين $C_{10} - C_2$	$\leqslant 1000$
التحول الى حلقة $C_6 \leftarrow$ حلقى $- C_6 + H_2$	$\leqslant 1100$
$C_{10} \leftarrow$ حلقى $- C_{10} + H_2$	$\leqslant 800$
التعطير $C_{10} - C_6$	$\leqslant 630$
التكسير $C_{10} - C_3$	$\leqslant 700-600$

وتعطى الآلية الشقية المتسلسلة للتفاعل تفسيرا جيدا للمعطيات التجريبية الخاصة بتركيب نواتج التفكك الحرارى للألكانات . فتكسير البيوتان مثلا يمكن أن يمثل بالمخطط التالى :

فى البداية تتكون شقوق حرة أولية من جراء قطع الرابطة فى أضعف مكان لها (مبادرة السلسلة) :

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \begin{cases} \longrightarrow 2CH_3\dot{C}H_2 \\ \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_3CH_2\dot{C}H_2 \end{cases}$$

وبعدها تستمر العملية فى اتجاهين محتملين . اذ تتفكك تلقائيا الشقوق الضخمة غير الثابتة نسبيا (C_3 وما فوق) حسب القاعدة ــ β مكونة شقوقا ميثيلية واثيلية أكثر ثباتا أو ذرات هيدروجين وألكنات موافقة :

$$CH_3CH_2\dot{C}H_2 \begin{cases} \longrightarrow \boxed{CH_3CH=CH_2} + \dot{H} \\ \longrightarrow \boxed{CH_2=CH_2} + \dot{C}H_3 \end{cases}$$

(وضعت النواتج النهائية ضمن اطار) .

وتتصف الشقوق الميثيلية والاثيلية وكذلك ذرات الهيدروجين بأنها نشطة جدا ولا تتأثر بالتفكك . لذا فهى تتفاعل مع الجزيئات الأصلية نازعة منها ذرة هيدروجين :

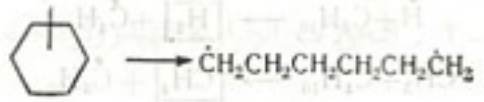
$$\dot{H} + C_4H_{10} \longrightarrow \boxed{H_2} + \dot{C}_4H_9$$
$$\dot{C}H_3 + C_4H_{10} \longrightarrow \boxed{CH_4} + \dot{C}_4H_9$$
$$CH_3\dot{C}H_2 + C_4H_{10} \longrightarrow \boxed{CH_3CH_3} + \dot{C}_4H_9$$

ونتيجة لذلك يتكون الهيدروجين والميثان والايثان بالاضافة الى شقوق بيوتيلينية ثانوية . أما تشكل الشقوق البيوتيلينية الأولية ، فأقل احتمالا هنا . وتكون متانة الرابطة C — H فى ذرة الكربون الأولية أعلى منها فى الذرة الثانوية . وفى الدرجة ٦٠٠°م يكون احتمال نزع ذرة هيدروجين أولية أو ثانوية أو ثالثية من جزىء المادة الأصلية بواسطة الشق كالنسبة التالية ١ : ٢ : ١٠ . وفى البيوتان ست ذرات هيدروجين أولية وأربع ذرات ثانوية . اذن فاحتمال تشكل شقوق بيوتيلينية أولية وثانوية كما يلى (٦×١) : (٤×٢) = ٣ : ٤ .

وبعد ذلك تتفكك الشقوق البيوتيلينية حسب القاعدة ــ β مكونة شقوقا صغيرة تتفاعل من جديد مع الجزيئات الأصلية . وهكذا تنمو العملية المتسلسلة الى أن يحدث فى نهاية الأمر قطع السلسلة نتيجة تفاعلى اعادة التجمع وعدم التناسب .

يحتمل هنا ، من الناحية الثرموديناميكية ، حدوث التفاعلات التالية : تفكك الألكانات الحلقية الى عناصر ، نزع الهيدروجين من حلقى البنتان وتحوله عندئذ الى حلقى البنتاديين : نزع الهيدروجين من الهكسانات الحلقية وتحولها من جراء ذلك الى أرينات . والواقع أنه تتكون أثناء التفكك الحرارى للألكانات الحلقية ألكنات دنيا (C_2-C_3) وميثان وايثان وبيوتيلين وهيدروجين وبنتاديينات حلقية وأرينات .

يتم التفكك الأولى للألكانات الحلقية عند أضعف رابطة من الروابط C — C حيث يتكون عندئذ شق ثنائى :



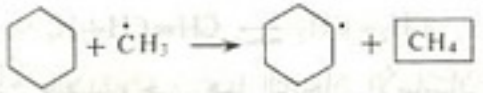
ثم يتفكك الشق الثنائى متحولا الى جزيئات ثابتة :

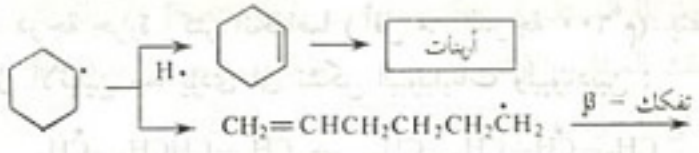
$$\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \begin{cases} \longrightarrow \boxed{CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_3} \\ \longrightarrow \boxed{C_2H_4} + \dot{C}H_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow \boxed{3C_2H_4} \\ \longrightarrow \boxed{C_2H_4} + \boxed{CH_2=CHCH_2CH_3} \\ \longrightarrow \boxed{2CH_2CH=CH_2} \end{cases}$$

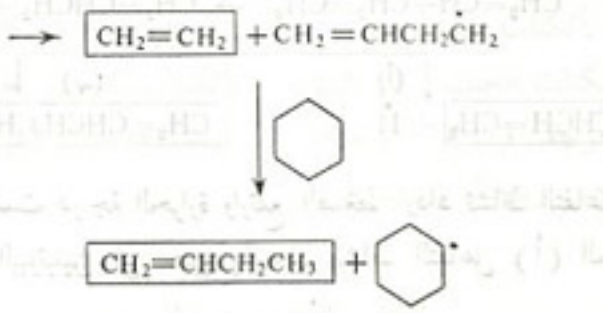
هذا ويتم التفاعل حسب الآلية غير المتسلسلة .

يجرى التفكك الأولى للرابطة C — H والمؤدى الى تشكل شقوق أحادية ببطء ، كما أن التفاعل المتسلسل لن يحدث عمليا نظرا لأن سرعة المبادرة صغيرة . بيد أن تفكك الشقوق الثنائية يؤدى الى تراكم الألكانات وتستمر العملية هنا حسب الآلية المتسلسلة منذ المراحل الأولى للتكسير :

$$CH_3CH_2CH=CH_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_2CH=CH_2$$







لا توجد الألكنات فى الأجزاء البترولية ولكنها تتكون أثناء التفكك الحرارى للألكانات العادية والحلقية كما تعين تحولاتها الحرارية تركيب النواتج النهائية للتفاعلات . ولهذا تحتل قوانين التحولات الحرارية للألكانات مكانة خاصة .

وفى شروط العمليات الحرارية بين الدرجتين ٤٥٠° و ٥٠٠° م تكون التفاعلات الممكنة ثرموديناميكيا هى تفاعلات تفكك الألكنات الى ألكنات دنيا وألكاديينات وألكانات وتشكل الأرينات كما يتكون الأسيتيلين عند درجة حرارة أعلى .

يجرى تفكك الألكنات أساسا حسب الآلية المتسلسلة .

ينفصل الهيدروجين من الاثلن فى درجة حرارة عالية وتحت ضغط منخفض :

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

$$CH_2=\dot{C}H \rightleftharpoons \boxed{CH=CH}+\dot{H}$$

$$\dot{H}+CH_2=CH_2 \rightleftharpoons CH_2=\dot{C}H+\boxed{H_2}$$

وتكون المعادلة الاجمالية للتفاعل كما يلى :

$$CH_2{=}CH_2 \rightleftharpoons CH{\equiv}CH + H_2$$

اذن فالاسيتيلين والهيدروجين هما الناتجان الأساسيان للتفاعل .

وفى درجة حرارة أكثر انخفاضا (أقل من الدرجة ٦٠٠°م) ينضم الشق الفينيلى الى الاثيلين مما يؤدى الى تشكل البيوتيلينات والبيوتاديين :

$$CH_2{=}\dot{C}H + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2{-}\dot{C}H_2$$

$$CH_2{=}CH_2 \quad (ب) \quad (أ)$$

$$CH_2{=}\dot{C}H + \boxed{CH_2{=}CHCH_2CH_3} \qquad \dot{H} + \boxed{CH_2{=}CHCH{=}CH_2}$$

وكلما انخفضت درجة الحرارة وارتفع الضغط ازداد نشاط التفاعل (ب) وازدادت كمية البيوتيلين فى حين يضعف نشاط التفاعل (أ) المؤدى الى تشكل البيوتاديين .

يتفكك البروبيلين عند درجة حرارة عالية وتحت ضغط منخفض مكونا الهيدروجين والميثان والاثيلين والآلين :

$$CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow \dot{H} + CH_2{=}C\dot{H}CH_2$$

$$CH_2{=}C\dot{H}CH_2 \longrightarrow \boxed{CH_2{=}C{=}CH_2} + \dot{H}$$

$$\dot{H} + CH_2{=}CHCH_3 \begin{cases} \longrightarrow \boxed{H_2} + CH_2{=}C\dot{H}CH_2 \\ \longrightarrow \dot{C}H_2CH_2CH_3 \longrightarrow \boxed{CH_2{=}CH_2} + \dot{C}H_3 \end{cases}$$

$$\dot{C}H_3 + CH_2{=}CHCH_3 \longrightarrow \boxed{CH_4} + CH_2{=}C\dot{H}CH_2$$

وفى درجة حرارة غير عالية نسبيا (٦٠٠° – ٧٠٠°م) وتحت الضغط الجوى العادى يصبح التفاعل الأساسى للشق الأليلى هو تفاعل الضم الى الجزىء الأصلى عند الرابطة الثنائية . وهنا تحدث ديمرة البروبيلين وتتكون الشقوق $\dot{C}_6H_{11}$:

$$CH_2{=}CH\dot{C}H_2 + CH_2{=}CHCH_3 \begin{cases} \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CH_2\dot{C}HCH_3 \\ \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CH(CH_3)\dot{C}H_2 \end{cases}$$

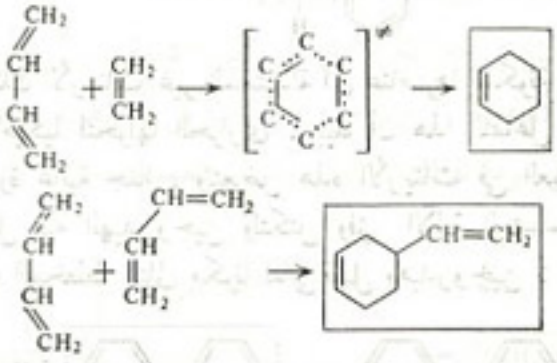
تعطى تفاعلات الشقوق $\dot{C}_6H_{11}$ مزيجا معقدا من النواتج أهمها البيوتاديين والبيوتيلين والبروبيلين والاثيلين والميثان والهيدروجين وبعض النواتج السائلة .

ويبدأ التفكك الحرارى لـ α – البيوتيلين وغيره من الألكنات – ١ ذات السلسلة الطويلة المستقيمة بتفكك أضعف رابطة متصلة بالرابطة الثنائية ويتكون نتيجة لذلك الميثان والايثان والبيوتاديين والكنات تحوى عددا أقل من ذرات الكربون فى الجزىء .

أما الألكنات العليا ، فتقترب بثباتها الحرارى من الألكانات العليا أيضا . والألكنات الحلقية أكثر ثباتا من الألكنات . ويبقى حلقى الهكسن ثابتا حتى الدرجة ٦٠٠°م . وبعدها (أى عند درجات أعلى) ينفصل منه الهيدروجين ويتحول الى بنزول .

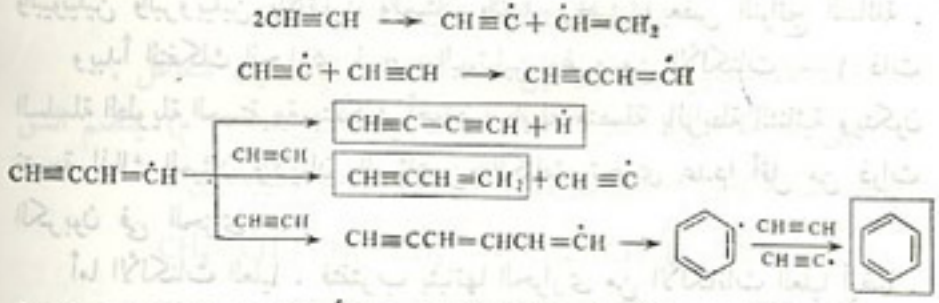
تحولات الألكاديينات والألكينات

الألكاديينات والألكينات أكثر ثباتا حراريا من الألكنات . وتتحول الألكاديينات بسرعة أكبر منها عند الفصائل الأخرى فى درجة حرارة غير عالية نسبيا (أقل من الدرجة ٤٠٠°م) وتحت ضغط قريب من الضغط الجوى . ويكون الاتجاه الأساسى للتفاعل هنا هو الاصطناع الديينى الذى يجرى وفق الآلية الجزيئية :



وفى درجة أعلى من الدرجة ٧٠٠°م يجرى الاصطناع الديينى بنسبة صغيرة ، ويسود عندئذ التفكك الشقى المتسلسل .

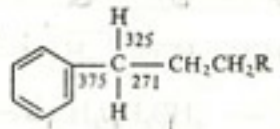
ونورد فيما يلى مخطط التفكك المتسلسل للأسيتيلين



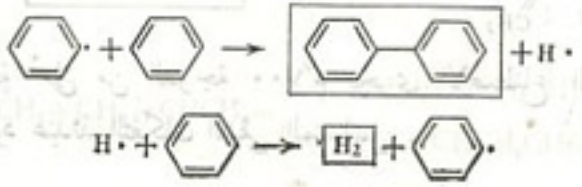
هذا وتتكون نتيجة التحول الشقى المتسلسل للأسيتيلين مركبات غير مشبعة وذات كتلة جزيئية أكبر بالاضافة الى الأرينات .

تحولات الأرينات

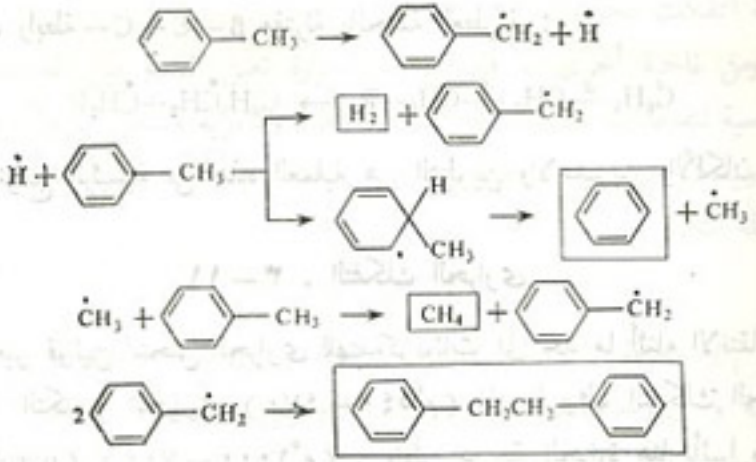
يختلف الثبات الحرارى للأرينات اختلافا شديدا تبعا لبنيتها . فالبنزول والنفتالينات غير المستبدلة ، وكذلك مشتقاتها الميثيلية أكثر ثباتا من الألكانات ، بينما تتفكك مشتقات الأرينات الألكيلية الحاوية على رابطة C — C مقترنة بالحلقة بسرعة أكبر من سرعة تفكك الألكانات . ويعزى هذا الأمر الى توزع الطاقة بين الروابط فى الجزىء (ترمز الأرقام الى طاقة الرابطة بالكيلوجول/مول) :



ويعتبر تفكك الأرينات غير المستبدلة الى عناصرها المكونة الاتجاه الأكثر احتمالا ثرموديناميكيا لتحولها الحرارى . بيد أن هذا التفاعل لا يحدث الا عند درجة حرارة عالية جدا . وتتعرض هذه الأرينات فى العمليات الحرارية لتكاثف ينفصل فيه الهيدروجين ولتكتل وفق الآلية المتسلسلة . فالبنزول يتكاثف حسب المخطط التالى مكونا ثنائى فنيل وهيدروجين :

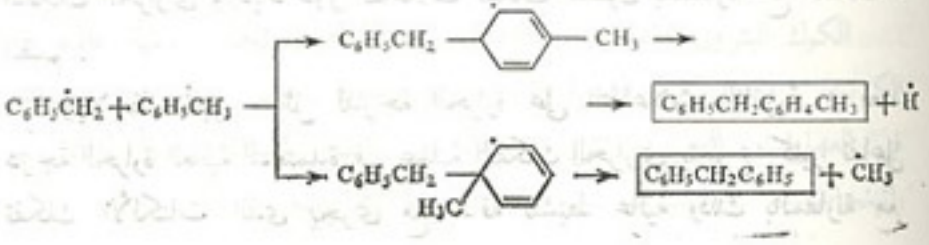


ويتعرض التولوين للتفكك أثناء تكسير غير عميق :



ونشير هنا الى أن الشق البنزيلى ($C_6H_5\dot{C}H_2$) ليس نشيطا وهو يدخل أساسا فى تفاعل اعادة التجمع ولن تنمو السلاسل عندئذ . وتساوى سرعة التفكك الحرارى للتولوين فى هذه الحالة سرعة قطع الرابطة $C_6H_5CH_2 - H$. ويمكن القول هنا بأن تحول التولوين يتضمن تفاعلين أساسيين هما التكاثف بنزع الهيدروجين والحصول على ثنائى البنزيل ثم تفاعل نزع الميثلة المؤدى الى تشكل الميثان والبنزول .

وكلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد تركيز الشقوق البنزيلية وذلك من جراء تفكك الرابطة الأليفاتية C — C فى ثنائى البنزيل . وتصبح عندئذ سرعة نمو السلسلة أكبر من سرعة تفكك التولوين وتستمر العملية حسب الآلية المتسلسلة :



وفى العمليات الحرارية تتفكك السلاسل الألكيلية فى مشتقات الأرينات ذات السلاسل الجانبية الطويلة . وهنا تتم مبادرة التفاعل عن طريق قطع أضعف رابطة — C — C — β مقترنة بالحلقة العطرية :

$$C_6H_5\overset{\alpha}{-}CH_2\overset{\beta}{-}CH_2-R \longrightarrow C_6H_5\dot{C}H_2+\dot{C}H_2R$$

والنواتج الرئيسية فى هذه العملية هى التولوين والاستيرين والألكان .

١١ — ٣ . التفكك الحرارى

تتعبر قوانين التحلل الحرارى للهيدوكربونات الى حد ما أثناء الانتقال من ظروف التكسير الحرارى (٤٧٠ — ٥٤٠°م) الى ظروف التفكك الحرارى (pyrolysis) (٧٠٠ — ١٠٠٠°م) . وتؤثر درجة الحرارة هنا تأثيرا واضحا على آلية العملية وتركيب النواتج أيضا .

تقسم التفاعلات الاجمالية التى تجرى أثناء عمليتى التفكك الحرارى والتكسير الى ثلاث مجموعات أساسية : ١) التفاعلات الأولية للتكسير ونزع الهيدروجين المؤدية الى تشكل الألكنات ، ٢) التفاعلات الثانوية لتحول الألكنات وهى البلمرة والتكاثف ، ٣) تفاعلات التفكك الجزيئى المباشر الذى يتكون بنتيجته بيروالكربون والهيدروجين والاسيتيلين جزئيا .

يزداد تركيز الشقوق فى درجات الحرارة المرتفعة للتفكك الحرارى وعندما تكون الجزيئات مشبعة طاقيا بدرجة كبيرة . وهذا يؤدى الى تقصير طول السلسلة وارتفاع دور التفكك اللامتسلسل بالمقارنة مع عملية التكسير الحرارى .

ان ارتفاع درجة الحرارة يعجل بنسبة أكبر التفاعلات التى تتصف بطاقات تنشيط أعلى مما يؤدى الى تغير النسبة بين التفاعلات المختلفة للشقوق أثناء التفكك الحرارى وازدياد دور تفاعلات تفكك الشقوق بالمقارنة مع تفاعلات الضم .

ويلاحظ تأثير مماثل لدرجة الحرارة على التفاعلات الثانوية : فعند درجة الحرارة العالية المعتمدة فى عملية التفكك الحرارى يتسرع كثيرا تفاعل تفكك الألكنات الذى يجرى مع طاقة تنشيط عالية وذلك بالمقارنة مع

تفاعلات تكاثف الألكنات الى تتصف بقيم أقل لطاقة التنشيط . ويؤدى كل ذلك الى أن المركبات ذات الجزيئات الصغيرة هى التى تتشكل أساسا فى عملية التفكك الحرارى .

ومن ناحية أخرى ، فان درجة الحرارة تعين النسبة بين المجموعات الأساسية لتفاعلات التفكك الحرارى (الأولية والثانوية وتشكل بيروالكربون) . هذا ويمكن ترتيب قيم طاقات تنشيط هذه الأنواع من التفاعلات حسب السلسلة التالية :

$$E_{III} > E_{I} > E_{II}$$

حيث E_I — طاقة تنشيط التفاعلات الأولية و E_{II} — طاقة تنشيط التفاعلات الثانوية و E_{III} — طاقة تنشيط التفكك الجزيئى . ولهذا فان سرعة تفاعلات المجموعتين I و III تزداد مع ارتفاع درجة أكثر من سرعة تفاعل المجموعة II . واذا كان الهدف الأساسى من العملية الحرارية هو الحصول على الألكنات وجب اجراء التفاعل فى درجة حرارة عالية كى تصبح سرعة التفاعلات الأولية لتفكك المادة الأولية أعلى من سرعة العمليات الثانوية لبلمرة وتكاثف الألكنات المتكونة . ولكن من غير المستحسن رفع درجة الحرارة الى درجة أعلى من الدرجة ٩٠٠°م لأن تفاعلات تفكك الجزيئات الى عناصرها المكونة تبدأ سيرها عندئذ بسرعة ملحوظة .

يجرى عادة التفكك الحرارى للألكانات $C_2 — C_4$ بين الدرجتين ٨٠٠ و ٩٠٠°م وتتراوح مدته من أجزاء من الثانية الى ثانية ونصف أو ثانيتين وذلك تبعا لنوع المادة الأولية ودرجة الحرارة أيضا .

١١ — ٤ . تشكل الكوك البترولى

الكوك البترولى مادة صلبة كثافتها ١,٤ — ١,٥ وتحوى نسبة عالية من الكربون . وتبلغ النسبة الذرية C:H فيه ١,١ — ٤ . وهو يتكون من الأرينات فى العمليات الحرارية التى تحدث فى الطور السائل : أرينات ← راتينجات ← أسفلتينات ← كوك ← غرافيت .

والألكانات العادية والحلقية وكذلك الألكنات قادرة هى الأخرى على تشكيل الكوك الا أن هذه العملية لا تتم مباشرة بل نتيجة التحولات العميقة والتعطير الذى تتعرض له هذه المواد .

ان تحول الأرينات الى كوك ومن ثم الى غرافيت هو عملية مقبولة ثرموديناميكيا لأنه يرافقها انخفاض فى سوية الطاقة الحرة . ففى السلسلة : بنزول ← نفثالين ← أنتراسين ← بيرين ← غرافيت ينخفض احتياطى الطاقة الحرة (بالكيلوجول) العائد لذرة كربون واحدة حسب الترتيب التالى : ٢٠,٦ ← ١٩,٨ ← ١٨,٨ ← ١٦,٨ ← صفر .

تجرى عملية تشكل الكوك حسب الآلية الشقية المتسلسلة . فالأسفلتينات التى تكونت من جراء تكثل الأرينات تدخل لاحقا فى تفاعلات التكاثف المتعدد :

$$A \longrightarrow \dot{A}_0 + \dot{R}$$
$$\dot{R} + A \longrightarrow \dot{A}_1 + RH$$
$$\dot{A}_1 + A \longrightarrow A_1\dot{A}$$
$$A_1\dot{A} \longrightarrow M + A_1\dot{A}_2$$
$$A_1\dot{A}_2 + A \longrightarrow A_1A_2\dot{A}$$

وهلمجرا ،

حيث A جزىء الأسفلتين ، و $\dot{R}$ و $\dot{A}_1$ و $A_1\dot{A}$ و $A_1\dot{A}_2$ و $A_1A_2\dot{A}$ شقوق السلسلة ، و M جزىء ذو كتلة جزيئية صغيرة ينطلق الى الطور الغازى .

والجزيئات الضخمة من النوع $A_1A_2A_3$ و $(A_1A_2A)_2$ وغيرها عبارة عن بوليمرات غير مطرزة تستخلص من الكوك بواسطة ثنائى كبريتيد الكربون وتسمى بالكربينات وتتراوح كتلتها الجزيئية الوسطية العددية من ١٠٠٠٠٠ الى ١٣٥٠٠٠ . وهذا يدل على أن طول السلسلة أثناء عملية التكاثف المتعدد للأسفلتينات لن يقل عن ١٢٠ — ١٥٠ حلقة .

والكربينات ، كالأسفلتينات ، تتفاعل مع الشقوق مكونة بوليمرا مطرزا ثلاثى الحدود يدعى الكربويد ولا يذوب فى جميع المذيبات المعروفة .

ولقد دلت دراسة حركية عملية تشكل الكوك على أن الكوك لا يتكون الا عندما تكون الأسفلتينات منفصلة فى طور مستقل خاص بها ، ولن يتكون أبدا عندما تكون مبعثرة جزيئيا بين النواتج البترولية .

١١ — ٥ . خصائص التفاعلات الحرارية فى الطور السائل

يبلغ عدد الجزيئات فى السنتمتر المكعب الواحد من غاز يقع تحت الضغط الجوى العادى حوالى $^{19}10$ جزىء كما يحوى الحجم نفسه من سائل ما $^{21}10$ جزىء تقريبا . ويكون تركيز الجزيئات فى سائل ما كتركيزها فى غاز يقع تحت ضغط قدره ١٠ ميجاباسكال . ولهذا فان اجراء التفاعلات فى الطور السائل لا يختلف ، من وجهة نظر النسبة بين سرعات التفاعلات الأحادية والثنائية الجزىء ، عن اجرائها فى الطور الغازى وتحت ضغط مرتفع . وتكون النتيجة أن التفاعلات الحرارية للهيدروكربونات والمنتجات لبترولية تعطى عند درجات حرارة متساوية مردودا كبيرا من نواتج التكاثف ونسبة أقل من نواتج التفكك . والواضح أن التذاوب (solvation) و « الفعل الحاجب » يؤثران تأثيرا معينا على النتيجة الاجمالية لتحول الهيدروكربونات فى الطور السائل . فما أن يتفكك جزىء الهيدروكربون الى شقوق فى الطور الغازى حتى تتناثر وتتفرق هذه الشقوق فورا . ولكن الأمر يختلف فى الطور السائل حيث تكون الشقوق محاطة « بقفص » من الجزيئات المجاورة . فلسحب هذه الشقوق من « القفص » الى مسافة تصبح عندها جسيمات مستقلة حركيا لا بد من التغلب على حائل تنشيطى اضافى يساوى طاقة تنشيط خروج الشق من القفص . وقد يغير « الفعل الحاجب » طاقة تنشيط التفاعل الاجمالى فى الطور السائل بالنسبة الى التفاعل فى الطور الغازى . أما التذاوب ، فيؤثر تأثيرا واضحا على سرعة التفاعل بين الجسيمات القطبية ، بينما يكون تأثيره ضعيفا عادة على حركية التفاعلات المتجانسة فى الطور السائل . هذا وتتغير سرعة التفاعلات الحرارية للهيدروكربونات من جراء التذاوب مرة ونصف أو مرتين على الأكثر .

١١ — ٦ . العمليات الصناعية للمعالجة الحرارية للبترول والأجزاء البترولية

ان العمليات الأساسية فى المعالجة الحرارية للبترول هى التكسير الحرارى والتفكك الحرارى والتكويك (coking) .

وقد تختلف الحالة التجمعية للمادة الخام تبعا لشروط اجراء العملية الحرارية : فالتفكك الحرارى يجرى فى الطور الغازى ويتم تكويك البقايا البترولية فى طور سائل فى حين يمكن أن يجتمع الطوران الغازى والسائل أثناء التكسير الحرارى للمادة الخام الثقيلة .

التكسير الحرارى

يجرى التكسير الحرارى للبقايا الثقيلة من معالجة البترول بهدف الحصول على بنزين السيارات (لا تطبق هذه العملية فى الوقت الحاضر) وزيت الغاز العالى التعطير (وهو مادة أولية فى صناعة السناج) ومتبقيات التكسير ، التى تستعمل فى صناعة الكوك ، والمازوت الضعيف اللزوجة المخصص لعمليات الاحتراق .

تجرى العملية بين الدرجتين ٤٧٠ و ٥٤٠°م وتحت ضغط قدره ٢ — ٧ ميجاباسكال . وتستخدم الأجزاء البترولية الخفيفة نسبيا (٢٠٠ — ٣٥٠°م) كمادة أولية للحصول على بنزين السيارات كما تستخدم البقايا البترولية كالقطران وغيره كمادة أولية فى صناعة الكوك والسناج ووقود المراجل الضعيف اللزوجة .

ان النواتج الأساسية فى التكسير الحرارى هى الغاز الهيدروكربونى وبنزين التكسير والجزء الكيروسينى الغازولى وزيت الغاز الحرارى وبقايا التكسير . هذا ويستعمل غاز التكسير الحرارى الحاوى على كمية كبيرة من الهيدروكربونات غير المشبعة (انظر الجدول ٩ — ١) كمادة أولية فى صناعة البتروكيميائيات .

ونورد أدناه مردود (بالنسب المئوية) النواتج فى عملية التكسير الحرارى * وذلك أثناء تكون مردود أعظم من بقايا التكسير (I) وزيت الغاز الحرارى (II) :

* المادة الأولية مزيج من القطران وزيت الغاز الحفزى .

	I	II
غاز هيدروكربونى	٢,٥	٩
القطفة الأولى من التثبيت	٣,٤	٣
بنزين التكسير	١٤,٢	٢٥
الجزء الكيروسينى الغازولى	٣,٩	—
زيت الغاز الحرارى	—	٢٢
بقايا التكسير	٧٤,٤	٣٩
مواد ضائعة	١,٦	٢

يتصف البنزين بثبات كيميائى ضعيف وعدد أوكتانى غير مرتفع (٦٦ — ٦٨ حسب الطريقة الخاصة بالمحركات) . ولا بد من اجراء تثبيت اضافى على بنزين التكسير لجعله صالحا كمكون فى بنزين السيارات .

يعتبر الجزء الكيروسينى الغازولى (٢٠٠ — ٣٥٠°م) مكونا هاما فى المازوت وهو يستخدم بعد تنقيته الهيدرولية كمكون فى وقود الديزل أيضا .

ويستعمل زيت الغاز الحرارى كمادة أولية فى صناعة الكربون التجارى . وتستعمل بقايا التكسير (الجزء الأعلى من الدرجة ٣٥٠°م) كوقود للمراجل . وهى تتصف بحرارة احتراق أعلى منها عند المازوت المقطر مباشرة بينما تكون درجة تجمدها ولزوجتها أقل منها عنده .

التفكك الحرارى

ان الهدف الأساسى من التفكك الحرارى للمادة الأولية الهيدروكربونية هو الحصول على الألكنات الدنيا . وتجرى هذه العملية بين الدرجتين ٧٠٠ و ١٠٠٠°م وتحت ضغط قريب من الضغط الجوى العادى

يعتبر الايثان المادة الأولية المثلى لصناعة الاثيلين ، اذ يبلغ مردوده فى هذه الحالة ٨٠٪ (كتلة) . ويعطى التفكك الحرارى للبروبان والبيوتان مردودا جيدا من الاثيلين (٤٧٪ و ٤٥٪ بالترتيب) . ويتكون البروبيلين غالبا أثناء التفكك الحرارى للألكانات كما يتكون الألين وميتيل الأسيتيلين أيضا ولكن عند درجة حرارة عالية . هذا ولا يعطى التفكك الحرارى للألكانات الحلقية والأرينات مردودا عاليا من الألكنات الدنيا .

وفى الصناعة ، لا يقوم انتاج الاثيلين على المركبات الحرة المستقلة

بل تستعمل الأجزاء البترولية لهذا الغرض . ويؤمن التفكك الحرارى لأنواع البنزين الخفيفة ذات الأساس البارافينى أعلى مردود من الاثيلين وذلك عند استعمال مادة أولية سائلة . وهنا تتكون نواتج ثانوية مثل الألكنات العالية الجزيئات والألكنات الحلقية والألكاديينات وكذلك الأرينات ومكونات أخرى أيضا .

وبالنظر الى الارتفاع المستمر فى أسعار أنواع البنزين المقطرة مباشرة وعدم توفر مصادرها بشكل كاف ، فانه يلجأ فى عدد من البلدان الى استعمال الأجزاء الكيروسينية الغازولية التى تتراوح درجة تقطيرها بين ١٧٠ و ٣٨٠°م كمادة أولية للتفكك الحرارى . ويتضمن الجدول ١١ — ١ مردود النواتج أثناء التفكك الحرارى لمختلف المواد الأولية .

يلاحظ فى الوقت الحاضر اتجاه واضح نحو استخدام مادة أولية أثقل فى عملية التفكك الحرارى . ويعزى سبب ذلك الى أزمة الطاقة وعدم توفر البترول بالكميات المطلوبة من جهة ، والى ازدياد الطلب على النواتج الثانوية للتفكك الحرارى (مثل البروبيلين والبيوتيلينات والبيوتاديين والأرينات وغيرها) من جهة أخرى . بيد أن التحول الى استخدام مادة أولية ثقيلة يتطلب اعادة تصميم وحدات التفكك الحرارى نظرا لتشكل كمية كبيرة من الكوك فى هذه العملية .

الجدول ١١ — ١

المردود الأعظم لأهم النواتج أثناء التفكك الحرارى لمختلف المواد الأولية (٪ كتلة)

النواتج	المادة الأولية					
	ايثان	بروبان	— بيوتان	بنزين خفيف	بنزين	زيت الغاز
اثيلين	٨١,٦	٤٦,٩	٤٤,٥	٤٢,٣	٣٤,١	٢٩,٤
بروبيلين	٢	١٨,٧	١٧,٢	١٥,٩	١٦	١١,٦
بيوتاديين	٣	٢,٩	٤,٤	٤,٧	٤,٩	١٠,٦
أرينات	١	٤	٤,٥	٨,٣	١١,٤	١٠,٦

ويعتبر اختيار المادة الأولية قضية اقتصادية هامة لأنها (أى المادة الأولية) تشكل أكثر من ٧٠٪ من سعر تكلفة الاثيلين . وعليه يتوقف تحديد سعر المادة الأولية والكميات المتوفرة منها وكذلك امكانية تصريف جميع النواتج المرافقة .

التكويك

ان الهدف من عملية التكويك التكويك هو انتاج الكوك البترولى والحصول من البقايا الثقيلة على كمية اضافية من المنتجات البترولية الصافية .

يستعمل الكوك البترولى كمادة مختزلة فى الصناعة الكيميائية وفى انتاج الالكترودات وللحصول على Be_2C و TiC اللازمين فى صناعة الطائرات والصواريخ . ويستفاد منه كمادة أولية فى انتاج مواد البناء الجرافيتية اللازمة لتشييد وتبطين المعدات والأجهزة الكيميائية .

ونشير هنا الى أن المادة الأولية اللازمة لانتاج الكوك البترولى هى أنواع البترول المستخرج منها البنزين وبقايا المعالجة الأولية كالمازوت والقطران وكذلك المنتجات الثانوية مثل بقايا التكسير وزيوت الغاز الثقيلة الناتجة من التكسير الحفزى وراتينجات التفكك الحرارى وكذلك الأسفلت الطبيعى وبقايا صناعة الزيوت (الأسفلت والمستخلصات) .

تقسم عمليات التكويك الصناعية الى ثلاثة أنواع : دورية ونصف مستمرة ومستمرة . وطريقة التكويك الدورية تتخلف الآن عن المستوى الحديث الذى وصلت اليه معالجة البترول سواء من حيث حجم الانتاج أو التجهيز التكنيكى . ولا تزال عملية التكويك المستمرة فى مرحلة الاعداد الصناعى . وعليه تبقى العملية الأكثر انتشارا فى الوقت الحاضر هى العملية نصف المستمرة فى وحدات التكويك البطىء .

يجرى التكويك البطىء للبقايا البترولية بين الدرجتين ٥٠٥ و ٥١٥°م وتحت ضغط قدره ٠,٢ — ٠,٣ ميجاباسكال . ويعطى ، بالاضافة الى الكوك البترولى ، غازا وبنزينا وقطارات كوكية متوسطة وثقيلة . ويتوقف مردود هذه النواتج ونوعيتها على التركيب الكيميائى والجزئى للمادة الخام ، وعلى شروط عملية التكويك أيضا .

ونورد أدناه الميزان المادى لعملية تكويك القطران I وبقايا التكسير II :

	I	II
غاز	٥,٩	٥
القطفة الرئيسية من التثبيت	٢,٧	٢,٢
بنزين	١٣	٥,٥
الجزء الكيروسينى الغازولى ١٨٠ – ٣٥٠°م	٢٧	٢٤,٣
الجزء ٣٥٠ – ٤٥٠°م	١٦,٤	١٨
الجزء الأعلى من ٤٥٠°م	٨	٩
كوك	٢٤	٣٣
الخسارة	٣	٣

يبلغ مردود الكوك المحضر من بقايا المعالجة الأولية للبترول ١٥ – ٢٥٪ (كتلة) ومن النواتج الثانوية ٣٠ – ٣٥٪ (كتلة) .

والى جانب الكوك تتكون كمية كبيرة من النواتج السائلة والغازية الهامة التى يبلغ مردودها الاجمالى ٧٠٪ (كتلة) بالنسبة الى المادة الأولية . ويعتبر تكويك البقايا البترولية الثقيلة طريقة من الطرائق الأكثر اقتصادية لتحويلها الى مادة أولية قابلة للتقطير . هذا وتظهر عملية التكويك أكثر فعالية عندما تستخدم جميع المواد الناتجة منها بشكل حسن .

تشبه غازات التكويك البطىء ، بتركيبها الهيدروكربونى ، غاز التكسير الحرارى ويمكن أن تستخدم كمادة أولية فى الاصطناع البتروكيميائى .

يتصف بنزين التكويك بنوعية رديئة (عدده الأوكتانى ٦٠ – ٦٧ « حسب طريقة المحركات » وتبلغ نسبة الكبريت فيه ١ – ٢٪) ، الأمر الذى يتطلب اجراء تحسينات عليه قبل استعماله . وفى هذا الصدد يكون من المناسب اخضاع البنزين المذكور لتنقية هيدرولية واصلاح حفزى . ونشير هنا الى أن احتواء أنواع بنزين التكويك على نسبة عالية من الهيدروكربونات غير المشبعة (٣٧ – ٦٠٪) يجعلها مادة أولية هامة جدا فى الاصطناعات البتروكيميائية (فى الاصطناع الأوكسوى مثلا) .

وأخيرا ، يدخل الجزء الكيروسينى الغازولى كمكون أساسى فى وقود المحركات والوقود النفاث ، كما يستخدم كمادة أولية فى الاصلاح الحفزى وفى صناعة السناج .

الباب الثانى عشر

التحولات الحفزية الحرارية لهيدروكربونات البترول والغاز

ازداد فى الآونة الأخيرة حجم انتاج المنتجات البترولية وظهرت مواد جديدة منها كما تحسنت نوعيتها فى وقت ارتفعت فيه باستمرار نسبة معالجة أنواع البترول الكبريتى والغنى بالكبريت والغنى بالبارافين . وقد تطلب كل ذلك تطويرا متسارعا للعمليات الثانوية ، وبخاصة العمليات الحفزية . ففى الاتحاد السوفييتى ، مثلا ، يصنع حاليا ، بواسطة المواد الحفازة ، حوالى ٧٥٪ من مجموع ما تنتجه الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية . ويقوم أكثر من ٩٠٪ من العمليات الكيميائية الجديدة على استخدام المواد الحفازة .

والعمليات الأكثر انتشارا فى معالجة البترول هى العمليات الحفزية للحصول على أنواع الوقود المختلفة ، مثل التكسير الحفزى والاصلاح والتنقية الهيدرولية والألكلة والايسومرية والتكسير الهيدرولى . وتستعمل عمليتا التنقية الهيدرولية والتكسير الهيدرولى بواسطة المواد الحفازة فى انتاج زيوت وبارافينات عالية الجودة من البترول .

١٢ – ١ . معلومات عامة عن الحفز والمواد الحفازة

تقسم التفاعلات ، وبالتالى المواد الحفازة ، حسب طبيعة التأثير المتبادل بين المادة الحفازة والمواد المتفاعلة ، وتبعا لنوع المنتجات الوسطية ، الى تفاعلات أكسدة واختزال (ارجاع) وتفاعلات حمضية قاعدية (أساسية) .

والعديد من المواد الحفازة الصناعية يقوم بوظيفتين معا . اذ توضع المادة الحفازة ذات الطابع المؤكسد المختزل على حامل حمضى . ومن ناحية أخرى ، فان الكثير من الكبريتيدات والأكاسيد يقوم بنشاط مؤكسد مختزل وحمضى قاعدى فى آن واحد .

يعود الفعل الحفزى فى تفاعلات الأكسدة والاختزال ، على ما يبدو ، الى تشكل رابطة مشتركة (covalent bond وتسمى أحيانا بالرابطة المتجانسة قطبيا أو اللاقطبية homopolar أو non—polar bond) بين الجزيئات الممتزة للمواد المتفاعلة والمراكز الفعالة فى المادة الحفازة . وتحفز هذه التفاعلات عادة بالفلزات وأنصاف النواقل (أشباه الموصلات semi—conductors) .

تعزى فاعلية الفلزات الانتقالية (Fe و Co و Ni و Ru و Rh ، W و Re و Os و Ir و Pt وغيرها) فى تفاعلات الأكسدة والاختزال الى عدم امتلاء الطبقة — d فى ذراتها . فالالكترون العازب فى المدار — d غير الممتلئ يتصرف كـ « تكافؤ حر » ويشبه الى حد كبير الشق الحر . وتنشأ رابطة — π ذات مراكز فعالة كهذه عندما يحوى الجزىء الممتز مدارات شاغرة . وبامكان الجزىء المانح للزوج الالكترونى أن يشكل رابطة تناسقية مع المدار غير الممتلئ فى ذرة المادة الحفازة .

وفى حالة أشباه الموصلات (أنصاف النواقل) تظهر التكافؤات الحرة (الكترونات حرة وفجوات الكترونية) نتيجة التنسيق غير الكامل بين ذرات الشبكة البلورية والناجم عادة عن وجود عيوب مختلفة فى بلورة شبه الموصل . فمثلا تتصرف عقدة البلورة الخالية من الكاتيون كشحنة سالبة تدفع الالكترونات فى العقد القريبة . ونتيجة لذلك يمكن أن تنتقل هذه الالكترونات من منطقة التكافؤ الى منطقة الموصلية . ومن ناحية أخرى فقد تظهر الالكترونات فى منطقة الموصلية فى أشباه الموصلات بسبب وجود شوائب مختلفة فى البلورة .

يستطيع كل جزىء ان يتفاعل مع المركز الفعال بطرق مختلفة . وقد ترتبط عدة جزيئات بمركز فعال واحد . ومع ذلك فقد تشترك فى الفعل الحفزى الواحد مجموعات من مركزين أو ثلاثة مراكز أو أكثر . وهذا ما تؤكده نظرية بالاندين ويظهر فى المعقدات المتعددة المراكز والخاصة بالفلزات الانتقالية .

اذن ، فالفاعلية الحفزية ترتبط مباشرة بعدد التكافؤات الحرة على سطح

المادة الحفازة . ولكن لم يتسن بعد وضع نظرية عامة للحفز نظرا لأن العملية الحفزية معقدة جدا ومتعددة المراحل .

الحفز الحمضى

يطبق الحفز بالأحماض على نطاق واسع فى عمليات معالجة البترول . ويعزى الفعل الحفزى للأحماض الى أنه تتكون أثناء تفاعلها مع الهيدروكربونات كاتيونات تسمى بايونات الكربونيوم أو الكربوكاتيونات . وتتكون هذه الكربوكاتيونات عادة أثناء انتقال البروتون من الحمض الى جزىء الهيدروكربون غير المشبع :

$$HX + CH_3CH = CHR \longrightarrow CH_3CH_2CH^+R + X^-$$

تعتبر أحماض لويس متقبلات نشطة للزوج الالكترونى وتستطيع مبادرة التفاعل الذى يشترك فيه ايون الكربونيوم :

$$AlX_3 + RH \longrightarrow R^+ + HAlX_3^-$$

ويسهل تشكل الكربوكاتيونات فى وجود الهاليدات الحمضية عندما توجد فى الجملة كمية ما من هالوجينات الألكيل :

$$AlX_3 + RX \longrightarrow R^+ + AlX_4^-$$

وتلعب هالوجينات الألكيل هنا دور المنشط للتفاعل .

والكربوكاتيونات مركبات فعالة جدا . فثوابت سرعة التفاعلات الايونية أعلى بعدة مراتب منها عند التفاعلات الشقية المماثلة .

هذا ويمكن الحكم على الثبات النسبى للكربوكاتيونات من حرارات تشكلها مقدرة بالكيلوجول مول :

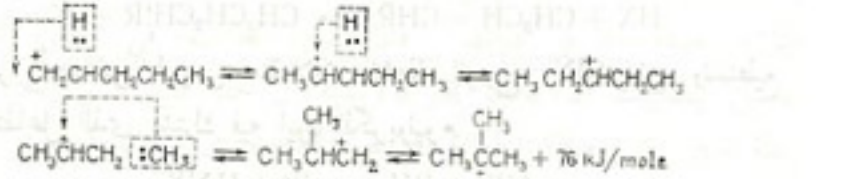
CH_3^+	١٠٩٧	$CH_3CH_2CH_2CH_2^+$	٨٨٣
$CH_3CH_2^+$	٩٥٥	$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3$	٨١٢
$CH_3CH_2CH_2^+$	٩١٧	$(CH_3)_3C^+$	٧٣٧
$CH_3\overset{+}{C}HCH_3$	٦٣٣	$(CH_3)_3CCH_2^+$	٨١٢

ويتبين من هذه المعطيات أن ثبات الكربوكاتيونات يزداد حسب الترتيب التالى : أولى < ثانوى < ثالثى .

والتفاعلات الأساسية للكربوكاتيونات ، كما هو الحال عند الشقوق ، هى التفكك الأحادى الجزىء حسب القاعدة β — وتفاعلات الابدال والضم الثنائية الجزىء . ومن ناحية أخرى فان الكربوكاتيونات تتميز عن الشقوق بقدرتها على التحول الايسومرى .

تفاعلات الكربوكاتيونات

التحول الايسومرى . يمكن أن يحدث التحول الايسومرى للكربوكاتيونات من جراء نقل ايون الهيدريد أو أنيون الميثيل على حد سواء :



ويتم هذا الانتقال بسرعة منطلقا من ايون الكربونيوم الأولى باتجاه الايون الثانوى ومن ثم نحو الايون الثالثى الأكثر ثباتا .

التفكك حسب القاعدة β — . يتم تفكك الكربوكاتيونات عادة عند أضعف الروابط C — C — β . وهو تفاعل ماص للحرارة :

$$\overset{+}{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2+$$
$$+\overset{+}{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 - 92 \text{ kJ/mole}$$

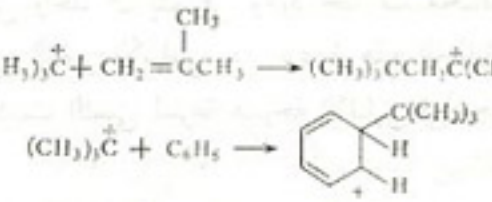
ويخف الميل نحو التفكك أثناء الانتقال من الايون الأولى الى الايون الثانوى ومن الايون الثانوى الى الايون الثالثى . فاذا كان تفكك كاتيون الأوكتيل الأولى يحتاج الى طاقة قدرها ٩٢ ميلوجول/مول ، فان تفكك كاتيون الأوكتيل الثانوى يتطلب ١٧٦ كيلوجول/مول .

ويزداد الميل نحو التفكك عند فصل الايون الثانوى وبالتالى عند فصل الايون الثالثى :

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH=$$
$$=CH_2+\overset{+}{C}(CH_3)_2CH_2CH_3 - 21 \text{ kJ/mole}$$

يتبين من مقارنة طاقات التفكك والتحول الايسومرى للكربوكاتيونات أن التحول الايسومرى يجب أن يسبق التفكك فى معظم الحالات . فتشكل الكربوكاتيونات الثالثية وثباتها يجب أن يؤدى الى تراكم البنى الايسومرية أثناء تفكك الكربوكاتيونات الألكيلية غير المتفرعة والحاوية على عدد كبير من ذرات الكربون .

ضم الكربوكاتيونات الى الألكنات والأرينات . ان هذا التفاعل عكس تفاعل تفكك الكربوكاتيونات :



وبالتالى ، فان طبيعة تغير الأثر الحرارى هنا معاكسة لما هو عليه أثناء تفاعل التفكك .

فقدان ذرة الكربون للبروتون وانتقاله الى جزىء الألكن . مثال ذلك :

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH=CHCH_3 + H^+$$
$$\overset{+}{C}H_2CH(CH_3)CH_3 + CH_3CH=CHCH_3 \longrightarrow CH_2=$$
$$=C(CH_3)CH_3 + CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 + 42 \text{ kJ/mole}$$

والتفاعل الأفضل هنا من حيث الطاقة هو عندما ينفصل البروتون من الكربوكاتيون الأولى ويتشكل نتيجة لذلك كربوكاتيون ثالثى .

انفصال ايون الهيدريد عن جزئ الهيدروكربون . مثال ذلك :

$$CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 + CH_3CH(CH_3)CH_3 \rightleftarrows CH_3CH_2CH_2CH_3 +$$
$$+CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH_3 + 67 \text{ kJ/mole}$$

هذا وتتضاءل فاعلية الكربوكاتيون فى تفاعل انفصال ايون الهيدريد عن جزىء الهيدروكربون حسب السلسلة التالية :

$$R^+_{tert} > R^+_{sec} > R^+_{1bd}$$

تجرى دوما تفاعلات الكربوكاتيونات اما فى طور سائل أو على سطح مادة حفازة صلبة . أضف الى ذلك أن التذاوب فى المحلول وكذلك الامتزاز أثناء التفاعل على سطح صلب يغيران كثيرا الآثار الحرارية لتفاعلات الايونات . ونتيجة لذلك ، تختلف النسب بين مختلف تفاعلات الايونات فى العمليات الحقيقية اختلافا ملموسا عن النسب الحسابية .

فاعلية المواد الحفازة وانتقائيتها وثباتها

يمكن لتفاعل واحد أن يتم فى وجود حفازات مختلفة . وهنا تصبح سرعة التفاعل هى المعبر الأساسى عن فاعلية هذه الحفازات تبعا لطبيعتها . فمثلا ، يعادل الثابت النسبى لسرعة هدرجة الاثيلين فى وجود حفازات مختلفة ما يلى :

١ — Cr	١ — W
١٣ — Ni	١٠٠ — Pt
١٨٠٠ — Rh	١٠٠٠ — Pd
١ — Ta	

اذن ، فالروديوم هو أكثر المواد الحفازة فاعلية فى تفاعل هدرجة الاثيلين .

وفى معظم الحالات ، يجرى الى جانب التفاعل الأساسى فى وجود مادة حفازة عدد آخر من التفاعلات المتوازية والمتتابعة . وهنا تكون نسبة ما يتحول من المواد الأصلية الى ناتج نهائى هى العنصر المعبر عن انتقائية المادة الحفازة ، كما تتعلق هذه الانتقائية بشروط العملية أيضا .

ان أهم خاصية للمادة الحفازة هى محافظتها على فاعليتها مع مرور الزمن . وهذا ما يحدد ثباتها . ففى الحفز المتجانس تخمد فاعلية المادة الحفازة السائلة مع الزمن من جراء تجمع نواتج التفاعل فيها وينخفض تركيزها نتيجة لذلك . أما أسباب انخفاض فاعلية المواد الحفازة الصلبة ، فمتعددة جدا نظرا لأنها تتعرض لتغيرات فيزيائية وكيميائية مختلفة .

تحدث عملية اعادة التبلور (recrystallization) فى الفلزات أثناء تعرضها الطويل للحرارة . ويؤدى ذلك الى تغير السطح النوعى للمادة الحفازة

أو تغير عدد المراكز الفعالة فيها . كما أن المؤثرات الميكانيكية والحرارية تحطم تدريجيا جسيمات المادة الحفازة أيضا . فلزيادة ثبات المواد الحفازة ورفع مقاومتها لعملية اعادة التبلور تضاف اليها فى عدد من الحالات كمية قليلة من مواد تخفض سرعة اعادة التبلور وتسمى هذه المواد بالمنشطات (promoters) .

تطرأ تغيرات كيميائية على المواد الحفازة نتيجة ما يحدث على سطحها من امتزاز كيميائى للشوائب الموجودة فى المادة الأولية أو نواتج تفككها . وعندئذ يحدث تسمم المادة الحفازة (catalyst poisoning) وتسمى الشوائب التى تفعل ذلك بالسموم . ويكون التسمم عكوسا عندما تعود فاعلية المادة الحفازة الى حالتها الأصلية بعد فصل الشوائب السامة من المادة الأولية . فمثلا ، يتسمم البلاتين ، وهو المادة الحفازة فى عملية الاصلاح ، بأبخرة الماء وأكسيد الكربون وثانى أكسيد الكربون . ولكن فاعليته تعود الى ماكانت عليه أصلا بعد فصل هذه المركبات من المادة الأولية . ويصبح التسمم لا عكوسا عندما لا تعود فاعلية المادة الحفازة الى أصلها أثناء معالجة مادة أولية خالية من السموم . وينشأ هذا الوضع عادة عندما تحتوى المادة الأولية على مركبات الكبريت والنتروجين ومركبات الذرات الأخرى اللامتجانسة وكذلك المركبات الفلزية العضوية أيضا . فلاعادة فاعلية المادة الحفازة الى حالتها الأصلية ينبغى هنا تجديدها (regeneration) عن طريق نزع الشوائب الممتزة عليها .

يتجمع الكوك تدريجيا على سطح المادة الحفازة أثناء المعالجة الحفزية للهيدروكربونات الأمر الذى يحول دون وصول جزيئات المادة الأولية الى هذا السطح الفعال . ويتم سحب الكوك من على السطح المذكور بواسطة أكسيجين الهواء أو ثانى أكسيد الكربون أو بخار الماء .

١٢ — ٢ . التكسير الحفزى

تجرى تفاعلات الهيدروكربونات أثناء التكسير الحفزى حسب الآلية المتسلسلة الكربوكاتيونية . والى جانب التكسير ، تدخل الهيدروكربونات

هنا تبعا لشروط العملية فى تفاعلات الألكلة والتحول الايسومرى والبلمرة والهدرجة ونزع الألكيل .

تحولات الألكانات

يخضع قسم من جزيئات الألكانات فى أول الأمر لعملية التكسير الحرارى . ثم تضم الأوليفينات المتكونة البروتونات الموجودة على سطح المادة الحفازة وتتحول الى كربوكاتيونات :

$$RCH=CH_2+H^+A^- \longrightarrow R\overset{+}{C}HCH_3+A^-$$

ثم يفصل ايون الكربونيوم المتكون ايون الهيدريد من جزىء الألكان :

$$R\overset{+}{C}CH_3+CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow RCH_2CH_3+$$
$$+CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$$

ويستمر التفاعل بعد ذلك حسب الآلية المتسلسلة .

ويمكن أن يتفكك الكربوكاتيون (حسب القاعدة — β) :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2+\boxed{CH_2=CH_2}$$

بيد أن السرعة الكبيرة للتحول الايسومرى للايونات تؤدى الى تشكل كمية قليلة جدا من الاثيلين (وهو ناتج تفكك الكربوكاتيون الأولى) .

يتم التحول الايسومرى سواء عن طريق انتقال ايون الهيدريد أو انتقال أنيون الميثيل . ففى الحالة الأولى تحافظ الأيونات الثانوية الناتجة على السلسلة الهيدروكربونية المستقيمة . وتصرف الحرارة المنطلقة أثناء التحول الايسومرى على عملية التفكك . هذا ويتم التحول حسب المخطط التالى :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2+\boxed{CH_2=CHCH_3}$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2CHCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2+\boxed{CH_2=CHCH_2CH_3}$$

وفى الحالة الثانية (أى التحول الايسومرى عن طريق انتقال أنيون الميثيل) تتكون نواتج يتفرع فيها الهيكل الهيدروكربونى :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)\overset{+}{C}H_2$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2+\boxed{CH_2=C(CH_3)_2} \longleftarrow CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2C(CH_3)CH_3$$

ويستمر التناوب بين التحول الايسومرى الناشر للحرارة والتفكك — β الماص للحرارة الى أن تتكون كربوكاتيونات تحوى ٣ — ٥ ذرات من الكربون . وهنا لن يعوض الأثر الحرارى للتحول الايسومرى لهذه الأيونات عن الحرارة المصروفة على التفكك . ولهذا تفصل الكربوكاتيونات C_3-C_5 أيون الهيدريد من جزىء الهيدروكربون الأصلى بعد التحول الايسومرى :

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH_3$$
$$CH_3\overset{+}{C}HCH_3+CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow \boxed{CH_3CH_2CH_3}+$$
$$+CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$$

ثم تتكرر التفاعلات من جديد . ويتم قطع السلسلة عند التقاء الكربوكاتيون مع أنيون المادة الحفازة :

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2+A^- \longrightarrow CH_3CH_2CH_2A$$

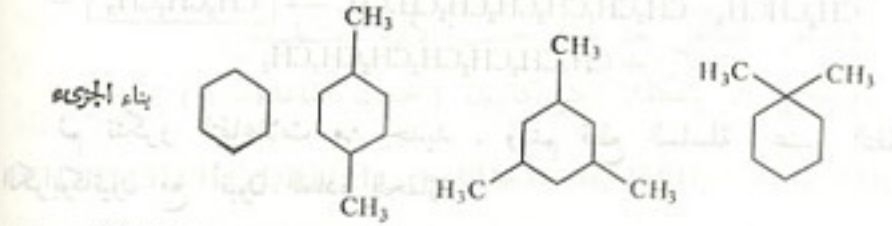
والملاحظ أن المرحلة الأولى ، وهى فصل ايون الهيدريد من الألكان ، تجرى بسرعة أكبر عندما ينفصل ايون الهيدريد من الذرة الكربونية الثالثية . ولهذا تكون سرعة تكسير الألكانات المتفرعة أعلى منها عند الألكانات العادية . ومع ذلك ، فان تفكك الايونات يصبح أسهل ما يمكن عند تفكك الكربوكاتيونات الثالثية . وهذا ما يؤدى الى جعل البنى الايسومرية هى السائدة بين نواتج تفكك الألكانات العادية التى يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن أربع ذرات .

ونشير أخيرا الى أن سرعة التكسير الحفزى للألكانات أعلى بمرتبة الى مرتبتين من سرعة تكسيرها الحرارى .

ان سرعة التكسير الحفزى للألكانات الحلقية قريبة من سرعة تكسير الألكانات الحاوية على عدد مماثل من ذرات الكربون ، وهى تزداد فى حال وجود ذرة كربون ثالثية فيها .

تكون مرحلة المبادرة – أى تشكل الكربوكاتيونات – واحدة عند الهيدروكربونات المشبعة الحلقية واللاحلقية . وتتكون من جراء ارتفاع درجة الحرارة كمية قليلة من الألكنات التى تتحول الى كربوكاتيونات بضمها للبروتون من المادة الحفازة .

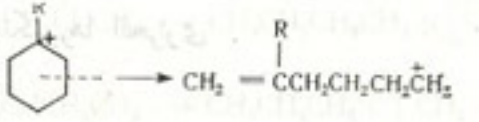
تفصل ايونات الكربونيوم الناتجة ايون الهيدريد من جزىء الألكان الحلقى . ويكون الفصل من ذرة الكربون الثالثية أسهل من الفصل من ذرة الكربون الثانوية ، ولهذا ترتفع نسبة التكسير بازدياد عدد البدلاء فى الحلقة :



ويلاحظ أن ١ ، ١ – ثنائى ميثيل حلقى الهكسان يفصل ايون الهيدريد من الكربون الثانوى ولهذا تكون نسبة تحوله قريبة منها عند حلقى الهكسان غير المستبدل .

ويمكن أن يتم تفكك ايون حلقى الهكسيل بطريقتين : اما بانفتاح الحلقة أو بدونها :

(١)



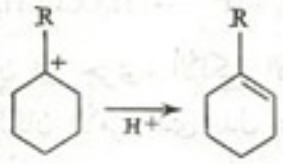
ولدى قطع الرابطة C—C يتكون ايون ألكنيلى يتحول بسهولة ايسومريا الى ايون من النوع الآليلى

$$H_2C=C(R)CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow H_2C=CR\dot{C}HCH_2CH_2CH_3$$

وبامكان هذا الايون الأخير أن يتفكك حسب القاعدة – β أو يفصل ايون الهيدريد من الهيدروكربون الأصلى أو يعطى البروتون الى جزىء الألكن أو المادة الحفازة .

هذا وتتكون الألكنات والدبينات من حلقى الهكسان عندما تجرى عملية التكسير حسب هذا المنوال .

٢) يستطيع ايون حلقى الهكسيل اعطاء البروتون للألكن أو المادة الحفازة متحولا الى ألكن حلقى :

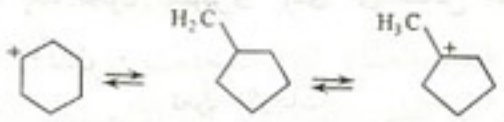


وهذا الطريق أفضل طاقيا من التفكك عند الرابطة C—C (١) .

وتتكسر حلقى الألكنات بسرعة أكبر منها عند الألكانات الحلقية وتعطى مردودا عاليا من الأرينات .

يشكل مردود الأرينات ٢٥ ٪ وأكثر من مجموع نواتج تحول حلقى الهكسانات . وتحتوى غازات تكسير حلقى الهكسانات على كمية من الهيدروجين أعلى منها عند غازات تكسير الألكانات .

ويلاحظ أيضا حدوث تحول ايسومرى للهكسانات الحلقية الى بنتانات حلقية وبالعكس :



تكون البنتانات الحلقية أكثر ثباتا من الهكسانات الحلقية أثناء التكسير الحفزى . ويحتمل فى حال وجود سلاسل جانبية طويلة فى جزىء حلقى

الألكان أن تتحول السلسلة الجانبية ايسومريا وأن يتم نزع الألكيل من الجزىء .

تتعطر الألكانات الثنائية الحلقة بنسبة أكبر منها عند الألكانات الأحادية الحلقة . اذ نرى ، مثلا ، أن نسبة الأرينات المتكونة أثناء التكسير الحفزى للديكالين (٥٠٠°م) تشكل حوالى ٣٣ ٪ من كمية الديكالين المتحول . كما وتتكون كمية أكبر من المركبات العطرية (٨٧,٦ ٪) أثناء تكسير التترالين فى شروط مماثلة .

تحول الألكانات

ان سرعة التكسير الحفزى للألكانات أعلى بمرتبتين أو ثلاث مراتب من سرعة تكسير الألكانات الموافقة . ويعزى ذلك الى سهولة تشكل الكربوكاتيونات من الألكانات :

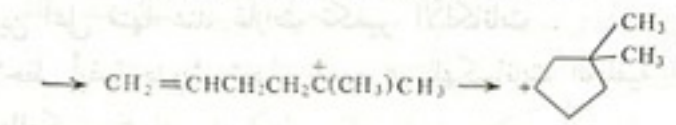
$$H_2C=CHCH_2CH_3+H^+ \longrightarrow H_3\overset{+}{C}CHCH_2CH_3+724\ kJ/mole$$

يتكون أثناء ضم البروتون الى جزىء الألكن الايون نفسه المتكون نتيجة فصل ايون الهيدريد من الألكان الأمر الذى يدل على تشابه هذين التفاعلين فى عملية التكسير الحفزى .

وبالاضافة الى الألكانات والألكانات الدنيا ، تتكون أثناء التكسير الحفزى للألكانات الألكانات الحلقية والأرينات أيضا . ويمكن تمثيل آلية هاتين العمليتين على النحو التالى :

$$CH_2=CH\overset{+}{C}H_2+CH_2=C(CH_3)CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2=CHCH_2CH_2\overset{+}{C}(CH_3)CH_3 \longrightarrow$$

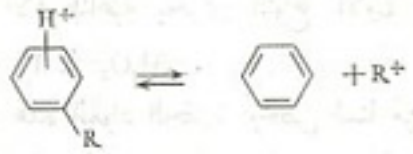


وقد يتم فيما بعد تحول ايسومرى يؤدى الى تشكل حلقة سداسية ومن ثم الحصول على الأرين .

تحول الأرينات

تكون الأرينات غير المتبدلة ثابتة أثناء التكسير الحفزى . أما الأرينات الحاوية على بديل الميثيل ، فتتفاعل بسرعة قريبة من سرعة تفاعل الألكانات .

وتتكسر مشتقات الأرينات الألكيلية ، التى تحتوى فى السلسلة على ذرتين أو أكثر من ذرات الكربون ، بسرعة مماثلة تقريبا لسرعة تكسير الألكنات . وتعتبر عملية نزع الألكيل تفاعلا أساسياً عند مشتقات الأرينات الألكيلية . ويعود ذلك الى أن الحلقة العطرية أكثر ميلا الى البروتون منه الى الايون الألكيلى :

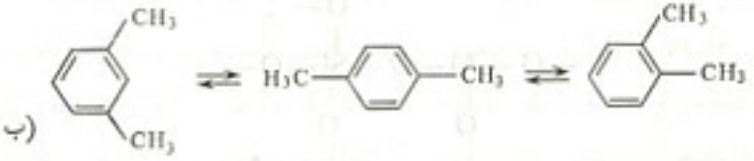


وتزداد سرعة هذا التفاعل كلما ازداد طول سلسلة البديل الألكيلى .

وفى حالة الأرينات الحاوية على بديل الميثيل يكون فصل الكربوكاتيون صعبا من حيث الطاقة . وعليه ، فان التفاعلين الأساسيين اللذين يجريان هنا هما تفاعل عدم التناسب (أ) وتحول وضع البدلاء ايسومريا (ب) :

أ) $2C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6+C_6H_4(CH_3)_2$

ب)



وتمتز الأرينات المتعددة الحلقة بشكل ثابت على المادة الحفازة حيث تتعرض للتلف تدريجيا ولاعادة توزع الهيدروجين فيها مما يؤدى فى نهاية الأمر الى تشكل فحم الكوك .

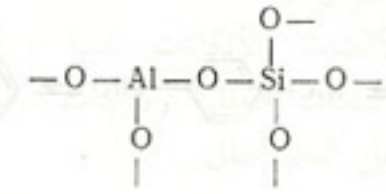
المواد الحفازة فى التكسير الحفزى

كانت أول المواد الحفازة التى استخدمت فى عملية التكسير الحفزى هى أنواع الغضار أو الطين الطبيعى ، أى الألومينوسليكات اللابلورية مثل المونتموريلونيت ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$) . وهذه المواد الحفازة قليلة الثبات حراريا ولا يتجاوز مردود البنزين عليها ٢٠ — ٣٠ ٪ (كتلة) .

وفى الوقت الحاضر توقف كليا استعمال الألومنيوسليكات الطبيعية وأخذت تحل محلها مواد اصطناعية لا بلورية أيضا . ويدخل فى تركيبها ١٠ — ٣٠ ٪ Al_2O_3 و ٩٠ — ٧٠ ٪ SiO_2 وكمية قليلة من أكاسيد أخرى (مثل Fe_2O_3 و CaO وغيرها) . ويبلغ مردود البنزين عند استخدام هذه المواد الحفازة الاصطناعية ٣٤ — ٣٦ ٪ (كتلة) . ويستعمل فى الصناعة نوعان من الألومنيوسليكات الاصطناعية يحوى النوع الأول منهما ١٠ — ١٥ ٪ Al_2O_3 والثانى ٢٠ — ٣٠ ٪ Al_2O_3 .

والنوع الأول من هذه المواد الحفازة أرخص ثمنا من النوع الثانى ولكنه أقل فاعلية وثباتا . وبالنظر الى ثبات النوع الثانى ، فان استهلاكه يقل بنسبة ٥٠ — ٦٠ ٪ عن استهلاك النوع الأول .

ان معرفة طبيعة المراكز الفعالة فى الألومنيوم سليكات أمر لم يحل بعد نهائيا . فالحفز هنا يعزى اما الى مراكز برنستد الحمضية أو الى مراكز لويس الحمضية أيضا . ويبدو أن الحمض (المتقبل للزوج الالكترونى) حسب قاعدة لويس هو ذرة الألومنيوم فى البنية التالية :



أما ظهور البروتون ، وهو حمض برونستد القوى ، فيحتمل أن يكون نتيجة اماهة الألومنيوسليكات . اذ أن العينات المميهة منه أكثر فاعلية وثباتا من العينات غير المميهة .

ان أكثر المواد الحفازة فاعلية وانتقائية فى عملية التكسير هى الزيوليتات الطبيعية والاصطناعية والألومنيوسليكات البلورية . فالملاحظ أن استخدام مواد حفازة من الزيوليتات يرفع مردود البنزين الى ٤٥ — ٤٧ ٪ دون أن يؤثر ذلك على الموصفات الأخرى للعملية. أضف الى ذلك أن هذه المواد الحفازة أكثر تحملا لدرجات الحرارة العالية وأشد مقاومة للسموم .

والزيوليتات ذات متانة ميكانيكية ضعيفة ، ولا تستخدم بحالة نقية

كمواد حفازة صناعية وانما تضاف عادة بنسبة قدرها ٥ — ٢٠ ٪ الى الكتلة الأساسية المؤلفة من ألومنيوسليكات لابلورية والتى تتمتع ببنية متينة الى حد كاف .

حركية العملية

ان التكسير الحفزى ، كأية عملية حفزية ، يجرى على عدة مراحل : اذ تصل المادة الأولية الى سطح المادة الحفازة (انتشار خارجى) حيث تنفذ فى مساماتها (انتشار داخلى) وتنتشف كيميائيا على مراكزها الفعالة ، ثم تدخل فى التفاعلات الكيميائية . وبعد ذلك يحدث مج (desorption) نواتج التكسير والمادة الأولية غير المتفاعلة من السطح وانتشارها من مسامات المادة الحفازة ، وأخيرا تنفصل نواتج التكسير من وسط التفاعل .

لقد درست بالتفصيل آلية تحول الهيدروكربونات المستقلة فى ظروف التكسير الحفزى بينما لا يزال العديد من القضايا قيد الدرس بالنسبة الى معالجة الأجزاء البترولية . ويعود السبب فى تعقد دراسة حركية وبناء النماذج الرياضية لعمليات فى معالجة البترول مثل التكسير الحفزى الى أن العملية متعددة المراحل ويستخدم فيها ، كمادة أولية ، مزيج من هيدروكربونات تنتمى الى فصائل مختلفة . وتعتبر سرعة تحول المادة الأولية الصناعية قيمة تعبر عن مجموع التفاعلات المختلفة للهيدروكربونات . وعليه ، فانه يكتفى عادة أثناء وضع النموذج الحركى لعملية التكسير الحفزى بدراسة المخططات البسيطة والتفاعلات من الدرجة الأولى فقط .

التكسير الحفزى فى الصناعة

ان الهدف الأساسى من هذه العملية هو الحصول من مادة أولية تتقطر بين الدرجتين ٣٠٠ و ٥٠٠°م على بنزين ذى عدد أوكتانى مرتفع ووقود للديزل أيضا . كما تتكون فى الوقت نفسه غازات تحوى نسبة عالية من الهيدروكربونات $C_3 — C_4$ مع زيوت الغاز الثقيلة .

يجرى التكسير الحفزى بين الدرجتين ٤٥٠ و ٥٢٥°م تحت ضغط قريب من الضغط الجوى (٠,٠٦ — ٠,١٤ ميجاباسكال) وفى وجود الألومنيو سليكات كمادة حفازة .

تتوقف كمية نواتج التكسير الحفزى ونوعيتها على مواصفات المادتين الأولية والحفازة كما تتعلق بنظام العملية ايضا . ويحضر فى وحدات التكسير الحفزى غاز رطب وبنزين غير ثابت وزيت غاز حفزى خفيف وآخر ثقيل . ويعمد أحيانا الى فصل الليجروين . ونورد أدناه مردود (٪ كتلة) النواتج الأساسية للتكسير الحفزى على مادة حفازة من الألومنيوسليكات اللابلورية (I) ومادة حفازة من الزيوليت (II) :

	I	II
غاز هيدروكربونى $C_1 - C_4$	١٧	٢٢,٤
بنزين ، بدء الغليان ١٩٥° م	٢٨	٤٨,٢
زيت غاز خفيف (١٩٥ — ٢٨٠° م)	١٨	٩
مادة أولية لانتاج كربون تكنيكى (٢٨٠ — ٤٢٠° م)	١٥	٩,٥
زيت غاز ثقيل (أعلى من ٤٢٠° م)	١٥,٥	٣,٢
كوك محروق	٥,٥	٦,٧

يحوى الغاز الهيدروكربونى على الجزء $C_3 - C_4$ بنسبة قدرها ٨٠ — ٩٠ ٪ ويستخدم ، بعد التجزئة ، فى عمليات الألكلة والبلمرة وفى انتاج الاثيلين والبروبيلين والبيوتاديين والايسوبرن وبولى الايسوبيوتيلين والمواد الفعالة سطحيا وغيرها من المنتجات البتروكيميائية .

ويستعمل الجزء البنزينى (بدء الغليان ١٩٥°م) كمكون فى بنزين السيارات والطائرات . ويتألف من أرينات بنسبة ٢٠ — ٣٠ ٪ (كتلة) وألكانات حلقية نسبتها ٨ — ١٥ ٪ (كتلة) وألكانات نسبتها ٤٥ — ٥٠ ٪ (كتلة) . ويبلغ عدده الأوكتانى ٧٨ — ٨٥ (حسب طريقة المحركات) .

ويستعمل زيت الغاز الخفيف (بدء الغليان ١٧٥ — ٢٠٠°م ونهاية الغليان ٣٢٠ — ٣٥٠°م) كمكون فى وقود الديزل وكمادة أولية فى صناعة السناج ويستخدم كمخفف (diluent) أثناء الحصول على أنواع المازوت المختلفة . هذا ويبلغ العدد السيتانى (cetane number) لزيت الغاز الحفزى الخفيف المحضر من مادة أولية بارافينية وأخرى نفثينية عطرية على التوالى : ٤٥ — ٥٦ و ٢٥ — ٣٥ .

ويعتبر زيت الغاز الثقيل من النواتج المتبقية أثناء التكسير الحفزى . وهو يستخدم فى الحصول على أنواع المازوت وكمادة أولية لانتاج السناج وفى عمليتى التكسير الحرارى والتكويك .

ويتميز التكسير الحفزى عن التكسير الحرارى بأن سرعة التفاعل فيه أكبر لدى وجود المادة الحفازة وأن نواتجه أهم وأغلى .

وفيما يلى تقييم لعمليتى التكسير الحفزى والحرارى :

	التكسير الحرارى	التكسير الحفزى
شروط العملية		
درجة الحرارة، م°	٤٧٠ — ٥٤٠	٤٥٠ — ٥٢٥
الضغط، ميجاباسكال	٢ — ٧	٠,٠٦ — ٠,١٤
مواصفات النواتج		
غاز	الجزء $C_3 - C_4$ أساسا	الجزء $C_3 - C_4$ أساسا يحوى
بنزين	يحوى كمية كبيرة من الألكانات العادية والألكنات والديينات	كثيرا من الألكانات والأرينات المتفرعة
آلية التفاعلات	متسلسلة شقية	كربوكاتيونية، متسلسلة

١٢ — ٣ . الاصلاح الحفزى

ان الاصلاح الحفزى عملية تتحول بموجبها الأجزاء البنزينية ذات العدد الأوكتانى المنخفض الى أجزاء ذات عدد أوكتانى مرتفع . ويتم ذلك عن طريق تحويل الألكانات والألكانات الحلقية الموجودة فى هذه الأجزاء الى ايسوألكانات وأرينات . ولقد وضعت الأسس العلمية لهذه العملية فى مطلع القرن العشرين . ففى عام ١٩١١ أشار زيلينسكى الى أنه يمكن نزع الهيدروجين من الألكانات السداسية الحلقة وتحويلها الى أرينات بواسطة مواد حفازة من البلاتين والبلاديوم دون أن ترافق العملية تفاعلات ثانوية . وفى العام نفسه أجرى ايباتييف هذا التفاعل على مادة حفازة من أكاسيد الفلزات . وفى عام ١٩٣٦ تم فى آن واحد فى ثلاثة مخابر فى الاتحاد السوفييتى اكتشاف تفاعل نزع الحلقة المهدرج من الألكانات وتحويلها الى أرينات . اذ أجرى مولدافسكى وكاموشر هذا التفاعل بين الدرجتين ٤٥٠ و ٤٧٠°م مستخدمين أكسيد الكروم كمادة حفازة ، بينما قام كارجيف ومساعدوه

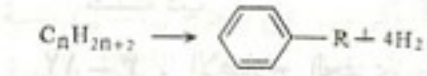
باجراء هذا التفاعل على مادة حفازة من النحاس والكروم بين الدرجتين ٥٠٠ و ٥٥٠°م . أما كازانسكى وبلاتيه ، فقد حققا هذا التفاعل بين الدرجتين ٣٠٤ و ٣١٠°م بالاستعانة بالبلاتين المحمول على الفحم الفعال .

الأسس الكيميائية للعملية

الألكانات . تتعرض الألكانات أثناء الاصلاح الحفزى لعمليات التحول الايسومرى (١) والتحليق بنزع الهيدروجين (٢) والهدرجة الهدامة (٣) .

١ ــ يؤدى التحول الايسومرى للألكانات أثناء عملية الاصلاح الى تكوين ايسومرات قليلة التفرع ذات أعداد أوكتانية أعلى منها عند الهيدروكربونات العادية . ويجرى التفاعل هنا حسب الآلية الكربوكاتيونية .

٢ ــ يعتبر التحليق بنزع الهيدروجين (dehydrocyclization) واحدا من أهم تفاعلات الاصلاح . وهو يقوم على تحويل الألكانات العادية ذات الأعداد الأوكتانية المنخفضة الى أرينات ذات أعداد أوكتانية عالية :

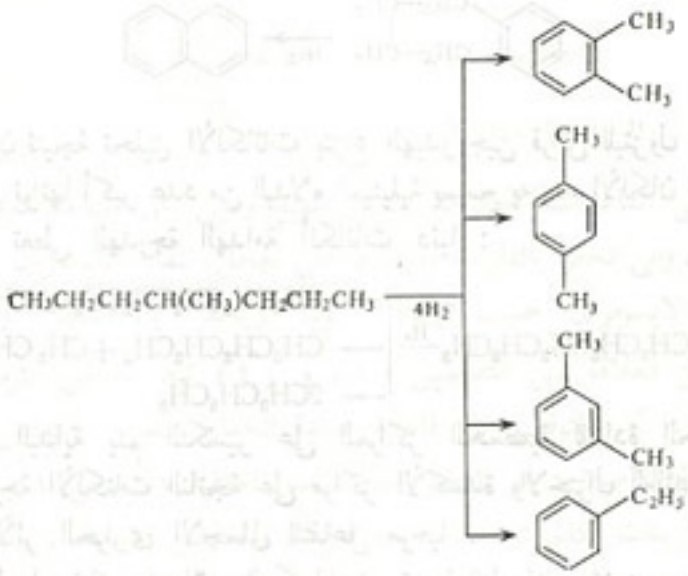


يرافق هذا التفاعل امتصاص الحرارة (٢٥١ ± ١٧ كيلوجول/مول) . ولهذا ، فان ثابت توازنه يزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة . أما الضغط ، فيزيح التوازن نحو اليسار ، أى باتجاه هدرجة الأرينات . ولكن التفاعل يجرى عمليا تحت ضغط مرتفع من الهيدروجين ، وذلك لجعل ترسب الكوك على المادة الحفازة أقل ما يمكن . هذا وتزداد سرعة التحليق لنزع الهيدروجين كلما ازداد طول سلسلة الألكانات .

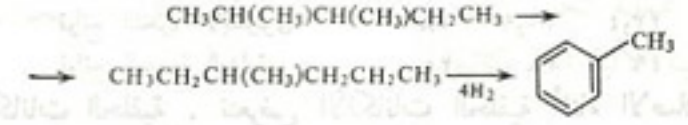
ان آلية تعطير (aromatization) الألكانات ليست واضحة تماما . ويعتقد أن التفاعل فى وجود حفازات من النوع المؤكسد والمختزل يجرى حسب المخطط التالى : ألكان ← ألكان حلقى ← أرين .

ومن ناحية أخرى ، فان التفاعل يجرى ببطء عند عدم وجود مراكز فعالة حمضية . ويحتمل أن يجرى التفاعل حسب مخطط آخر فى حال وجود مادة حفازة ثنائية الوظيفة تحوى مراكز فعالة مؤكسدة ــ مختزلة وحمضية

معا : نزع الهيدروجين من الألكان العادى (على الفلز) ، تشكل الكربوكاتيون (باشتراك المراكز الفعالة الحمضية) ، تحليق الايون ، فقدان البروتون وتشكل ألكن حلقى ، نزع الهيدروجين من الألكن الحلقى (على الفلز) . ويمكن تمثيل هذه التحولات بوجه عام كما يلى : ألكان ← ألكن ← ألكن حلقى ← أرين . وتتكون أثناء تحليق الألكانات بنزع الهيدروجين جميع الأرينات الايسومرية المحتملة نظريا :

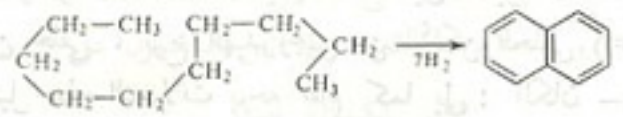


وعندما يحوى الألكان الأصلى أقل من ست ذرات من الكربون فى السلسلة الرئيسية يسبق عملية التعطير عندئذ تحول ايسومرى للألكان تطول من جرائه السلسلة الرئيسية :

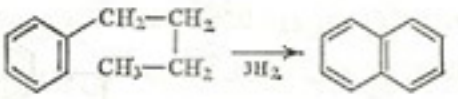


وتشكل الألكانات الحاوية على عشر ذرات أو أكثر من الكربون أرينات

ذات حلقات متكاثفة . فالديكان مثلا يتحول الى نفثالين :

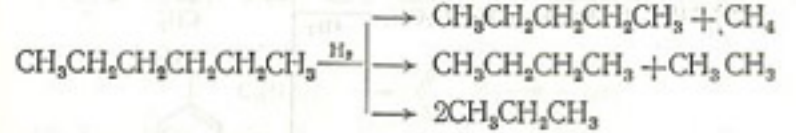


وبصورة مماثلة ، تستطيع الأرينات ذات السلاسل الجانبية الطويلة ان تشكل حلقات اضافية :



وتتكون نتيجة تحليق الألكانات بنزع الهيدروجين قرائن للبنزول والنفثالين تحوى فى نواتها أكبر عدد من البدلاء الميثيلية يسمح به بناء الألكان الأصلى :

(٣) تعطى الهدرجة الهدامة ألكانات دنيا :

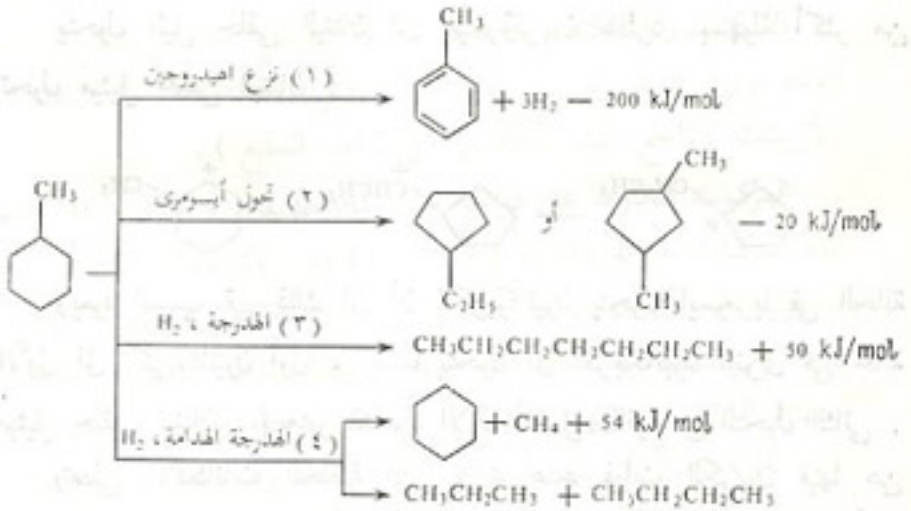


ففى البداية يتم التكسير على المراكز الحمضية للمادة الحفازة تلى ذلك هدرجة الألكنات الناتجة على مراكز الأكسدة والاختزال العائدة للفلز . ويكون الأثر الحرارى الاجمالى للتفاعل موجبا .

وفيما يلى نتائج اصلاح الهكسان تحت ضغط قدره ٠,٧ ميجاباسكال وعند سرعة حجمية لورود المادة الأولية تبلغ ٢ ساعة$^{-1}$:

	٤٧٤°م	٥٠٠°م	٥٢٥°م
نسبة التحول ، ٪	٨٠,٢	٨٦,٨	٩٠,٤
المردود بالنسبة الى الألكان المتحول ، ٪ (جزيئيا)			
أرينات	١٦,٦	٢٤,١	٢٧,٤
نواتج التحول الايسومرى	٥٨	٣٦,٩	٢٣,٤
نواتج الهدرجة الهدامة	٢٥	٣٨	٤٩

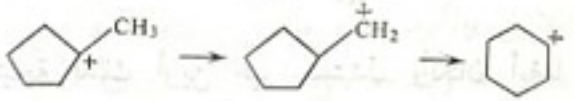
الألكانات الحلقية . تتعرض الألكانات الحلقية أثناء الاصلاح لنزع الهيدروجين وتحولها الى أرينات (١) ولتحول ايسومرى (٢) ولهدرجة تؤدى الى انفتاح الحلقة (٣) ولهدرجة هدامة أيضا (٤) :



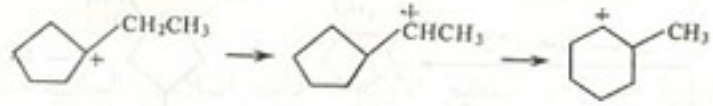
تنتمى تفاعلات الهدرجة ونزع الهيدروجين الى تفاعلات الأكسدة والاختزال وهى تحفز بالفلزات ومركباتها التى تعجل انتقال الالكترون . ويجرى التحول الايسومرى حسب الآلية الايونية ويحفز بالاحماض والأكاسيد.

تتعين العلاقة بين التفاعلين (١) و (٤) تبعا للعوامل الثرموديناميكية والحركية ، كما تتوقف على فاعلية المادة الحفازة أيضا . والتفاعل المفضل فى عملية الاصلاح هو تعطير الألكانات الحلقية (التفاعل ١) . ويزداد مردود الأرينات كلما ارتفعت درجة الحرارة وانخفض الضغط . وعندما تكون الفاعلية الحمضية للمادة الحفازة عالية يزداد دور التحول الايسومرى (٢) المؤدى الى تحول حلقى الهكسان الى حلقى البنتان .

تتعرض البنتانات الحلقية الألكيلية أثناء الاصلاح للتفاعلات نفسها التى تتعرض لها الهكسانات الحلقية (١ — ٤) . ولكن سرعة التعطير فيها أقل ومردود منتجات الهدرجة الهدامة أعلى . وتسبق تعطير البنتانات الحلقية الألكيلية عملية تحول ايسومرى الى هكسانات حلقية ، ويجرى التفاعل هنا حسب الآلية الكربوكاتيونية :



يتحول اثيل حلقى البنتان الى هيدروكربون عطرى بسهولة أكثر من تحول ميثيل حلقى البنتان :



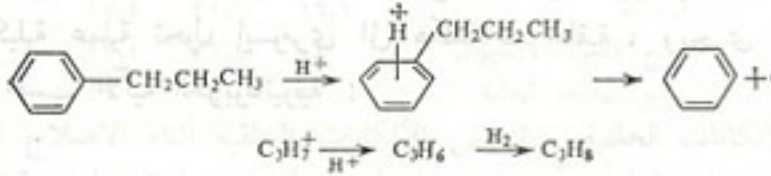
ويعود السبب فى ذلك الى أن الكربوكاتيون يتحول ايسومريا فى الحالة الأولى الى كربوكاتيون أولى ، بينما يتحول الى كربوكاتيون ثانوى فى حالة ميثيل حلقى البنتان . ويعتبر التحول الأول أفضل طاقيا من التحول الثانى .

وتعطى الألكانات الحلقية التى يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن عشر ذرات مردودا جيدا من النفثالينات وغيرها من الأرينات المتكاثفة أثناء عملية الاصلاح .

الأرينات . تكون المركبات غير المستبدلة ثابتة أثناء عملية الاصلاح . وتتعرض الأرينات الألكيلية لتحول ايسومرى يتغير بموجبه وضع البدلاء ، كما تخضع لتفاعلى عدم التناسب ونزع الألكلة .

فالتولوين يتعرض لعملية نزع الميثيل ولتفاعل عدم التناسب بين المجموعات الميثيلية . ويؤدى كل ذلك الى تشكل البنزول والزايلينات . أما الزايلينات فتتعرض أساسا لتحول ايسومرى يجرى ، على ما يبدو ، حسب الآلية الكربوكاتيونية ويعطى مزيجا متوازنا من الايسومرات أورتو وميتا وبارا وكمية من اثيل البنزول أيضا .

ويتم نزع الألكيل من الأرينات ذات السلاسل الجانبية الطويلة حسب المخطط التالى :



ويتكون نتيجة لذلك أرين غير مستبدل وألكان أيضا .

الألكنات والألكنات الحلقية . انها تتعرض أثناء الاصلاح لتفاعلات اعادة توزع الهيدروجين المؤدية الى تشكيل الألكانات والألكانات الحلقية والأرينات (راجع البند الخامس من الباب السابع) .

المركبات الحاوية على ذرات غير متجانسة مثل N و S و O . تتهدرج هذه المركبات مكونة NH_3 و H_2S و H_2O وهيدروكربونات موافقة . ومن غير المرغوب فيه أن توجد فى المادة الأولية لعملية الاصلاح مركبات ذات ذرات غير متجانسة نظرا لأن هذه المركبات تسمم وتخرب بسرعة المادة الحفازة البلاتينية . ولهذا تخضع مسبقا المادة الأولية التى تحوى أكثر من ٠,٠٥ — ٠,٠٧ ٪ كبريت وأكثر من 10^{-4} ٪ نتروجين لعملية تنقية هيدرولية .

يتبين من استعراض الاتجاهات الأساسية لتحول الهيدروكربونات المختلفة أنه يحدث أثناء الاصلاح الحفزى تحول ايسومرى وتعطير للاجزاء البنزينية . ومن الممكن تقسيم تفاعلات الاصلاح المختلفة حسب سرعتها الى فئتين هما فئة التفاعلات السريعة وتنتمى اليها تفاعلات نزع الهيدروجين من الألكانات الحلقية والتحول الايسومرى للألكانات والهدرجة الهدامة للهيدروكربونات الثقيلة وفئة التفاعلات البطيئة وتشمل تحليق الألكانات بنزع الهيدروجين ونزع الألكيل من الأرينات .

المواد الحفازة فى عملية الاصلاح

يجرى الاصلاح فى الوقت الحاضر غالبا على مواد حفازة ثنائية الوظيفة تجمع بين الوظيفة الحمضية والوظيفة المهدرجة — النازعة للهيدروجين . وتستخدم فى الصناعة حفازات بلاتينية (محمولة على أكسيد الألومنيوم أو الفلور أو الكلور الفعال أو الألومنيوسليكات أو الزيوليت أو غيرها) وحفازات متعددة الفلزات تحوى ، الى جانب البلاتين ، الرينيوم والاريديوم والرصاص والجرمانيوم والقصدير وغيرها (محمولة على الحوامل السابقة) . ان أكثر هذه الحفازات انتشارا واستعمالا هى الحفازات التى يدخل فى تركيبها البلاتين والألومنيوم . فالبلاتين نشط جدا فى تفاعلات الهدرجة ونزع الهيدروجين ، ويساعد على تشكل المركبات العطرية ، كما يسهل

هدرجة الأوليفينات الوسطية دون أن يتشكل الكوك عندئذ وتبلغ عادة نسبة البلاتين فى المادة الحفازة ٠,٣ — ٠,٦٥ ٪ . والملاحظ أن ازدياد هذه النسبة عن الرقم المذكور يرفع فاعلية المادة الحفازة ويؤدى الى ازدياد العدد الأوكتانى للبنزين . ولكن النسبة العالية جدا منه أمر غير مرغوب فيه نظرا لأن تفاعلات نزع الميثيل وتفكك الألكانات الحلقية التى تخفض مردود البنزين تشتد فى هذه الحالة . وثمة عامل آخر يحدد نسبة البلاتين فى المادة الحفازة وهو أن سعره غال جدا .

يقوم أكسيد الألومنيوم فى المادة الحفازة المؤلفة من البلاتين والألومنيوم بتنفيذ الوظيفة الحمضية التى تعين نشاط المادة الحفازة فى تفاعلات التحول الايسومرى والهدرجة الهدامة . ولزيادة الحمضية يضاف الى أكسيد الألومنيوم ٠,٣ ٪ فلور أو ٠,٥ — ٢ ٪ كلور . ولكن رفع نسبة الهالوجين أكثر من ذلك يقوى خواص التكسير عند المادة الحفازة ويؤدى الى زيادة مردود الغاز . ويفضل الكلور على الفلور فى هذا المجال . فهو أقل تأثيرا على تفاعلات التكسير ، بالاضافة الى أنه ينظم التشتت العالى للبلاتين بقدرته على تشكيل معقد معه ومع أكسيد الألومنيوم .

يضيع قسم من الكلور أثناء العملية نتيجة تفاعله مع الرطوبة الموجودة فى المادة الأولية . ويتكون عندئذ كلوريد الهيدروجين الذى يسبب تآكلا شديدا للأجهزة . ولهذا فان أحد الشروط الواجب توفرها فى المادة الأولية لعملية الاصلاح هو ألا تتجاوز نسبة الماء فيها عن ١٠—٣ ٪ . وللتعويض عن الكمية المحتمل ضياعها من الكلور تضاف الى المادة الأولية باستمرار أو دوريا نسبة معينة من الكلوريدات العضوية (مثل ثنائى كلور الايثان أو رابع كلوريد الكربون أو كلوريد الايثيل) .

تنخفض فاعلية المادة الحفازة من جراء تسمم المراكز الفعالة فى البلاتين بالمركبات الكبريتية والنتروجينية أو نتيجة الانتشاف اللاعكوس للزرنيخ وتشكل الكوك أيضا . فلاطالة فترة عمل المادة الحفازة لا بد من تنقية المادة الأولية هيدروليا فى وحدة خاصة .

يؤدى استعمال المادة الأولية لفترة طويلة الى تكتل وتضخم بلورات

البلاتين بحيث يزداد قطرها من ٥ — ٧ الى ٢٠ نانومتر . وفى الوقت نفسه ، ينخفض السطح النوعى للحامل من ١٢٠ الى ٨٣ م٢/جم ، ويقل عدد المراكز الفعالة أيضا . هذا وتضاف منشطات خاصة للحيلولة دون اعادة تبلور اللاتين .

يرتبط تطور الاصلاح الحفزى فى السنوات الأخيرة بصنع مواد حفازة من البلاتين والرينيوم . وهذه الحفازات الجديدة تحتوى ، بالاضافة الى البلاتين (٠,٣ — ٠,٦ ٪) ، على نسبة من الرينيوم قدرها ٠,٣ — ٠,٤ ٪ . ويساعد استخدامها على خفض ضغط العملية من ٣,٥ الى ١,٥ — ٢ ميجاباسكال كما يرفع مردود البنزين ذى العدد الأوكتانى ٩٥ (الطريقة الاستكشافية) بنسبة قدرها ٦ ٪ تقريبا .

يعتمد تطوير عملية الاصلاح على ايجاد مواد حفازة متعددة الفلزات تحوى اضافات من القصدير والغاليوم والجرمانيوم والاندیوم والاريديوم . وتتمتع هذه الحفازات المتعددة الفلزات بثبات الحفازات الثنائية الفلز ، ولكنها تتصف بانتقائية أفضل وتؤمن مردودا أعلى من البنزين . وتعد حاليا مواد حفازة أقل تأثيرا بوجود الكبريت والنتروجين والماء فى المادة الأولية . ويكون البلاتين فيها مضافا الى الزيوليت . هذا ويزداد ثبات المادة الحفازة هنا باضافة العناصر الأرضية النادرة التى تؤمن تشتتا عاليا للبلاتين .

حركية الاصلاح وآثاره الحرارية

ان التفاعلات الأساسية فى عملية الاصلاح هى تفاعلات من الدرجة الأولى . ولا تختلف العلاقات الرياضية فيه على مواد حفازة مختلفة الا بالقيمة العددية للثوابت الخاصة بكل مادة حفازة على حدة . وتشير معطيات عمل الوحدات الصناعية للاصلاح بواسطة البلاتين الى أن طاقة التنشيط الظاهرية لتفاعل التعطير تساوى ٩٢ — ١٥٨ كيلوجول/مول وتبلغ فى حالة الهدرجة الهدامة ١١٧ — ٢٢٠ كيلوجول/مول .

والخاصية المميزة لجميع أشكال الاصلاح الحفزى هى أن احدى المرحلتين الأساسيتين فيه ، وهى التعطير ، ماصة للحرارة ، بينما تكون

المرحلة الثانية ، وهى الهدرجة الهدامة ، ناشرة للحرارة . ويتعلق الأثر النهائى بالنسبة بين الشدتين النوعيتين لهاتين المرحلتين . ويساعد ارتفاع درجة الحرارة على تعجيل تفاعلى التعطير والهدرجة الهدامة . وعندئذ يزداد مردود الأرينات ، وبالتالى يزداد العدد الأوكتانى للبنزين . وبالاضافة لذلك ، يتكون فى عملية الهدرجة الهدامة العديد من الهيدروكربونات الخفيفة ($C_3 - C_4$)، مما يؤدى الى خفض مردود البنزين . وعلاوة على ذلك ، فان نسبة الهيدروجين فى الغاز الدوار تتضاءل نظرا لاستهلاك كمية كبيرة منه فى تفاعلات الهدرجة الهدامة الأمر الذى يعجل تكويك المادة الحفازة . وانطلاقا من هذه العوامل كلها تكون درجة الحرارة المثلى لاجراء العملية مساوية ٤٨٠ — ٥٣٠°م .

ومع ازدياد السرعة الحجمية للعملية تصبح تفاعلات نزع الهيدروجين من الألكانات الحلقية والهدرجة الهدامة للألكانات الثقيلة والتحول الايسومرى للهيدروكربونات التفاعلات الرئيسية فى العملية ويتضاءل فيها دور تفاعلات تحليق الألكانات بنزع الهيدروجين ونزع الألكيل من المركبات العطرية والهدرجة الهدامة للهيدروكربونات الخفيفة . ويؤدى هذا التغير فى النسبة بين التفاعلات المختلفة الى ازدياد مردود البنزين فى حين ينخفض عدده الأوكتانى من جراء ذلك .

ونورد أدناه علاقة مردود وخواص البنزين المحضرا فى عملية الاصلاح الحفزى بالسرعة الحجمية للعملية :

	٢ ساعة$^{-1}$	٣ ساعة$^{-1}$	٤ ساعة$^{-1}$
مردود البنزين ، ٪	٩١,٨	٩٣,٩	٩٥,١
العدد الأوكتانى للبنزين (حسب الطريقة الاستكشافية)	٨٥	٨١	٧٦
نسبة الأرينات ٪ (حجما)	٤٣	٤٠,٥	٣٨

ويراعى فى الشروط الصناعية أن تكون السرعة الحجمية فى حدود ١ — ٣ ساعة$^{-1}$ وذلك تبعا لتركيب المادة الأولية والهدف المطلوب من العملية .

يطبق الاصلاح فى الصناعة لرفع العدد الأوكتانى للاجزاء البنزينية وللحصول على الأرينات التى تعتبر مادة أولية هامة فى الاصطناع البتروكيميائى .

وتجرى العملية فى وسط من غاز يحوى الهيدروجين [٧٠ — ٩٠ ٪ (حجما) H_2 والباقى هيدروكربونات دنيا] وفى الشروط التالية : درجة الحرارة ٤٨٠ — ٥٤٠°م والضغط ٢ — ٤ ميجاباسكال والسرعة الحجمية لورود المادة الأولية ١ — ٣ ساعة$^{-1}$ ، والنسبة بين كمية الغاز الدوار الحاوى على الهيدروجين والمادة الأولية ٦٠٠ — ١٨٠٠ م^3/م^3 .

تستخدم عادة الأجزاء البنزينية الناتجة من التقطير الأولى للبترول كمادة أولية فى الاصلاح الحفزى . ويتعين التركيب الجزئى للمادة الأولية بالمادة المراد الحصول عليها . فاذا كان الهدف من العملية هو الحصول على أرينات منفردة وجب أن تستخدم لتحضير البنزول والتولوين والزايلينات الأجزاء التالية الحاوية على الهيدروكربونات C_6 (٦٢ — ٨٥°م) و C_7 (٨٥ — ١٠٥°م) و C_8 (١٠٥ — ١٤٠°م) بالترتيب . واذا أجريت العملية بهدف الحصول على بنزين ذى عدد أوكتانى مرتفع ، كانت المادة الأولية الواجب استخدامها لهذا الغرض هى الجزء ٨٥ — ١٨٠°م الموافق للهيدروكربونات $C_9 - C_7$.

ان الناتجين الأساسيين فى عملية الاصلاح هما الغاز الحاوى على الهيدروجين والجزء السائل . ويستخدم الهيدروجين جزئيا للتعويض عن الخسارة التى تلحق بالغاز الدوار الحاوى على الهيدروجين . أما القسم الأكبر منه ، فيحول الى وحدات الهدرجة الهدامة والتنقية الهيدرولية للمنتجات البترولية . ويبلغ مردود الهيدروجين التجارى ذى التركيز ٩٠ ٪ (حجما) فى عملية الاصلاح على مادة حفازة من البلاتين ٠,٧ — ١,٥ ٪ (حجما) . هذا ويحضر من الغاز الحاوى على الهيدروجين أثناء تثبيته غاز جاف ($C_1 - C_2$ أو $C_1 - C_3$) وغازات مميعة ($C_3 - C_4$) أيضا .

يستعمل الجزء السائل كمكون عالى الأوكتان فى بنزين السيارات (عدده الأوكتانى ٨٥ حسب طريقة المحركات أو ٩٥ حسب الطريقة الاستكشافة) أو يحول للحصول على الأرينات

يتألف بنزين الاصلاح الحفزى من ٥٠ — ٦٠ ٪ (كتلة) أرينات وحوالى ٣٠ ٪ (كتلة) ألكانات و ١٠ — ١٥ ٪ (كتلة) ألكانات حلقية وأقل من ٢ ٪ (كتلة) مركبات غير مشبعة . وتتمثل الألكانات هنا أساسا بالجزء $C_6 - C_8$ ذى النسبة المرتفعة بين البنى الايسومرية والعادية . ويغلب وجود الأرينات $C_6 - C_8$ فى هذا البنزين . ونشير هنا الى أن بنزين الاصلاح الحفزى لا يجوز استعماله لوحده كوقود للسيارات نظرا لاحتوائه على نسبة كبيرة من الأرينات التى تزيد من تشكل السناج أو الهباب .

يمكن فصل الأرينات التالية من بنزين الاصلاح الحفزى : البنزول والتولوين واثيل البنزول وجميع ايسومرات الزايلينات والنفثالين والكومول الكاذب وبعض المنتجات الأخرى المستعملة فى الاصطناع العضوى . ويعتبر البنزول وأورتو وبارا الزايلين، كما هو معروف ، أهم المنتجات البتروكيميائية بين الأرينات فى حين أن التولوين وميتا الزايلين يستحضران بكميات تفوق كثيرا الطلب عليهما . ولهذا فانه لا يكتفى حاليا بالحصول على منتجات هامة اعتمادا على التولوين وميتا الزايلين ، وانما يجرى بنجاح تطوير عمليات نزع الألكيل منهما واشراكهما فى تفاعلات عدم التناسب والتحول الايسومرى (راجع الباب الرابع عشر) .

١٢ — ٤ . اصطناع مكونات الوقود العالية الأوكتان

للحصول على أنواع جيدة من البنزين يتراوح عددها الأوكتانى من ٩٣ الى ٩٨ (حسب الطريقة الاستكشافية) يركب بنزين الاصلاح مع الألكانات المتفرعة المتكونة فى عمليات التحول الايسومرى والألكلة والبلمرة . ويعار حاليا اهتمام متزايد لعمليات الحصول على الألكانات المتفرعة واستخدامها كمكونات فى البنزين التجارى نظرا للشروط القاسية التى تفرض على نسبة رباعى اثيل الرصاص فيه .

التحول الايسومرى للألكانات $C_4 - C_6$

تطبق تفاعلات التحول الايسومرى بشكل واسع فى صناعة معالجة

البترول . وعليه لا يجوز غض النظر عنها أثناء دراسة عمليات التكسير والاصلاح الحفزى . أضف الى ذلك أن هذه التفاعلات بحد ذاتها مهمة أيضا ، ويستعان بها لرفع العدد الأوكتانى عند وقود المحركات وللحصول على الايسوبيوتان .

ويحصل على المكون العالى الأوكتان فى البنزين بالتحول الايسيومرى للجزء $C_6 - C_8$ ، وهو أخف جزء فى بنزين التقطير المباشر . ويتلخص مبدأ هذه العملية فى أن الألكانات العادية الخفيفة ذات الأعداد الأوكتانية المنخفضة تتحول حفزيا الى هيدروكربونات ايسومرية موافقة ذات أعداد أوكتانية أعلى (راجع الباب السادس عشر) . أما التحول الايسومرى للألكانات العليا ، فلا يؤدى الى ارتفاع ملموس فى العدد الأوكتانى ، ولهذا لا يطبق فى الصناعة .

ثرموديناميكية وحركية وآلية التفاعلات . يجرى التحول الايسومرى الحفزى عادة كتفاعل من الدرجة الأولى ذى طاقة تنشيط ظاهرية تساوى ≈ ٤٠ كيلوجول/مول .

والتحول الايسومرى للألكانات عملية ناشرة للحرارة ، الا أن كمية الحرارة المنشرة ليست كبيرة وتعادل ٦ — ٨ كيلوجول/مول . ومع ارتفاع درجة الحرارة ينزاح التوازن الثرموديناميكى فى مزيج الألكانات العادية والمتفرعة باتجاه البنى غير المتفرعة والقليلة التفرع . ويجرى التحول الايسومرى فى وجود مواد حفزية حمضية حسب الآلية المتسلسلة الكربوكاتيونية . وتتعين المرحلة الأولى من العملية ، وهى تشكل الكربوكاتيون R^+ ، بالمادة الحفازة تليها مرحلة نقل السلسلة :

$$R^+ + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons RH + CH_3\dot{C}HCH_2CH_3$$

ويشكل التفاعلان التاليان حلقة السلسلة :

$$CH_3\dot{C}HCH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH(CH_3)\dot{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3\dot{C}(CH_3)CH_3$$

$$CH_3\dot{C}(CH_3)CH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH(CH_3)CH_3 + CH_3\dot{C}HCH_2CH_3$$

ويتحقق نمو السلسلة بتكرار هذه الحلقة .

أما قطع السلسلة ، فيتم نتيجة انتقال البروتون من الكاربوكاتيون الى المادة الحفازة .

ان الآلية الأكثر احتمالا فى وجود حفازات من النوع الالكترونى (الهدرجة ونزع الهيدروجين) هى الآلية الشقية (الجذرية) التى تسمح بحدوث تكسير أولى للجزيئات ، وذلك لأنه يلاحظ دوما أثناء التحول الايسومرى تشكل كمية ما من الهيدروكربونات الدنيا والعليا .

ويمكن عرض آلية التحول الايسومرى على مادة حفازة ثنائية الوظيفة على النحو التالى : يتم فى البداية نزع الهيدروجين من الألكان العادى على المركز الفعال للمادة الحفازة الفلزية ، ثم يتحول الألكن الناتج الى كربوكاتيون على المركز الحمضى ويتحول بعدها ايسومريا . وأخيرا ينفصل الألكان المتفرع بعد نقل السلسلة الى الألكان الأصلى :

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \underset{H_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} CH_3CH_2CH=CH_2 \overset{K_2,H^+}{\rightleftarrows} CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH_3$$

$$CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \overset{K_3}{\rightleftarrows} CH_3CH(CH_3)CH_3 + CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3$$

المواد الحفازة فى التحول الايسومرى . تعتبر المواد الحفازة الحمضية اكثر المواد الحفازة فاعلية فى تفاعلات التحول الايسومرى . ويمكن تقسيمها الى المجموعات التالية حسب تناقص فاعليتها :

١) هاليدات حمضية ($AlCl_3$ و $AlBr_3$ و BF_3 و $FeCl_3$ و $MgCl_2$ و $ZnCl_2$) مع منشطات مثل الأوليفينات أو الهاليدات الألكيلية .

٢) أحماض هيدروجينية ، مثل : حمض كلور السلفونيك ($ClSO_3H$) وحمض فلور السفلونيك (FSO_3H) وحمض باراتولوين السلفونيك ($C_7H_7SO_3H$) وحمض الفوسفوريك وحمض الكبريتيك وغيرها .

٣) أكاسيد حمضية (Al_2O_3 و SiO_2 و Cr_2O_3 و MoO_3 و ThO_2) وكبريتيدات (MoS_3 و MoS_2 و CoS) .

وتتصف بعض الحفازات الثنائية الوظيفة والمركبة من الفلزات الانتقالية أو أكاسيدها (WO_3 ، MoO_3 أو Pt ، Ni ، Co) مع الأكاسيد الحمضية بنشاط مرتفع فى التحول الايسومرى. ويمكن أن تنسب هذه المواد الحفازة الى النوع الالكترونى الحمضى .

كانت عملية التحول الايسومرى فى مراحل تطبيقها الأولى فى الصناعة تجرى على كلوريد أو بروميد الألومنيوم مع استخدام كمية قليلة من الألكن وكلوريد الهيدروجين الجاف كمنشطات . وكانت ايونات الكربونيوم تتشكل ، على ما يبدو ، حسب المخطط التالى :

$$HCl + AlCl_3 \rightleftarrows HAlCl_4$$

$$CH_3CH=CHCH_3 + HAlCl_4 \rightleftarrows (CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_3)AlCl_4^-$$

وكانت العملية تجرى فى درجة حرارة منخفضة نسبيا (٩٠ — ١٢٠°م) حيث يكون توازن التفاعل منزاحا باتجاه الألكانات المتفرعة . وكانت تؤخذ عليها النواقص التالية : التآكل الشديد الذى تسببه المادة الحفازة وصعوبة فصل الهيدروكربونات عن المادة الحفازة والانتقائية المنخفضة للعملية بسبب تشكل كمية كبيرة من النواتج الثانوية ، والخسارة الكبيرة فى المادة الحفازة نتيجة حلمأتها وذوبانها فى الهيدروكربونات (حوالى ١ ٪ ≡ كتلة) .

وبعد تطوير العملية أصبح يستعمل ، كمادة حفازة فيها ، محلول ٣ — ٨ ٪ $AlCl_3$ فى كلوريد الأنتيمون الثلاثى التكافؤ المنشط بحوالى ٥ ٪ (كتلة) من كلوريد الهيدروجين اللامائى . وكان يحافظ على درجة الحرارة فى حدود ٦٥ — ١٠٠°م . وكان يطبق ضغط قدره ٢ ميجاباسكال بغية اجراء العملية فى الطور السائل . وبالرغم من أن الخسارة فى كلوريد الألومنيوم انخفضت نوعا ما نتيجة هذه التدابير ، الا أن استهلاك المادة الحفازة بقى كبيرا الى حد كاف : ١ — ٢,٥ كجم من $AlCl_3$ و ٠,١٥ كجم من $SbCl_3$ للمتر المكعب ، واستمرت هذه المادة الحفازة المطورة تسبب تآكل الأجهزة أيضا .

ولقد أدت جميع هذه النواقص التى كانت تعقد تكنولوجيا العملية وتجعل استغلال الوحدات الصناعية أمرا صعبا الى أن التحول الايسومرى

على كلوريد الألومنيوم بدأ يفقد أهميته وتحل محله عملية أخرى تستخدم فيها مواد حفازة ثنائية الوظيفة من نوع المواد الحفازة المستخدمة فى عملية الاصلاح الحفزى . وهى عبارة عن فلزات من المجموعة الثامنة فى الجدول الدورى (Pt و Pd) محمولة بنسبة ٠,٢ — ١ ٪ على أكسيد الألومنيوم أو الزيوليت CaY و HY . وتتمتع هذه الحفازات بانتقائية كافية من أجل التحول الايسومرى للألكانات $C_5 - C_6$ الا أن فاعليتها ليست كبيرة . ولهذا تجرى العملية بين الدرجتين ٣٥٠ و ٤٠٠°م . وللحيلولة دون تكويك المادة الحفازة يراعى أن يبقى ضغط الهيدروجين فى الجملة فى حدود ١,٤ — ٤ ميجاباسكال .

تخفض درجة الحرارة العالية نسبة التحول الايسومرى الممكنة ثرموديناميكيا . ويمكن رفع فاعلية المادة الحفازة الثنائية الوظيفة وخفض درجة حرارة العملية عن طريق زيادة حمضية الحامل . اذ نرى مثلا أن المادة الحفازة المؤلفة من البلاتين أو البلديوم والمحمولة على أكسيد الألومنيوم المضاف اليه ٧ — ١٠ ٪ هالوجين تسمح باجراء العملية بين الدرجتين ١٠٠ و ١٣٠°م .

ان الشرط اللازم لحدوث التحول الايسومرى فى درجة حرارة منخفضة (كما فى حالة الاصلاح الحفزى) هو تنقية المادة الأولية والغاز الحاوى

الجدول ١٢ — ١

التحول الايسومرى للجزء البنتانى الهكسانى

مواصفات العملية	العملية فى درجة حرارة مرتفعة	العملية فى درجة حرارة منخفضة
المادة الحفازة	Pt على حامل	$Pt - Al_2O_3 - Cl$
درجة الحرارة، م	٣١٥ — ٤٨٢	٩٠ — ١٦٠
الضغط ، ميجاباسكال	٢,١ — ٦,٩	١,٢ — ٥,٠
النسبة المئوية الكتلية للايسومرات :		
الايسوبنتان فى الجزء C_5	٦٥	٧٥
٢ ، ٢ — ثنائى ميثيل البيوتان فى الجزء C_6	١٥	٢٥ — ٣٠
مردود النواتج الثانوية ، ٪ (كتلة)	١ — ٢ ٪ $C_1 - C_4$	٠,٥ ٪ $C_1 - C_4$

على الهيدروجين تنقية جيدة من شوائب الماء والكبريت والنتروجين والأكسيجين التى تسمم المادة الحفازة . وللتعويض عن كمية الهالوجين التى تأخذها المادة الحفازة تضاف الى المادة الأولية كمية قليلة جدا (حوالى أجزاء من عشرة آلاف بالمئة) من مركبات عضوية هالوجينية .

عمليات التحول الايسومرى الصناعية . نورد فى الجدول ١٢ — ١ مقارنة بين عمليتى تحول ايسومرى للجزء البنتانى الهكسانى تجرى الأولى فى درجة حرارة منخفضة والثانية فى درجة حرارة مرتفعة .

تخصص العمليتان للحصول على مكونات عالية الأوكتان لبنزين السيارات وتجريان تحت ضغط الهيدروجين للحيلولة دون تكويك المادة الحفازة . وكمادة أولية يستخدم أساسا الجزءان البنتانى والهكسانى أو مزيج منهما . وتتطلب العمليتان اعداد وتهيئة المادة الأولية سلفا ، أى تعريضها لتنقية هيدرولية ثم تجفيفها . ويتم فصل الألكانات العادية التى بقيت دون تفاعل من نواتج التحول الايسومرى بالاستعانة بعمليتى الامتزاز على مصافى جزيئية وتكرير التقطير . هذا ويؤدى اجراء عمليات التحول الايسومرى الى زيادة العدد الأوكتانى للأجزاء الأصلية بحوالى ٢٥ نقطة .

الألكلة الحفزية للألكانات المتفرعة بالألكنات

يحضر أحد مكونات البنزين ، وهو ألكيل البنزين بألكلة الألكانات المتفرعة بواسطة الألكنات . ويتم هذا التفاعل فى الصناعة فى وجود حمض الكبريتيك أو حمض فلوريد الهيدروجين . ويستخدم الايسوبيوتان كمادة أولية ألكانية ، وتعتبر البيوتيلينات العادية أهم الألكنات المستعملة فى هذه العملية . كما أن النواتج الأساسية لألكلة الايسوبيوتان بالبيوتيلينات هى ثلاثى ميثيل البنتانات . وقد اتفق على اعتبار العدد الأوكتانى لـ ٢ ، ٢ ، ٤ — ثلاثى ميثيل البنتان (الايسوأوكتان) مساويا ١٠٠ .

ثرموديناميكية وحركية وآلية التفاعلات . يعبر بوجه عام عن ألكلة الألكانات المتفرعة بواسطة الألكنات بالمعادلة التالية :

$$C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m} \longrightarrow C_{n+m}H_{2(n+m)+2}$$

ويرافق التفاعل انتشار كمية من الحرارة ، ولهذا يفضل اجراؤه فى درجة حرارة منخفضة .

وتجرى الألكلة فى وجود مواد حفازة حمضية حسب الآلية المتسلسلة الكربوكاتيونية :

ففى المرحلة الأولى يتفاعل الألكن مع بروتون المادة الحفازة :

$$CH_3CH=CHCH_3 + H^+A^- \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 + A^- \qquad (12.1)$$

ويتفاعل الكاتيون البيوتيلى مع الألكان المتفرع :

$$CH_3CH(CH_3)_2 + CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}(CH_3)_2 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \qquad (12.2)$$

ثم ينضم الكربوكاتيون البيوتيلى الثالثى الى جزىء الألكن :

$$CH_3\overset{+}{C}(CH_3)_2 + CH_3CH=CHCH_3 \longrightarrow CH_3C(CH_3)_2CH(CH_3)\overset{+}{C}HCH_3 \qquad (12.3)$$

ويتحول ايسومريا الكربوكاتيون الأوكتيلى الثانوى الى كربوكاتيون ثالثى أكثر ثباتا :

$$CH_3C(CH_3)_2CH(CH_3)\overset{+}{C}HCH_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_3C(CH_3)_2\overset{+}{C}(CH_3)CH_2CH_3 \\ CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CH_3 \\ CH_3\overset{+}{C}(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3 \end{cases} \qquad (12.4)$$

ويتفاعل الايون الناتج مع الألكان المتفرع الأصلى مكونا النواتج النهائية للتفاعل وهى الايسوأوكتانات وكربوكاتيونات جديدة :

$$CH_3\overset{+}{C}(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3 + CH_3CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3CH(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3 + CH_3\overset{+}{C}(CH_3)_2 \qquad (12.5)$$

وتشكل التفاعلات (12.3) — (12.5) حلقة السلسلة التى تتحقق بتكرارها العملية المتسلسلة .

ويتم قطع السلسلة بانتقال البروتون من الكربوكاتيون الى أنيون الحمض :

$$CH_3\overset{+}{C}(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3 + A^- \longrightarrow CH_2=C(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3 + H^+A^- \qquad (12.6)$$

يلاحظ أثناء الألكلة حدوث عدد من التفاعلات الثانوية مثل الألكلة الهدامة ، وبلمرة الألكنات وتفاعل الألكنات مع المادة الحفازة (الحمض) .

تحدث الألكلة الهدامة نتيجة التفكك — β للكربوكاتيونات الوسطية وتؤدى الى تشكل الهيدروكربونات $C_8 - C_{12}$. ويزداد دورها بارتفاع درجة الحرارة . أما بلمرة الألكنات ، فتعطى نواتج ذات كتلة جزيئية أكبر منها عند C_4 ، وهى لا تحدث فى حال وجود فائض من الايسوبيوتان . وأخيرا تتفاعل الألكنات مع المادة الحفازة مكونة الاسترات ويسبب هذا التفاعل انخفاض تركيز وفاعلية المادة الحفازة .

المواد الحفازة فى عملية الألكلة . تقسم المواد الحفازة المستعملة فى عملية الألكلة الى المجموعات التالية : مواد حفازة تقوم على كلوريد الألومنيوم وأخرى تقوم على الأحماض المعدنية (H_2SO_4 و HF و H_3PO_4) ومواد حفازة من الراتينجات ذات التبادل الايونى ومواد حفازة تحتوى على الزيوليتات .

لم تنتشر المواد الحفازة القائمة على كلوريد الألومنيوم فى الصناعة نظرا للمبادرة الفعالة للتفاعلات الثانوية (مثل البلمرة والألكلة الهدامة وما شابه ذلك) ولأن كلوريد الألومنيوم يتصف ببعض الصفات غير المرغوب فيها هنا (مثل الاسترطابية وقدرته على حت الأجهزة وغيرها) . ولكن الصناعة البترولية تعتمد أساسا فى هذا المجال على حمضى الكبريتيك وفلوريد الهيدروجين .

والألكلة عملية غير متجانسة يجرى فيها التفاعل الكيميائى فى الطور الحمضى وتتحدد سرعتها بانتشار المواد المتفاعلة من الطور الهيدروكربونى

الى الطور الحمضى ولهذا ينبغى خلط المواد خلطا جيدا كى يتكون فى الجملة مستحلب متجانس .

يراعى عادة أن يكون تركيز حمض الكبريتيك المستعمل هنا كمادة حفازة فى حدود ٩٦ — ٩٨ ٪ ، وذلك لأن ارتفاع التركيز عن هذه القيمة يساعد على حدوث تفاعلات أكسدة وسلفنة الهيدروكربونات . ومن ناحية اخرى ، فان التركيز الأقل من ذلك يؤدى الى زيادة سرعة تفاعل بلمرة الألكنات وتفاعلها مع حمض الكبريتيك (حيث تتكون كبريتات الألكيل) بالاضافة الى أنه يشكل خطرا على الأجهزة بتعرضها للتآكل . هذا ويبلغ مجموع ما يستهلك من حمض الكبريتيك فى العمليات الثانوية ١٠٠ — ١٦٠ كجم لكل طن من الألكيلات .

تختلف الألكلة فى وجود فلوريد الهيدروجين عنها فى حال استخدام حمض الكبريتيك . فهى تجرى دون أن ترافقها عمليا تفاعلات ثانوية حتى ولو ارتفعت درجة الحرارة قليلة (حتى ٢٠ — ٤٠°م) الأمر الذى يسمح باجراء العملية دون اللجوء الى التبريد . ويفضل HF على H_2SO_4 نظرا لأنه يشكل بسهولة مستحلبات مع الهيدروكربونات ولأن ذوبانية الايسوبيوتان فيه أعلى منها فى حمض الكبريتيك . ويساعد كل ذلك على خفض دور التفاعلات الثانوية فى العملية .

يجب أن يكون تركيز حمض فلوريد الهيدروجين المستخدم فى الألكلة مساويا ٨٠ — ٩٠ ٪ وأن يحوى أقل من ١ ٪ ماء . ويسهل فصل الماء من فلوريد الهيدروجين بالتقطير . هذا وتبلغ الكمية المستهلكة من HF فى العملية حوالى ٠,٧ كجم لكل طن من الألكيلات .

وثمة مواد حفازة أخرى لها مستقبل جيد فى هذا المجال وهى معقدات ثلاثى فلوريد البورون (البور) $BF_3 \cdot H_2O \cdot HF$ و $BF_3 \cdot H_2SO_4$ والمواد الحاوية على الزيوليتات .

تطبيق الألكلة فى وجود حمض الكبريتيك فى الصناعة . تجرى الألكلة فى وجود حمض الكبريتيك بين الدرجتين ٥ و ١٠°م وتحت ضغط قدره ٠,٦ — ١ ميجاباسكال. ويجب أن يكون تركيز حمض الكبريتيك مساويا

٩٦ — ٩٨ ٪ وأن تراعى النسب التالية بين الحمض والهيدروكربونات ١ — ١,٥ وبين الايسوبيوتان والبيوتيلينات من ٦ : ١ الى ١٥ : ١ .

ويعزى اجراء العملية فى درجة حرارة منخفضة الى ازدياد المردود التوازنى للألكانات المتفرعة وانخفاض دور التفاعلات الثانوية مثل التفكك — β للايونات الوسطية والسلفنة والأكسدة . وارتفاع الضغط هنا ضرورى لبقاء المزيج المتفاعل فى حالة سائلة . وعندما تكون النسبة بين الحمض والهيدروكربونات فى حدود ١ — ١,٥ يتحول الطور الهيدروكربونى الى مستحلب ويساعد وجود فائض من الايسوبيوتان على كبح عمليات البلمرة وازدياد مردود الألكيلات .

يستعمل الجزء البيوتانى البيوتيلينى الحاوى على ٨٠ — ٨٥ ٪ هيدروكربونات C_4 و ١٥ — ٢٠ ٪ هيدروكربونات C_3 و C_5 كمادة أولية لعملية الألكلة فى الصناعة ويحصل عليه من وحدات الحفز الحرارى .

لا تدخل الألكانات العادية $C_3 — C_5$ فى تفاعل الألكلة . ولهذا يفضل عدم وجودها فى المادة الأولية . ويعتبر الايسوبيوتان أهم الألكانات المتفرعة . ومن غير المناسب استعمال الايسوبنتان كمادة أولية فى عملية الألكلة نظرا لأنه أحد المكونات الهامة فى البنزين .

الجدول ١٢ — ٢

العلاقة بين مواصفات عملية ألكلة الايسوبيوتان وطول سلسلة الألكن

المواصفات	المادة الأولية		
	البروبيلين	البيوتيلين	الأميلين
مردود الألكيلات بالنسبة الى الألكنات، ٪ (حجما)	١٧٥ — ١٨٧	١٧٠ — ١٧٢	١٦٠
استهلاك الايسوبيوتان بالنسبة الى المادة الأولية الألكنية، ٪ (حجما)	١٢٧ — ١٣٥	١١١ — ١١٧	٩٦ — ١٤٠
العدد الأوكتانى للألكيلات			
طريقة المحركات	٨٧ — ٩٠	٩٢ — ٩٤	٨٧ — ٨٩
الطريقة الاستكشافية	٨٩ — ٩١	٩٢ — ٩٦	٨٨ — ٩٠

يؤثر تركيب الألكنات وكميتها فى المادة الأولية تأثيرا واضحا على مواصفات العملية . فالاثيلين لا يؤلكل عمليا الايسوبيوتان ولكنه يتبلمر ويتفاعل مع الحمض مكونا كبريتات الاثيل . أما البروبيلين ، فبالرغم من أنه يتفاعل مع الايسوبيوتان ، الا أن العدد الأوكتانى للألكيلات أقل منه فى حال استعمال البيوتيلينات (الجدول ١٢ — ٢) . وتشكل الأوليفينات العليا (C_5 وما فوق) أثناء التفاعل ايونات ذات كتلة جزيئية كبيرة وتتصف بميلها الى التفكك الأمر الذى يزيد مردود النواتج ذات الكتل الجزيئية الصغيرة . اذن ، فالبوتيلينات هى أفضل أفراد الألكنات $C_3 — C_5$ لعملية الألكلة .

وبالاضافة الى الناتج السائل (الألكيلات) ، يتكون فى العملية غاز جاف وجزء بيوتانى — بيوتيلينى وحمض الكبريتيك . وتستعمل الهيدروكربونات فى عمليات أخرى ، بينما يخضع حمض الكبريتيك المستعمل للتجديد أو يستفاد منه فى تنقية المنتجات الأخرى .

بلمرة الألكنات

تطبق عملية البلمرة فى صناعة معالجة البترول لتحويل البروبيلين والبيوتيلين معا الى بوليمر بنزينى هو مزيج من ديمرات وتريمرات وتترامرات وعدده الأوكتانى حوالى ٨٠ (حسب طريقة المحركات) .

يحصل ببلمرة البيوتيلين ، ومن ثم هدرجة الديمر (iso-C_8H_{18}) ، على ايسواوكتان تجارى يضاف الى البنزين بغية رفع عدده الأوكتانى . ويستخدم بولى الايسوبيوتيلين فى صناعة الكاوتشوك الاصطناعى ومغلظات (Thickeners) الزيوت . وتعطى بلمرة البروبيلين تريمرات وتترامرات تستخدم كمواد أولية فى انتاج المنظفات .

وتجرى البلمرة بطريقتين الأولى حرارية والثانية حرارية حفزية .

والبلمرة الحرارية تتم بين الدرجتين ٤٨٠ و ٥٥٠°م وتحت ضغط قدره ١٠ — ١٣,٥ ميجاباسكال . ومن عيوبها انتقائيتها المنخفضة وحدوث تكسير للنواتج فيها . وتطبق هذه الطريقة لبلمرة الألكنات $C_3 — C_5$.

أما البلمرة الحفزية ، فتجرى بين الدرجتين ١٦٠ و ٢٥٠°م وتحت ضغط قدره ٢,٥ — ٨ ميجاباسكال وتحضر المواد الحفازة لها اعتمادا على حمض الفوسفوريك . وهى عملية انتقائية ولا يلاحظ تكسير للنواتج فيها .

ثرموديناميكا العملية وآليتها . تكون بلمرة الألكنات ممكنة ثرموديناميكيا (أى عندما تأخذ طاقة جيبس الحرة قيمة سالبة) عند درجات أقل من الدرجتين ٥٠٠ و ٥٥٠°م وهى عملية ناشرة للحرارة ، ويبلغ الأثر الحرارى فيها ٧١ ± ٨ كيلوجول/مول من الأوليفين المتبلمر . وتزداد النسبة التوازنية للبلمرة بارتفاع الضغط وانخفاض درجة الحرارة .

تجرى البلمرة الحفزية حسب آلية كربوكاتيونية تتألف من المراحل التالية (فى مثال البروبيلين) :

١) تشكل بروتون الألكن مع المادة الحفازة :

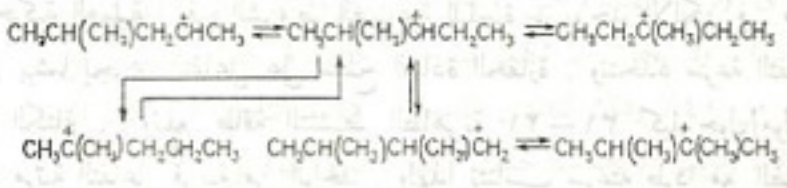
$$CH_2 = CHCH_3 + HA \longrightarrow (CH_3\overset{+}{C}HCH_3)A^-$$

٢) انضمام الايون المتكون الى جزىء الألكن عند الرابطة ـ π :

$$CH_3\overset{+}{C}HCH_3 + CH_2 = CHCH_3 \longrightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2\overset{+}{C}HCH_3$$

وباستطاعة الايون الهكسيلى أن يضم فيما بعد عدة جزيئات أخرى من الألكن مكونا الايونات C_9 و C_{12} .

٣) التحول الايسومرى للايونات . وهنا تتحول الكربوكاتيونات الثانوية الى كربوكاتيونات ثالثية أكثر ثباتا :



وتتعرض الايونات C_9 و C_{12} للتحول الايسومرى أيضا الا أنها تتفكك بسهولة فيما بعد مكونة نواتج يكون فيها عدد ذرات الكربون من غير مضاعفات العدد ثلاثة .

٤) ينتهى التفاعل بانتقال البروتون من الكربوكاتيون الى المادة الحفازة أو الألكن الأصلى . ويحتمل هنا أيضا فصل ايون الهيدريد من الألكن الأصلى بواسطة الكربوكاتيون . ففى هذه الحالة يتكون ايون ألكنيلى يؤدى تحوله فيما بعد الى تشكل نواتج غير مشبعة وترتبط ارتباطا متينا بسطح المادة الحفازة .

المواد الحفازة فى عملية البلمرة . تعتمد المواد الحفازة المستعملة فى البلمرة الكاتيونية لحفز بلمرة الألكنات $C_3 - C_4$ المؤدية الى الحصول على مزيج من الألكنات المتفرعة التى تتقطر فى مجال درجات غليان أنواع البنزين المختلفة . وتستخدم عمليا من بين هذه المواد الحفازة مادتان تقومان على حمض الفوسفوريك وهما حمض الفوسفوريك الصلب وحمض الفوسفوريك السائل . ويحضر حمض الفوسفوريك الصلب باشباع مسحوق الدياتوميت أو الكيزلجور بمحلول H_3PO_4 ثم تشكيل أقراص منه وتحميصها بين الدرجتين ٣٠٠ و ٤٠٠° مئوية . ويكون تركيب المادة الحفازة على وجه التقريب $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$. وهنا يظهر حمض الفوسفوريك مرتبطا كيميائيا بأكسيد السليكون وممتزا فيزيائيا . أما حمض الفوسفوريك السائل على الكوارتز ، فيتألف من حبيبات من الكوارتز مطلية بطبقة رقيقة من الحمض. وتمتاز هذه المادة الحفازة عن المادة الأولى بأنها تتجدد بسهولة بغسلها بالماء واشباعها بحمض طازج . وعيبها الوحيد هو أن الحمض يجرف ميكانيكيا من على سطح الكوارتز .

ونشير أخيرا الى أن بعض المواد الحفازة الحاوية على الزيوليت تقوم بدور فعال فى هذه العملية أيضا .

حركية العملية . فى الشروط الصناعية للبلمرة ، يوجد الألكن فى طور غازى بينما يجرى التفاعل على سطح المادة الحفازة . وتتحدد سرعة التفاعل بتغير الكتلة . وتبلغ طاقة التنشيط الظاهرية ٢١ — ٣١ كيلوجول/مول . وتكون مرتبة التفاعل قريبة من الواحد . ولهذا تتناسب سرعته طردا مع الضغط الجزئى للألكن .

ولا يجب أن تكون درجة حرارة العملية منخفضة جدا لأنه عند الدرجة ١٣٠° مئوية يبدأ تشكل الاثيرات بدلا من حدوث البلمرة . كما لا يجوز

رفع درجة الحرارة كثيرا لأن احتمال تفكك الكربوكاتيونات البوليمرية يزداد فوق الدرجة ٢٢٠° مئوية . وعلاوة على ذلك يشتد تفاعل انفصال ايون الهيدريد من الألكن الأصلى عند درجة حرارة مرتفعة الأمر الذى يؤدى الى ارتفاع مردود النواتج الراتينجية غير المشبعة التى تحيط بسطح المادة الحفازة وتحجبه عن وسط التفاعل . هذا وتصبح البلمرة غير ممكنة ثرموديناميكيا فوق الدرجة ٢٧٠°م .

ان ارتفاع الضغط لن يعجل العملية فحسب ، وانما يزيد من « عمر » المادة الحفازة أيضا لأنه يحتفظ فى الطور السائل بالنواتج الأوليجومرية التى تجرف الرواسب الراتينجية من على سطح المادة الحفازة . والضغط لا يساعد على تثقيل البوليمر البنزينى نظرا لأن الكربوكاتيونات البوليمرية ذات الكتلة الجزيئية العالية تتفكك بسرعة عند درجة حرارة العملية .

وللحيلولة دون حدوث تفاعلات ثانوية توقف العملية قبل نفاد كمية الألكنات بحيث تكون نسبة التحول حوالى ٩٠٪ . وتتعين هذه النسبة بدرجة الحرارة والضغط وفاعلية المادة الحفازة . وتبعا لهذه العوامل تبلغ السرعة الحجمية ١,٧ — ٤ ساعة$^{-1}$.

الحصول صناعيا على البوليمر البنزينى . تجرى بلمرة الألكنات صناعيا بهدف الحصول على البوليمر البنزينى بين الدرجتين ١٧٥ و ٢٤٥°م وتحت ضغط قدره ≈ ٦ ميجاباسكال وفى وجود مواد حفازة تقوم على حمض الفوسفوريك . ولا تستخدم الألكنات النقية كمادة أولية هنا بل تستعمل بدلا منها الأجزاء الهيدروكربونية الناتجة من العمليات الحرارية الحفزية والتفكك الحرارى ونزع الهيدروجين وبخاصة الجزء البروبانى والبروبيلينى والجزء $C_3 - C_4$. ولا يجوز أن تكون نسبة الألكنات فى المادة الأولية أقل من ٢٠٪ وأكثر من ٤٠٪ وذلك لتفادى التسخين الشديد الناجم عن كون العملية ناشرة للحرارة . وترتب الألكنات حسب ميلها للبلمرة كما يلى :

الايسوبيوتيلين > البيوتيلين > البروبيلين > الاثيلين

والبوليمر البنزينى عبارة عن مزيج من بوليمرات ذات كتلة جزيئية صغيرة نسبيا ويتقطر بين الدرجتين ٢٠٠ و ٢٥٠° مئوية ويتألف من ٩٤٪ ألكنات

و ٥٪ الكانات والكانات حلقية و ١٪ أرينات . ونورد فى الجدول ١٢ — ٣ المواصفات الخاصة بوحدة البلمرة أثناء الحصول على البوليمر البنزينى والمادة الأولية اللازمة فى الصناعة البتروكيميائية .

وللبوليمر البنزينى عدد أوكتانى يساوى عادة ٨٢ — ٨٤ (حسب طريقة المحركات) أو ٩٦ — ٩٧ (حسب الطريقة الاستكشافية) . وهو يتصف بقدرة جيدة جدا على الامتزاج : اذ يتصرف فى مزيج مع أنواع البنزين الأخرى كناتج ذى عدد أوكتانى يتراوح ، تبعا لطبيعة المكونات التى يمتزج معها ، بين ٩٠ و ١٣٠ (طريقة المحركات) .

الجدول ١٢ — ٣

مردود (٪ كتلة) نواتج بلمرة الجزء البروبانى — البروبيلينى

المواصفات	الحصول على البوليمر البنزينى	الحصول على مادة أولية للصناعة البتروكيميائية
نسبة البروبيلين فى المادة الأولية	٤٤	٤٤
النواتج :		
مادة بوليمرية ثابتة	٣٤٫٨	٣٢٫٤٦
بما فى ذلك الجزء الذى يبدأ الغليان فى الدرجة ١٢٥°م (ديمرات)	—	٥٫٠٥
الجزء ١٢٥ — ١٧٥°م (تريمرات)	—	٨٫٢١
الجزء ١٧٥ — ٢٦٠°م (تترامرات)	—	١٩٫٢٩
الجزء الذى يبدأ الغليان فى الدرجة ٢٠٥°م	٣١٫٢	—
المتبقى فوق الدرجة ٢٠٥ مئوية	٣٫٦	—
المتبقى فوق الدرجة ٢٦٠ مئوية	—	٢٫٣١
الجزء البروبانى — البروبيلينى المعالج	٦٤	٦٤٫٠٣
الخسارة	١٫٢	١٫٢

الباب الثالث عشر

أكسدة هيدروكربونات البترول ومشتقاتها

١٣ — ١ . آلية تفاعل الأكسدة

أدت الابحاث التى قام بها سيميونوف وايمانويل وفريق كبير من البحاثة الآخرين الى وضع المبدأ العام لآلية تفاعلات أكسدة الهيدروكربونات (RH) والمركبات العضوية الأخرى .

وتشمل الأكسدة على المراحل الأساسية التالية : نشوء السلسلة ونمو السلسلة وتفرع السلسلة وقطع السلسلة وكذلك التفكك الجزيئى للهيدروبيروكسيد الذى يعطى نواتج مختلفة للأكسدة .

نشوء السلسلة. تنشأ السلسلة فى غياب المواد الحفازة من جراء مهاجمة الأكسيجين لجزىء الهيدروكربون وفق التفاعلين التاليين :

$$RH + O_2 \longrightarrow R\bullet + HO_2\bullet$$
$$2RH + O_2 \longrightarrow 2R\bullet + H_2O_2$$

وتتغير طاقة الرابطة $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$، تبعا لطبيعة المركب من ٢٩٠ الى ٤٢٠ كيلوجول/مول . ويكون نشوء السلسلة حسب التفاعل ثلاثى الجزىء أفضل طاقيا منه حسب التفاعل ثنائى الجزىء وذلك عندما تكون طاقة الرابطة المنقطعة $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ أقل من ٣٨٠ كيلوجول/مول .

فمثلا ، يتم نشوء السلسلة أثناء أكسدة الديكان والترالين وحلقى الهكسان حسب التفاعل ثلاثى الجزىء ، بينما يحدث ذلك وفق تفاعل ثنائى الجزىء فى حالة أكسدة ميثيل اثيل كيتون والكحول الاثيلى بين الدرجتين ١٤٥ و٢٠٠°م وتحت ضغط قدره ٥ ميجاباسكال. وفى بعض الحالات تكون عملية نشوء السلاسل عملية لامتجانسة وتجرى على جدران وعاء التفاعل .

وتنشأ الشقوق (الجذور) الحرة (عملية المبادرة) من جراء التأثير الذى تحدثه طاقة خارجية على الجملة (المبادرة الكيميائية الضوئية وفعل الاشعاعات المؤينة واستخدام المواد الحساسة ضوئيا) .

هذا وتستخدم مركبات الفلزات ذات التكافؤ المتغير ، مثل الايونات Mn^{3+} ، كمبادرات (initiators) فى تفاعلات أكسدة الهيدروكربونات :

$$RH + Mn^{3+} \longrightarrow R\cdot + Mn^{2+} + H^+$$

التفاعلات الأساسية لنمو السلسلة . ذكرنا أن شقا حرا يتكون فى الجملة نتيجة نشوء أو تفرع السلسلة . وهنا يبدأ هذا الشق الحر R• سلسلة من التحولات ذات الطابع المؤكسد:

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot$$

$$RO_2\cdot + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R\cdot$$

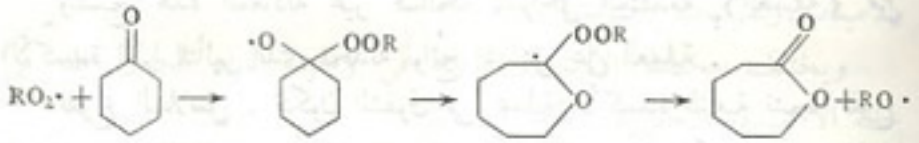
يتم ضم الشق R• الى الأكسيجين بسرعة كبيرة ودون طاقة تنشيط تذكر (يبلغ ثابت سرعة التفاعل 10^{7} — 10^{8} لتر/(مول · ثانية) . وبعد ذلك يتكون الهيدروبيروكسيد (الحمض) من تفاعل الشق RO_2• مع الهيدروكربون. وتتراوح طاقة تنشيط هذا التفاعل من ١٧ الى ٦٨ كيلوجول/مول .

يمكن أن يشيع التكافؤ الحر عند الشق البيروكسيدى نتيجة انفصال الذرة H من الجزىء أو الشق نفسه . وعندئذ يحدث تحول ايسومرى داخل الجزىء يكون من جرائه شق يحوى مجموعة هيدروبيروكسيدية وتكافؤا حرا عند ذرة كربون أخرى . ولا يتعرض تفاعل الشق البيروكسيدى مع الرابطة $H-\overset{|}{C}-$ فى الوضعين - β و - γ لأية عوائق فراغية . ولهذا يجب أن يجرى بسهولة نسبيا .

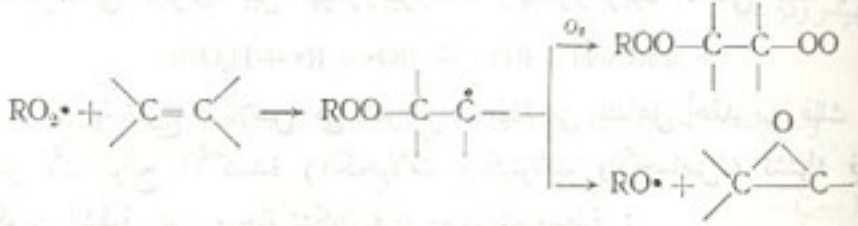
وبعد أن تتكون نواتج التفاعل وتزداد كميتها فى الجملة تصبح الشقوق RO_2• قادرة على التفاعل ليس فقط مع المادة الأصلية وانما تتفاعل مع النواتج الأكثر نشاطا مثل الهيدروبيروكسيدات والكحولات والكيتونات والاسترات .

وهكذا ، فان النسبة بين ثوابت سرعات تفاعل الديكان وهيدروبيروكسيد الدتسيل و ٢ ـ الديكانول مع الشق البيروكسيدى RO_2• تساوى ١ : ١٣ : ٦٫٣.

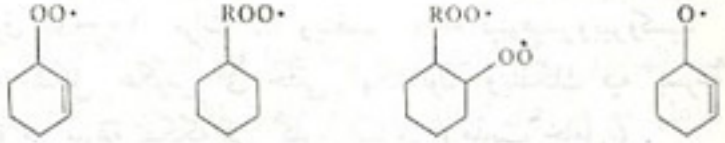
والشق البيروكسيدى لا يستطيع فقط فصل ذرة الهيدروجين من المشتقات الكيتونية ، وانما ينضم الى المجموعة الكربونيلية أيضا :



وبامكان الشق البيروكسيدى الانضمام الى الرابطة الثنائية فى المركبات غير المشبعة حيث يتكون عندئذ بيروكسيد بوليمرى وأكسيد الألكن :



وهكذا ، فان استهلاك الألكنات الحلقية يتم فى اتجاهين متوازيين باشتراك الرابطة $H-\overset{|}{C}-$ و $>C=C<$ والمراكز الفعالة المختلفة :



وفى بعض الحالات ، يمكن أن يحدث أثناء الأكسدة فى الطور السائل ، الى جانب التفاعل الأساسى لنمو السلسلة ، تحول ايسومرى للشقوق البيروكسيدية تنقطع فيه الرابطة $-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-$ وتتكون بنتيجته مركبات كربونيلية وشقوق ألكوكسيلية :

$$RO_2\cdot \longrightarrow R'CHO + R''O\cdot$$

وفى البداية تخضع سرعة أكسدة الهيدروكربونات (W_{oxid}) للمعادلة

$$W_{oxid} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} c_{RH} \sqrt{W_i}$$

حيث k_2 ثابت سرعة نمو السلسلة ، لتر/(مول ، ثانية) و k_6 ثابت سرعة

قطع السلسلة ، لتر/(مول ، ثانية) و c_{RH} تركيز المادة المتفاعلة ، مول/لتر و W_i سرعة المبادرة ، مول/(لتر ، ثانية) .

وتصبح هذه المعادلة غير صالحة للمراحل المتقدمة (العميقة) من الأكسدة نظرا للتأثير الذى تحدثه نواتج التفاعل على العملية .

تفرع السلاسل . تتكون الشقوق فى عملية الأكسدة النامية نتيجة تفرع السلاسل باشتراك الهيدروبيروكسيد . والهيدروبيروكسيد لا يتفكك حسب تفاعل احادى الجزىء فحسب $ROOH \rightarrow RO\bullet + \bullet OH$ ، وانما يتفكك نتيجة التفاعل ثنائى الجزىء بين الهيدروبيروكسيد والهيدروكربون الأصلى أيضا :

$$ROOH + RH \xrightarrow{k_3} RO\bullet + R\bullet + H_2O$$

ان آلية تفرع السلاسل فى المراحل العميقة من التفاعل أعقد من ذلك ، نظرا لأن نواتج الأكسدة (الكحولات والكيتونات والأحماض) تشترك فى تكوين الشقوق عبر مرحلة تتكون فيها معقدات وسطية :

$$ROOH + nRCOOH \rightleftarrows [ROOH...nRCOOH] \longrightarrow RO\bullet + \bullet OH + nRCOOH$$

فمثلا ، يعجل حلقى الهكسانون تفكك هيدروبيروكسيد ثالثى — البيوتيل الى شقوق ٧ — ١٠ مرات . وينضم α — كيتوهيدروبيروكسيد حلقى الهكسانون بشكل عكوس الى حلقى الهكسانون ويتفكك فيه بسرعة أكبر بـ ٢٧ مرة من سرعة تفككه فى كلور البنزول (مذيب خامل) .

وقد يحدث ، الى جانب التفكك الشقى للهيدروبيروكسيدات تفكك جزيئى لها (ROOH ← نواتج جزيئية للأكسدة) يؤدى الى كبح العملية .

قطع السلاسل فى الأكسدة السائلة . تتلاشى الشقوق الحرة عند تماسها مع جدران المفاعل أو نتيجة ما يسمى بالقطع التربيعى . وبما أن لزوجة الوسط عالية فى الطور السائل ، لذا يكون من الصعب نفوذ الشقوق الى جدار المفاعل ويبقى القطع التربيعى للسلاسل العملية الأساسية هنا :

$$\left.\begin{aligned} R\bullet + R\bullet &\xrightarrow{k_4} \\ R\bullet + RO_2\bullet &\xrightarrow{k_5} \\ RO_2\bullet + RO_2\bullet &\xrightarrow{k_6} \end{aligned}\right\} \longrightarrow \text{نواتج جزيئية}$$

تبلغ طاقة تنشيط هذه التفاعلات ٤ — ٨ كيلوجول/مول . ويحدث القطع الخطى للسلاسل نتيجة فعل المثبطات (inhibitors) مثل الفنولات والأمينات والمركبات الكبريتية وغيرها .

ويختلف مخطط الأكسدة السائلة فى وجود المواد الحفازة عنه فى حالة الأكسدة اللاحفزية .

تتم مبادرة السلاسل فى المرحلة الأولى من الأكسدة وفى وجود مركبات الفلزات ذات التكافؤ المتغير (ML) عن طريق تفاعل المادة الحفازة مع الهيدروكربون :

$$RH + M^{n-1}L_x \longrightarrow M^{n-1}L_{x-1} + R\bullet + HL$$

والمرحلة الحدية للعملية هنا هى انتقال الالكترون وليس قطع الرابطة

$$\cdot\!-\!\underset{|}{\overset{|}{C}}\!-\!H$$

تنشأ السلاسل فى وجود الأكسيجين حسب المخطط التالى :

$$O_2 + M^nL_x \rightleftarrows [M^{n+1}L_x^{\delta+} \ldots O_2^{\delta-}] \begin{cases} \xrightarrow{RH} M^{n+1}L_xOH + RO\bullet \\ \longrightarrow M^{n+1} + L_xOOH + R\bullet \end{cases}$$

تلعب الهيدروبيروكسيدات دورا هاما جدا فى تفاعل الأكسدة الحفزية . اذ أن تفاعلها مع فلز ذى تكافؤ ثابت أو متغير يؤدى اما الى تعجيل الأكسدة (وهذا ما يحدث غالبا) أو الى كبحها .

ويلاحظ فى معظم الحالات أن درجة التفاعل تقترب من الصفر كلما ازداد تركيز الهيدروبيروكسيد . ويعزى ذلك الى تشكل معقدات وسطية :

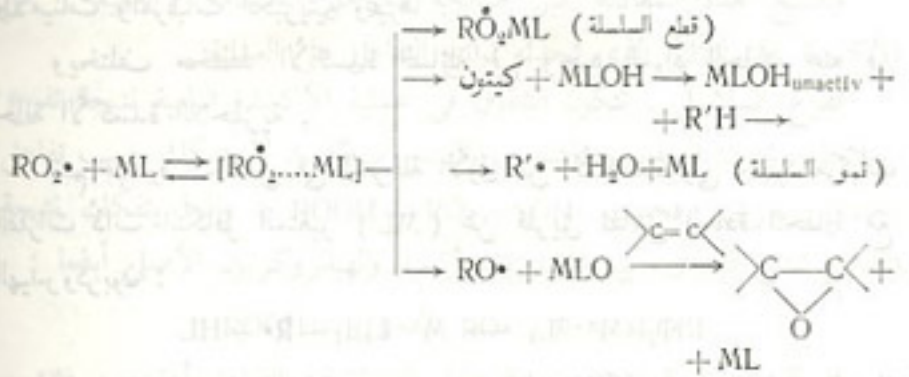
$$nROOH + mM^{n+} \overset{k_3}{\rightleftarrows} nROOHmM^{n+}$$

والمعقد المتكون غير ثابت . وهو يتفكك معطيا النواتج النهائية للتفاعل :

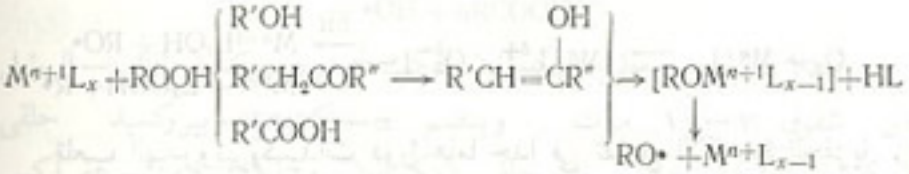
$$nROOHmM^{n+} \xrightarrow{k} RO\bullet + OH^- + M^{n+1} + (n-1)\,ROOH + (m-1)\,M^{n+}$$

$$n_1ROOH + m_1M^{n+1} \overset{K}{\rightleftarrows} n_1ROOHm_1M^{n+1} \longrightarrow ROO\bullet + H^+ + M^{n+} + (n_1-1)\,ROOH + (m_1-1)\,M^{n+1}$$

ونورد فيما يلى مخططا عاما لاشتراك مركبات الفلزات ذات التكافؤ المتغير فى تفاعلات نمو وقطع السلاسل :



وفى المراحل العميقة من الأكسدة تتجمع كميات من الكحولات والكيتونات والأحماض ، حيث تتفاعل مع المادة الحفازة وتشكل مصدرا اضافيا للشقوق الحرة (تفرع السلسلة) :



١٣ — ٢ . أكسدة الهيدروكربونات

أكسدة الألكانات

أكسدة الألكانات الخفيفة . تجرى عملية الأكسدة فى الصناعة على الميثان والبروبان والبيوتان بصورة رئيسية ، وتزداد سرعتها من الميثان الى البيوتان . ومن الصعب التحكم بالعملية وضبطها نظرا لأن نواتج الأكسدة (الكحولات والألدهيدات والكيتونات) تتأكسد بسهولة أكبر من أكسدة المادة الأولية .

تقسم عمليات أكسدة الهيدروكربونات الغازية الى عمليات منخفضة الحرارة نسبيا (١٥٠ — ٢٥٠°م) وعمليات مرتفعة الحرارة (٤٠٠ — ٦٠٠°م) .

ففى هذه الشروط يمكن توجيه العملية فى الاتجاه المطلوب باستخدام فائض من الهيدروكربونات وجعل فترة بقاء النواتج فى وسط التفاعل قصيرة .

وللحصول على الفورمالدهيد بشكل رئيسى تستخدم مركبات المنجنيز أو النحاس كمواد حفازة :

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \longrightarrow CH_3OH - 129{,}8 \text{ kJ/mole}$$
$$CH_3OH + 0{,}5O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O - 147{,}4 \text{ kJ/mole}$$

ويتكون غالبا حمض الفورميك أثناء أكسدة الميثان فى وجود البلاتين أو البلاديوم :

$$HCHO + 0{,}5O_2 \longrightarrow HCOOH - 275{,}1 \text{ kJ/mole}$$
$$HCHO + 0{,}5O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O - 242 \text{ kJ/mole}$$

أما الأكسدة اللاحفزية للميثان تحت الضغط الجوى العادى ، فتؤدى أساسا الى الحصول على أكسيد الكربون :

$$CH_3OH \longrightarrow CO + 2H_2$$

وتتمثل آلية الأكسدة غير الكاملة للميثان فى الدرجة ٤٠٠° م وتحت الضغط الجوى العادى بالمعادلات التالية :

$$CH_4 \longrightarrow CH_3\bullet + H\bullet$$
$$CH_3\bullet + O_2 \longrightarrow CH_3OO\bullet$$
$$CH_3OO\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3COOH + CH_3\bullet$$
$$CH_3COOH \longrightarrow HCHO + H_2O$$
$$CH_2O + O_2 \longrightarrow HCO\bullet + HO_2\bullet - 134 \text{ kJ/mole}$$
$$CH_3O\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_3\bullet$$
$$HO\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3\bullet + H_2O$$

وهلمجرا ...

وتكون سرعة نمو السلاسل أثناء تفاعل الفورمالدهيد مع الأكسيجين فى الدرجة ٤٢٥°م أكبر بخمس مراتب من سرعة نمو السلاسل أثناء تفاعل الميثان مع الأكسيجين :

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CH_3\bullet + HO_2\bullet$$

وعندما تجرى العملية فى الدرجة ٣٤٠°م وتحت الضغط ١٠,٦ ميجاباسكال وتكون النسبة بين الميثان والأكسيجين ٩ : ١ ، فان نسبة تحول الميثان تبلغ ٢٢٪ ويساوى مردود كل من الكحول الميثيلى والفورمالدهيد على التوالى ١٧٪ و ٠,٧٥٪ كما يتكون هنا ثانى أكسيد الكربون والماء أيضا .

وتعود الأفضلية فى تشكل الكحول الميثيلى هنا الى حدوث التفاعلين التاليين فى حجم الجملة :

$$CH_3OO\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_3O\bullet$$
$$CH_3O\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_3\bullet$$

وفى الضغوط المنخفضة تجرى العملية أساسا على سطح المفاعل ويتكون الفورمالدهيد عندئذ :

$$CH_3OO\bullet \longrightarrow HCHO + \bullet OH$$

وعند أكسدة الميثان مع ٣ — ١٣٪ O_2 فى الدرجة ٣٥٠°م والضغط ١٥ — ٢٠ ميجاباسكال وفوق مواد تلامس من النحاس والفضة يتحول ٧٥٪ منه الى كحول ميثيلى (تبلغ نسبة تحول الميثان حوالى ٥٪) .

وفى الصناعة تجرى أكسدة الألكانات فى الطور الغازى بتطبيق الشروط التالية : وجود فائض كبير من الهيدروكربون ودون مواد حفازة وتحت الضغط وبين الدرجتين ٣٣٠ و ٣٧٠°م . ثم تبرد نواتج الأكسدة بسرعة برشها بالماء الذى يمتص المركبات الحاوية على الأكسيجين وتعاد الهيدروكربونات التى لم تتفاعل الى دورة الأكسدة من جديد . وتجدر الاشارة هنا الى أن النسبة بين الهيدروكربون والهواء تؤثر تأثيرا ملموسا على مردود النواتج المطلوبة (الجدول ١٣ — ١) . ويبلغ تركيز الأكسيجين ٤ — ٥٪ .

يزداد مردود المركبات الحاوية على الأكسيجين بانخفاض درجة الحرارة ولكن سرعة التفاعل تنخفض عندئذ بشكل حاد . أما ارتفاع الضغط ، فيؤدى الى زيادة سرعة الأكسدة ومردود الكحولات . وتحدد مدة التحول بثانية الى ثانية ونصف الثانية ، ففى حال بقاء المزيج المتفاعل فترة أكبر من ذلك فى وسط التفاعل ينخفض مردود المركبات الحاوية على الأكسيجين على حساب تفاعل تشكل ثانى اكسيد الكربون الذى يشتد فى هذه الحالة .

الجدول ١٣ — ١

تركيب نواتج أكسدة البروبان فى الدرجة ٢٧٥°م، ٪ (كتلة)

النواتج	النسبة بين البروبان والهواء				
	٢٠ : ١	١٥ : ١	٣,٦ : ١	١,٢٥ : ١	٠,١٥ : ١
ألدهيدات	١٢,٥	٦,٦	١٢	١٦,١	١٦,٧
كحولات	١٧,٣	٢٥,٧	٢٣	٣٣,١	٣٤,٥
كحول ايسوبروبيل	٢,٧	٦,٩	٥,٢	٥,٢	١٤,٤
أسيتون	١,٢	١,٤	١,٣	٠,٣	٧,٤
أحماض	١٣,٩	١٣,٤	١٥,٢	٨,٩	١٢,٥
مجموع نواتج التكاثف	٤٧,٦	٥٦	٥٦,٧	٦٣,٦	٨٥,٥
ثانى أكسيد الكربون	٣١,٥	٢٥	٢٢,١	١٠,٥	٦,٥
أكسيد الكربون	٢٠,٩	١٩	٢١,٢	٢٥,٩	٨,٠

أكسدة البيوتان وأنواع البنزين المختلفة

يحضر فى الولايات المتحدة الأمريكية أكثر من ١٠٠ ألف طن من الأسيتالدهيد بأكسدة البروبان والبيوتان ويبلغ مجموع استهلاك الأسيتالدهيد حوالى ٥٠٠ ألف طن . ويوجه اهتمام كبير لعمليات أكسدة البروبان والبيوتان بين الدرجتين ١٥٠ — ٢٠٠°م وفى الطور السائل .

وفى الاتحاد السوفييتى تتم أكسدة البيوتان صناعيا فى محلول من حمض الخليك وفى وجود أملاح الكوبلت أو المنجنيز ٠,٣٪ (كتلة) مادة حفازة . وتجرى العملية بين الدرجتين ١٦٥ و ٢٠٠°م وتحت ضغط قدره ٦ — ٨ ميجاباسكال مع دفع المواد المتفاعلة باستمرار الى وسط التفاعل . ويحصل من كل ١٠٠ جزء (بالكتلة) من البيوتان على حوالى ٨٠ — ١٠٠ جزء من حمض الخليك و ١٢,٦ جزءا من ميثيل الأسيتات و ٧,٦ أجزاء من اثيل الأسيتات و٦,٦ أجزاء من ميثيل اثيل كيتون . كما وتتكون كميات قليلة من الأسيتون والأسيتالدهيد وثنائى الأسيتيل وبيوتيل الأسيتات وحمض الفورميك والكحول الميثيلى والكحول الاثيلى والكحول البيوتيلى ومركبات ثنائية الوظيفة .

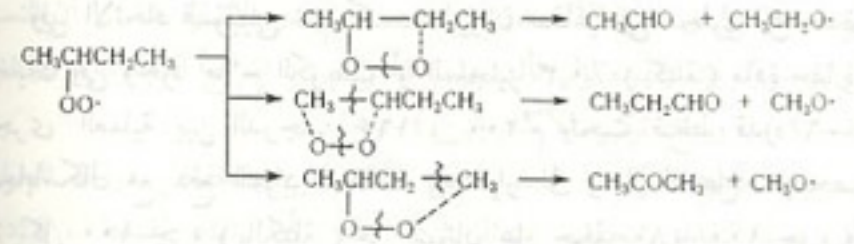
وفى عام ١٩٥٦ أثبت ايمانويل فى مثال أكسدة البيوتان أنه يمكن اجراء أكسدة الغازات المميعة عند درجة أقل بقليل من الدرجة الحرجة (١٥٣°م وضغط قدره ٠,٣ — ٠,٦ ميجاباسكال) وذلك باستعمال NO_2 ذى التركيز ١٪ كمبادر غازى .

تتعين آلية تشكل نواتج أكسدة البيوتان باتجاهين لتفاعل نمو السلسلة هما : تفاعل $RO_2\bullet$ مع البيوتان وتفكك $RO_2\bullet$ حيث تتكون عندئذ نواتج تحوى فى الجزىء عددا من ذرات الكربون أقل منه فى الجزىء الأصلى :

$$C_4H_{10} + O_2 \longrightarrow C_4H_9\bullet + HO_2\bullet$$
$$C_4H_9\bullet + O=O \longrightarrow C_4H_9OO_2\bullet$$
$$C_4H_9OO\bullet + C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_9OOH + C_4H_9$$
$$CH_3CH_2CH(OOH)CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2COCH_3$$
$$CH_3CH_2COCH_3 \xrightarrow{O_2} CH_3CH(OOH)COCH_3 \longrightarrow CH_3CHO + CH_3COOH$$

ويتأكسد الأسيتالدهيد فورا متحولا الى حمض الخليك .

ومن المحتمل أن يتفكك الشق البيروكسيدى $C_4H_9OO\bullet$ مكونا الأسيتالدهيد والأسيتون والكحول الميثيل والكحول الاثيلى . أما ميثيل الأسيتات واثيل الأسيتات ، فيتكونان نتيجة أسترة (esterification) الكحولات الموافقة بحمض الخليك :



ويتابع الشقان $CH_3O\bullet$ و $CH_3CH_2O\bullet$ عملية نمو السلسلة بتفاعلهما مع البيوتان الأصلى :

$$CH_3O\bullet + C_4H_{10} \longrightarrow CH_3OH + C_4H_9\bullet$$
$$CH_3CH_2O\bullet + C_4H_{10} \longrightarrow CH_3CH_2OH + C_4H_9\bullet$$

وللحصول على حمض الخليك يجب استعمال بيوتان درجة نقاوته ٩٨ — ٩٩٪ . اذ ان وجود الايسوبيوتان فى البيوتان يؤدى الى الحصول على الأسيتون وميثيل الأسيتات اللذين يتكونان بدورهما من البروبان أيضا .

وباضافة الماء الى وسط التفاعل تزداد انتقائية العملية بالنسبة الى حمض الخليك مع أنها تتباطأ عندئذ .

وضعت مؤخرا طريقة لأكسدة أنواع البنزين فى الطور السائل . ويتعرض فيها للأكسدة جزء واسع من البنزين يتقطر بين الدرجتين ٣٠ و ١١٥°م .وهنا تصل نسبة ما يتقطر من المادة الخام قبل الدرجة ٧٥ — ٨٠°م الى ٨٠٪ . وبالمقارنة مع أكسدة البيوتان ، فان مردود حمض الخليك والبروبيونيك يزداد فى هذه العملية (الجدول ١٣ — ٢) .

هذا وتستخدم أجزاء أنواع البنزين المقطرة مباشرة ، وكذلك المنتجات المكررة فى عملية الاصلاح كمادة أولية فى انتاج الأحماض الكربوكسيلية ذات الكتل الجزيئية الصغيرة .

الجدول ١٣ — ٢

مردود نواتج أكسدة البيوتان والجزء الرئيسى من البنزين ، كجم/م٣ من المفاعل

النواتج	المادة المتأكسدة	
	البيوتان	الجزء الرئيسى من البنزين
حمض الخليك	٨٠	٨٥
حمض البروبيونيك	١,٦	٦,٣
حمض الفورميك	١٥,٧	٢٥,٣
ميثيل اثيل كيتون	١٠,٧	٤,١

تحضير هيدروبيروكسيدات ثالثى — البيوتيل وثالثى — الاميل . ويتأكسد الايسوبيوتان والايسوبنتان بسهولة نسبيا بواسطة الأكسيجين ويتحولان الى هيدروبيروكسيدين ثالثيين موافقين . وتجرى هذه العملية بين الدرجتين ١٠٠ و ١٤٠°م وتستخدم فيها أملاح الفلزات ذات التكافؤ المتغير كمواد حفازة . ويحضر هيدروبيروكسيد ثالثى — البيوتيل على نطاق صناعى . وهو يستعمل كمبادر للبلمرة الشقية الحرة أثناء تحضير الكاوتشوك الاصطناعى والألياف الاصطناعية أيضا . وتجرى فى الاتحاد السوفييتى وبلدان أخرى أبحاث حول

استخدام هذين الهيدروبيروكسيدين كمادتين تساعدان على التحول الايبوكسيدى للايسوأميلينات بغية تحويلها فيما بعد الى ايسوبرن .

أكسدة الألكانات العليا الى كحولات . تلعب كبريتات الألكيل ، وبخاصة ، تلك التى تحضر اعتمادا على الكحولات الأولية ذات الكتل الجزيئية العالية ، دورا كبيرا فى الحصول على منظفات فعالة .

وفى الاتحاد السوفييتى وضع باشكيروف وكامزولكين طريقة لتحضير مزيج من الكحولات الأولية والثانوية بأكسدة الألكانات السائلة فى وجود حمض البوريك . وقد ازداد انتاج الكحولات بهذه الطريقة فى عام ١٩٨٠ بنسبة ٧٩٪ عما كان عليه فى عام ١٩٧١ ويستعمل من أجل الأكسدة هنا مزيج من الألكانات العادية السائلة التى يحصل عليها بنزع البارافين من جزء وقود الديزل بواسطة الكراميد.

وتتم الأكسدة بمزيج من النتروجين والأكسيجين تبلغ نسبة هذا الأخير فيه ٣ — ٤,٥٪ وفى وجود حمض البوريك بنسبة ٤ — ٥٪ (محسوبة على أساس كتلة الهيدروكربونات الأصلية) .

يتفاعل حمض البوريك مع الكحولات الناتجة فيحولها الى اثيرات ويحميها من الأكسدة فيما بعد :

$$3C_{12}H_{25}OH + B(OH)_3 \longrightarrow (C_{12}H_{25}O)_3B + 3H_2O$$

والكحولات الناتجة من أكسدة جزء السينتين ($C_{15} - C_{18}$ ؛ $t_b = 275 - 320°C$) عبارة عن مزيج من الايسومرات يتألف من ٨٧٪ (جزيئيا) كحولات ثانوية و١٣٪ كحولات أولية .

تعطى الأكسدة المباشرة للبارافين مجموعة الكحولات اعتبارا من $C_9H_{19}OH$ وحتى $C_{21}H_{43}OH$ وتعود النسبة الأساسية بينها (٧٠ — ٨٠٪) الى الكحولات الواقعة بين الكحولين $C_{14}H_{29}OH$ و $C_{18}H_{37}OH$ والتى تتضمن ١٧ — ٢٥٪ كحولات أولية و ٧٥ — ٨٣٪ كحولات ثانوية .

أكسدة الألكانات الصلبة الى أحماض كربوكسيلية . تجرى أكسدة الألكانات بواسطة أكسيجين الهواء وفى وجود المواد الحفازة بين الدرجتين ١٠٠ و ١٣٠°م . وعندئذ تتكون الى جانب الأحماض الكربوكسيلية

هيدروبيروكسيدات وكحولات وكيتونات واسترات ونواتج أخرى متعددة الوظيفة (أحماض هيدروكسيلية وكيتونية وكربوكسيلية ثنائية ولاكتونات وكحولات كيتونية وكيتونات ثنائية) .

وفى جزىء الألكان العادى لا تتأكسد سوى الروابط الثانوية ويكون احتمال أكسدة رابطة منها واحدا . ويظهر الهيدروبيروكسيد الثانوى كناتج وسطى جزيئى أولى فى عملية الأكسدة :

$$R'CH_2\dot{C}HCH_2R'' \xrightarrow{O_2} R'CH_2\underset{\underset{OO\cdot}{|}}{C}HCH_2R'' \xrightarrow{RH} R'CH_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}HCH_2R'' + R'CH_2\dot{C}HCH_2R''$$

ولا يتشبع التكافؤ الحر للشق $RO_2\cdot$ عن طريق انفصال ذرة هيدروجين H من جزىء هيدروكربونى آخر وانما يتم ذلك نتيجة تحول ايسومرى فى الوضعين β و γ بالنسبة الى المجموعة البيروكسيدية :

$$R'CH_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}H-(CH_2)_n-\dot{C}HR'' \xrightarrow{O_2} R'CH_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}H-(CH_2)_n-CHR'' \longrightarrow R'CH_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}H-(CH_2)_{n-1}\dot{C}H_2 + R''COOH$$

وتؤدى التفاعلات داخل الجزىء الى تشكل نواتج من الشقوق $RO_2\cdot$ مباشرة دون المرور بمرحلة تشكل الهيدروبيروكسيد :

$$R'CH_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}H(CH_2)_n\underset{\underset{OO\cdot}{|}}{C}HR'' \longrightarrow R'CH_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}H-(CH_2)_{n-1}-\dot{C}H_2 + R''COOH$$

وعلى هذا النحو بالذات تتكون كمية كبيرة من الأحماض أثناء الأكسدة اللاحفزية للألكانات العادية .

يختلف توزع الأحماض حسب الكتل الجزيئية عن آلية لانجنبك — بريتسكوف المعروفة (وهى الآلية — α التى تنص على حدوث قطع للروابط $-\underset{|}{\overset{|}{C}}-C-$ فقط فى الموضع - α بالنسبة الى المجموعة البيروكسيدية المتكونة أولا) .

ويعزى تشكل كميات كبيرة جدا من الأحماض ذات الكتل الجزيئية الصغيرة (مثل حمضى الفورميك والخليك) الى أن الأحماض لا تتكون حسب الآلية - α وانما تتكون حسب الآليتين - β و - γ أيضا (التحول الايسومرى).

تتكون أثناء تفكك الهيدروبيروكسيدات الثانوية كحولات وكيتونات تبقى محتفظة بالسلسلة الأليفاتية للهيدروكربون الأصلى. وتتفكك هذه الهيدروبيروكسيدات حسب تفاعلات أحادية وثنائية الجزىء، كما تتعرض لتفكك حتى أيضا (تحت تأثير الشقوق الحرة):

$$R'\overset{\overset{OOH}{|}}{C}HCH_2R'' + RO_2\bullet \longrightarrow R'\overset{\overset{OOH}{|}}{\overset{\bullet}{C}}CH_2R'' + ROOH$$

$$R'\overset{\overset{OOH}{|}}{C}CH_2R'' \longrightarrow R'\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2R''$$

تتأكسد الكحولات أثناء أكسدة الألكانات العادية متحولة الى كيتونات:

$$R'CH(OH)R'' \longrightarrow R'\overset{\bullet}{C}(OH)R'' \xrightarrow{O_2} R'\overset{\overset{OO\bullet}{|}}{C}(OH)R'' \xrightarrow{RH}$$

$$\longrightarrow R'\overset{\overset{OOH}{|}}{C}(OH)R'' \rightleftharpoons \begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R'' \end{matrix} + H_2O_2$$

ان تفاعل الكيتونات مع الأكسيجين أسهل من تفاعل الألكانات الأصلية معه. ويكون هجوم الأكسيجين موجها نحو الرابطة $\alpha\text{-}\overset{|}{C}-H$ الضعيفة فى الكيتون.

ويتفكك α - كيتوالهيدروبيروكسيد المتكون متحولا الى كيتون ثنائى وحمض وألدهيد:

$$R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{OOH}{\overset{|}{C}}HCR'' \longrightarrow \begin{cases} R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}R'' \\ R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + R''\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \end{cases}$$

ويؤدى التحول الايسومرى للشق α - كيتوالهيدروبيروكسيدى الى تشكل حمض ولاكتون:

$$R'\overset{OOH}{\overset{|}{C}}HC(=O)-(CH_2)_n-\overset{OO\bullet}{\overset{|}{C}}HR'' \longrightarrow R'C(=O)OH + CH(=O)-(CH_2)_n-$$

$$-\overset{OOH}{\overset{|}{C}}HR'' \xrightarrow[H_2O]{} \begin{matrix} O \\ \| \\ C-(CH_2)_n-CHR'' \\ \diagup\!\!\diagdown \\ O \end{matrix}$$

وعند أكسدة الكيتونات تنقطع الروابط C — C فى المواضع - α و - β و γ بالنسبة الى المجموعة الكربونيلية وتتكون عندئذ أحماض اعتبارا من C_2 وحتى C_{n-2}.

تطبق الأحماض الدهنية الاصطناعية فى مجالات صناعية مختلفة أهمها صناعة الصابون ومواد التشحيم اللدنة والملدنات والمستحلبات (emulsifiers) والمثبتات ومثبطات التآكل. ويتوقف مردود الأجزاء المستقلة من الأحماض على تركيب البارافين ونوعيته، كما يتعلق بتكنولوجيا الأكسدة وتجزئة الأحماض المطلوبة أيضا.

تجرى أكسدة مزيج من الألكانات الصلبة التى يتراوح عدد ذرات الكربون فيها وسطيا من ٢٠ الى ٤٠ بهدف الحصول على أحماض كربوكسيلية تحوى أساسا من ١٠ الى ٢٠ ذرة كربون (الجدول ١٣ — ٣).

وفى الفترة الأخيرة بدأ استخدام الألكانات الصلبة (t_{mel} 40 — 48°C) والسائلة (t_{mel} 24 — 26°C) لتحضير الأحماض الدهنية الاصطناعية.

يستعمل مزيج من مشتقات المنجنيز والصوديوم (أو البوتاسيوم) كمادة حفازة هنا. ونشير بوجه خاص الى أن المادة الحفازة المحضرة من كبريتات المنجنيز والأحماض $C_1 — C_4$ تطبق بشكل واسع فى هذا المجال لسهولة تجديدها. وثمة مادة حفازة جيدة أخرى تحوى نوعين من صابون منجنيزى وصوديومى محضر من الأحماض الدهنية الاصطناعية (من C_5 الى C_9).

وبناء على المعلومات الحديثة، فان جزءا أساسيا من نواتج أكسدة

الجدول ١٣ – ٣

معلومات حول أكسدة بعض البارافينات التجارية

البارافين	حدود غليان البارافين الأصلى، درجة مئوية	العدد الوسطى لذرات الكربون فى الجزئ		المردود محسوبا بالنسبة الى الأحماض، ٪ (كتلة)			
		الأحماض	البارافين الأصلى	C_5 – C_9	C_{10} – C_{15}	C_{16} – C_{20}	C_{20} +
بارافين اصطناعى	٣٩٠ – ٢٧٥	١٣	١٩,٤	٢٢,٦	٤٦,٥	١٦,٩	١٣,٩
بارافين من انتاج مصنع دروغوبيتش	٣٧٠ – ٣٥٠	١٤,٥	٢٨,١	١٢,٢	٤٤,٧	١٧,٤	٢٥,٧
بارافين من انتاج مصنع نوفوكويبيشيفسك	٤٧٠ – ٣٧٠	١٤,٨	٣٠,٧	١١	٣٩,٢	٢٢,٢	٢٧,٦
	٤٩٤ – ٤٠٥	١٧,٠	٣٣,٠	٧,٥	٣١,٢	٢٠,٢	٤١,١

الألكانات فى وجود الحفاز K – Mn يتكون بطرق متوازية من الشقوق البيروكسيدية دون المرور بمرحلة الهيدروبيروكسيد . ويعزى الفعل المنظم للمادة الحفازة فى هذه الحالة الى قدرتها على التفاعل مع الشقوق البيروكسيدية دون أن يؤدى ذلك الى قطع السلاسل ، أى أن الفلز يشترك فى عملية نمو السلسلة . ولكن هذا التفسير لا يغطى جميع خصائص الأكسدة الحفزية للهيدروكربونات .

أكسدة n – الألكانات السائلة $C_{11} – C_{20}$ الى أحماض ثنائية الكربوكسيل . تجرى أكسدة البارافينات السائلة بين الدرجتين ١٤٠ و ١٨٠°م وتحت ضغط قدره ٠,٦ – ٤ ميجاباسكال . ويعتبر حمض السكسينيك الناتج الأساسى للتفاعل فى الدرجة ١٤٠°م . هذا ويبلغ مردود الأحماض الثنائية الكربوكسيل فى الدرجة ١٤٠°م (اعتبارا من حمض السكسينيك وحتى حمض السباسيك) ٧٠٪ من المادة الخام المتحولة .

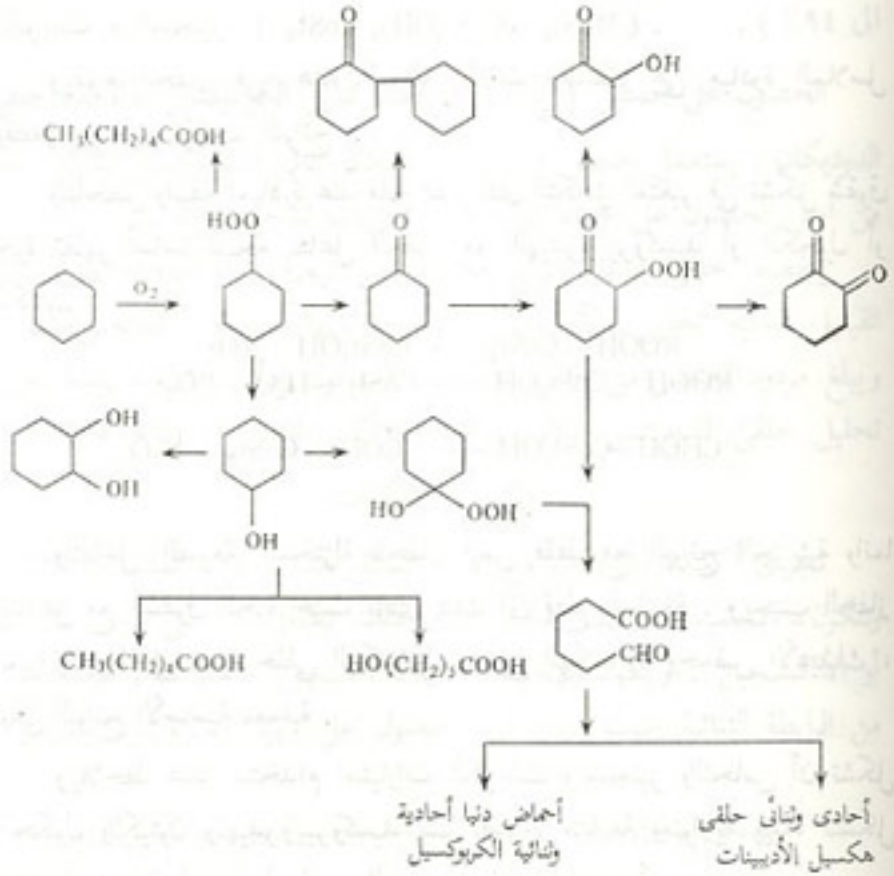
أكسدة الألكانات الحلقية

يستهلك كل انتاج الكابرولاكتام تقريبا فى تحضير النايلون – ٦ الذى يعتبر ، الى جانب سلفه النايلون – ٦ ، ٦ ، واحدا من أهم بولى الأميدات

المستعملة فى صناعة الخيوط (الألياف) الاصطناعية . وفى عام ١٩٦٩ بلغت نسبة الخيوط البولى أميدية بين مجمل الانتاج العالمى للخيوط الاصطناعية (٤,٤ مليون طن) ٤١٪ .

كان الفينول أول مادة أولية استخدمت فى صناعة الكابرولاكتام ثم حل محله حلقى الهكسان . وفى الوقت الحاضر تتوفر سبع طرائق صناعية لانتاج الكابرولاكتام من حلقى الهكسان ، وهناك طريقتان قيد الدراسة والاعداد .

والمرحلة الأولى فى جميع الطرائق المذكورة هى أكسدة حلقى الهكسان بواسطة الأكسيجين وتحوله الى مزيج من حلقى الهكسانول وحلقى الهكسانون . أما المرحلة الثانية ، فهى أكسدة هذا المزيج والحصول على حمض الأديبيك :



ولا يغطى المخطط المذكور أعلاه مختلف التفاعلات الوسطية التى تحدث أثناء أكسدة حلقى الهكسان .

وقد تتغير النسبة الكمية بين نواتج الطرائق المختلفة تغيرا ملموسا وذلك تبعا لشروط العملية ونوع وتركيز الحفاز ووجود شوائب فى حلقى الهكسان وغيرها من العوامل الأخرى .

تتضاءل الفاعلية الحفزية للفلزات ذات التكافؤ المتغير أثناء أكسدة حلقى الهكسان حسب الترتيب التالى :

$$Co > Cr > Mn > Fe > Al > Pb$$

وتستخدم بشكل رئيسى فى الصناعة كل من نفثينات ولورينات واستيارات الكوبلت و المنجنيز ($CoSt_2$ ، $CoSt_2OH$ ، $MnSt_2$) .

ويقوم الحفاز فى هذه العملية بثلاث وظائف هى مبادرة السلاسل وقطعها وتنظيم تركيب النواتج .

وتتلخص وظيفة المبادرة عند ملح الفلز ذى التكافؤ المتغير فى تشكل شقوق حرة تظهر أساسا نتيجة تفاعل الحفاز مع الهيدروبيروكسيد أو الكحول أو الكيتون :

$$ROOH + CoSt_2 \longrightarrow CoSt_2OH + RO\cdot$$
$$ROOH + CoSt_2OH \longrightarrow CoSt_2 + H_2O + RO_2\cdot$$
$$\rangle CHOH + CoSt_2OH \longrightarrow \rangle \dot{C}OH + CoSt_2 + H_2O$$

وتتفاعل الصيغة المختزلة للحفاز ليس فقط مع النواتج الجزيئية وانما تتفاعل مع الشقوق الحرة حيث يؤدى ذلك الى قطع السلسلة . ويسبب الحفاز تغيرا ملحوظا فى نسبة حلقى الهكسانول وحلقى الهكسانون وحمض الأديبيك ، وهى النواتج الأساسية للعملية .

ويلاحظ عند استخدام استيارات الكوبلت والمنجنيز والنحاس أن تشكل الحكول والكيتون والهيدروبيروكسيد يتم بصورة متتابعة ومتوازية بينما تتشكل هذه المواد بالتتابع فقط فى حال وجود استيارات السيريوم .

ويعزى التشكل المتوازى للنواتج المذكورة الى حدوث تفاعل بين الحفاز والشقوق البيروكسيدية يؤدى الى تشكل نواتج جزيئية :

$$CoSt_2OH + RO_2\cdot \rightleftharpoons ROOCoSt_2OH \longrightarrow ROH + CoSt_2 + O_2$$

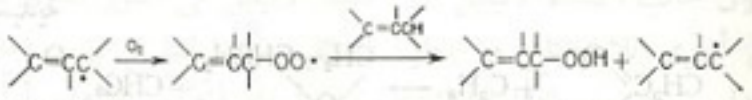
ويلاحظ عند استخدام مركبات الفانديوم الرباعى التكافؤ والكروم الثلاثى التكافؤ والموليبدنوم السداسى التكافؤ كمواد حفازة أن انتقائية أكسدة حلقى الهكسان وتحوله من جراء ذلك الى حلقى الهكسانون تزداد كثيرا بالمقارنة معها فى حال استخدام المادة الحفازة الصناعية ($CoSt_2$) . فهذه المواد الحفازة لا تتفاعل مع الشقوق البيروكسيدية ، أما الحصول هنا على مردود عال من الكيتون ، فيعزى الى التفكك الانتقائى لهيدروبيروكسيد حلقى الهكسيل وتحوله الى حلقى الهكسانول عن طريق جزيئى أساسا (يصل المردود الى ٩٤٪) .

الحصول على حمض ١ ، ١٠ — ديكان ثنائى الكربوكسيل بأكسدة حلقى الدوديكان . يستعمل حمض ١ ، ١٠ — ديكان ثنائى الكربوكسيل بشكل واسع من أجل الحصول على خيوط بولى أميدية وزيوت تشحيم هامة .

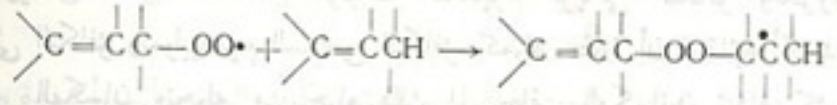
يخضع حلقى الدوديكاتريين الناتج من تيمرة (trimerization) ثنائى الفينيل لعملية تحليل بالأوزون أو هدرجة تليها أكسدة بأكسجين الهواء . ويبلغ مردود الحمض من حلقى الدوديكان المتحول حوالى ٦٠٪ ، بينما يجرى تحليل حلقى الدوديتسن بالأوزون بصورة أكثر انتقائية (٧٠ — ٧٥٪) .

اكسدة الألكنات

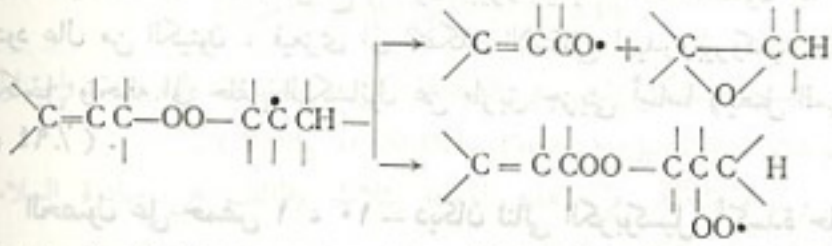
تجرى أكسدة الألكنات فى الطور السائل حسب الآلية المتسلسلة الشقية . وتتكون ، كجسيمات وسطية هنا ، شقوق ذات تكافؤ حر على ذرات الكربون أو الأكسيجين . ويكون الهجوم الأولى للأكسيجين متجها نحو الوضع — α من الرابطة الثنائية حيث يؤدى الى الحصول على الهيدروبيروكسيد الموافق :



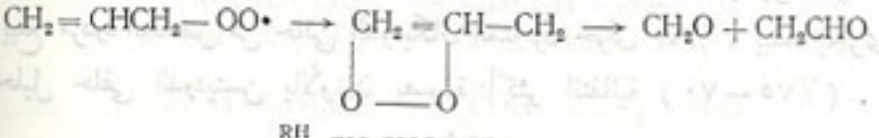
ولكن كمية الأكسيجين الممتص عند معظم الألكنات أكبر بكثير من كمية الهيدروبيروكسيد المتكون . وتعزى هذه الظاهرة الى أن الشقوق البيروكسيدية المتكونة لا تنزع ذرة الهيدروجين من الألكن فحسب ، وانما تنضم اليه عند رابطتها الثنائية :

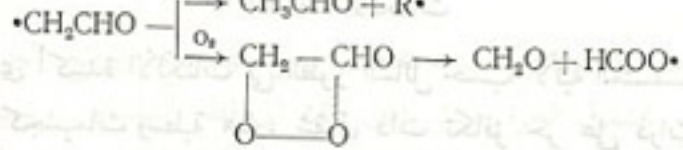


وهذا الشق المتكون اما أن يتفكك مكونا أكسيد الألكن أو يتفاعل مع الأكسيجين مكونا شقا بيروكسيديا جديدا :

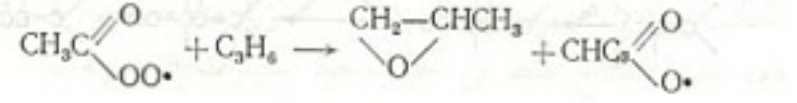


وبالاضافة الى هذه التفاعلات التى تقوم بها الشقوق البيروكسيدية للهيدروكربونات غير المشبعة ، فانه قد يحدث لهذه الشقوق (وبخاصة على السطح المعدنى للمفاعل) تحول ايسومرى وتفكك احادى الجزىء يؤدى الى تشكل الألدهيدات :

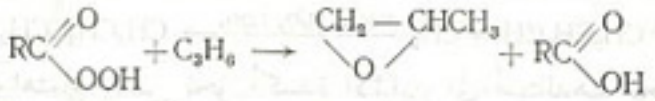




وتتأكسد الألدهيدات بسهولة متحولة الى أحماض وتتشكل هنا شقوق أسيل بيروكسيدية وسطية تعتبر عوامل أساسية فى الحصول على الشقوق الايبوكسيدية



تتكون فوق الأحماض (per-acids) ، وهى عوامل فعالة فى تكوين الشقوق الايبوكسيدية ، أثناء أكسدة الألدهيدات . اذ نرى من التفاعل المذكور أعلاه (وهو تفاعل بريليجايف) أن أكسدة البروبيلين تعطى حتى ١٥٪ أكسيد البروبيلين :

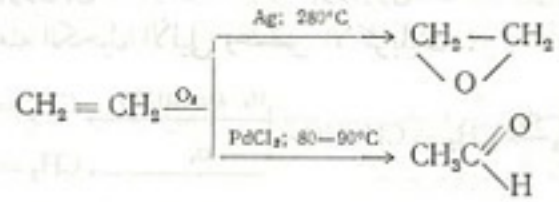


ويؤدى تحول الشقوق الوسطية والنواتج الجزيئية أثناء أكسدة الألكنات الى تراكم مجموعة واسعة من المركبات الأكسيجينية فى الجملة .

ويساعد استخدام الحفازات (Mo و W و V) على زيادة انتقائية عملية أكسدة الألكنات زيادة ملموسة كما يسهّل تحولها الايبوكسيدى بواسطة الهيدروبيروكسيدات .

وتجرى أكسدة الألكنات على نطاق ضخم فى الصناعة بهدف الحصول على أكاسيد الألكنات والألدهيدات والألدهيدات غير المشبعة والكحولات (الأكرولين والكحول الأليلى) والكيتونات .

وخلافا لأكسدة الألكانات ، فان أكسدة الألكنات تجرى انتقائيا بوجه عام . ويحصل أثناء أكسدة الاثيلين على الأسيتالدهيد وأكسيد الاثيلين . وتتم هذه العملية أساسا بطريقة الأكسدة المباشرة للاثيلين فى الطور الغازى وعلى حفاز من الفضة . ويجرى التفاعل فى الدرجة ٢٠٠ — ٢٥٠°م وتحت الضغط الجوى ويبلغ زمن التلامس فيه ٣ — ٨ ثانية ويرافقه تشكل الماء وثانى أكسيد الكربون :



والى جانب أكسدة الاثيلين الى أكسيد الاثيلين فى الطور الغازى ، تعرف طرائق أخرى للاصطناع فى الطور السائل . وهنا يقترح بوجه خاص اما استخدام معقد من الزئبق والاثيلين يتحلمأ الى أكسيد الاثيلين أو أكسدة

الاثيلين فى محلول من ثنائى بيوتيل الفتالات وعلى مادة حفازة من النحاس أو الفضة .

وتؤدى أكسدة الألكنات الأخرى الى الحصول على الكيتونات :

$$CH_3CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{PdCl_2,\ H_2O,\ 1/2O_2} CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

ويوجه اهتمام خاص نحو أكسدة الاثيلين الى أسيتالدهيد تحت ضغط يبلغ ٠,٨ — ١,٣ ميجاباسكال وفى الدرجة ١٠٠ — ١٢٠ المئوية حيث يصل مردود الناتج الى ٩٥٪ .

ويجرى التفاعل فى وجود محلول مائى من كلوريد النحاس المضاف اليه كلوريد البالاديوم :

$$CH_2=CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$
$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$
$$2CuCl + {}^1/_2O_2 + 2HCl \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

وللعملية المذكورة شكل هام آخر يقوم على تفاعل الاثيلين مع حمض الخليك والأكسيجين فى مذيب عضوى لامائى يحوى ألاملاح النحاس والبالاديوم حيث تتكون هنا أسيتات الفينيل :

$$C_2H_4 + CH_3COOH + {}^1/_2O_2 \longrightarrow CH_2=CHOCOCH_3 + H_2O$$

وأخيرا ، فقد وضعت طريقة لاصطناع الأكريلونتريل تقوم على السيندة (cyanidation) المؤكسدة للاثيلين .

أكسدة البروبيلين . تؤدى أكسدة البروبيلين الى الحصول على الأكرولين الذى يحضر منه الكحول الأليلى وحمض الأكريليك :

$$CH_2=CHCH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2=CHCHO \begin{cases} \xrightarrow{H_2,\ iso\text{-}C_3H_7OH} CH_2=CHCH_2OH \\ \xrightarrow{O_2} CH_2=CHCOOH \end{cases}$$

وتجرى عملية الأكسدة هذه فى الدرجة ٣٢٠ — ٣٥٠°م وتحت الضغط ٠,٨ — ١ ميجاباسكال وفى وجود حفاز تلامسى هو أكسيد النحاس الأحادى التكافؤ المحمول على كربيد السليكون أو حجر الخفاف .

وتعطى الأكسدة الحفزية للبروبيلين فى الطور الغازى (وحتى فى وجود حفازات من الفضة) مردودا منخفضا من الأكسيد .

أما أكسدة البروبيلين فى الطور السائل ، فتعطى مردودا من الناتج المطلوب يبلغ ٣٠ — ٥٠٪ . وهنا تتكون كمية لا بأس بها من حمضى الفورميك والخليك وعدد كبير من نواتج التفكك الأخرى .

وينصح باستخدام معلق من النحاس والفضة أو أكسيديهما كمادة حفازة لأكسدة البروبيلين فى الطور السائل . ويبلغ مردود الأكسيد هنا ٨٧٪ . كما وتقترح لهذا الغرض أملاح الكوبلت والنحاس والمنجنيز والفاناديوم والكروم المنشطة بأملاح الباريوم أو الرصاص .

وقد وضع ايمانويل ومساعدوه طريقة جديدة لتحضير أكسيد البروبيلين اعتمادا على الأكسدة المتزاوجة بين البروبيلين ومركبات سهلة التأكسد (مثل الألدهيدات والكيتونات والأرينات والألكانات) . وتجرى هذه الأكسدة فى الطور السائل وفى الدرجة ٧٠ — ١٥٠°م وتحت الضغط . وقد تم الحصول على أفضل مردود لأكسيد البروبلين فى حالة الزوجين : الألدهيد — البروبيلين وميثيل اثيل كيتون — البروبيلين .

وتؤدى الأكسدة الحفزية للبروبيلين فى الطور الغازى وفى وجود النشادر أو الاثيلين وحمض الهيدروسيانيك الى الحصول مباشرة على الأكريلونتريل :

$$C_3H_6 + NH_3 + {}^3/_2O_2 \longrightarrow CH_2=CHCN + 3H_2O - 515\ kJ/mole$$
$$C_3H_6 + 3NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 3HCN + 6H_2O - 946\ kJ/mole$$
$$C_3H_6 + 3O_2 \longrightarrow 3CO + 3H_2O - 1025\ kJ/mole$$
$$C_3H_6 + {}^9/_2O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O - 1925\ kJ/mole$$

تحضير أكسيد البروبيلين بالتحول الايبوكسيدى للبروبيلين بواسطة هيدروبيروكسيدات الهيدروكربونات .

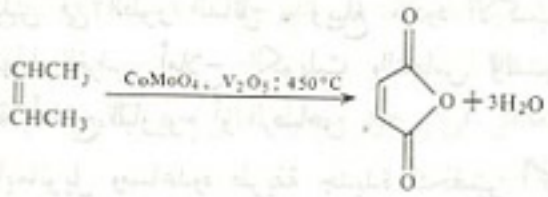
قامت شركة Halcon لأول مرة بتنفيذ هذه العملية صناعيا بطريقتين تعتمدان على الايسوبيوتان واثيل البنزول . ففى المرحلة الأولى يحضر الهيدروبيروكسيد الموافق الذى يعامل به البروبيلين فيما بعد . والناتج الثانوى لهذا التفاعل هو

الكحول الذى يختزل الى الهيدروكربون الأصلى ثم يعاد الى مرحلة اصطناع الهيدروبيروكسيد أو ينزع الماء منه ويحول الى الأوليفين الموافق .

ويمكن الحصول على حمض الميتاكريليك بأكسدة الايسوبيوتيلين :

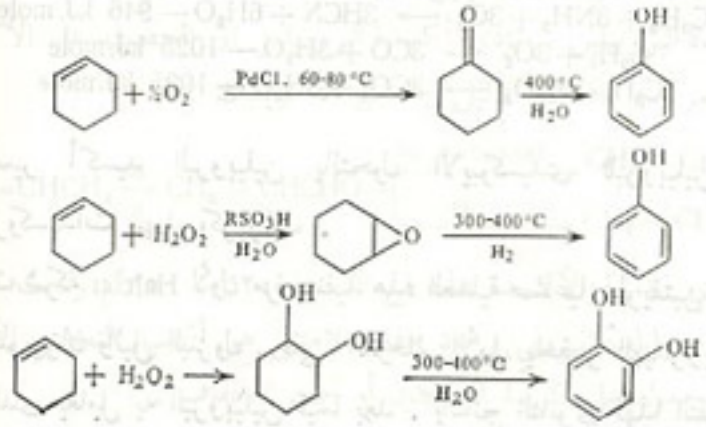
$$CH_2CH(CH_3)CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2=C(CH_3)COH \xrightarrow{O_2} CH_2=C(CH_3)COOH$$

كما ويحضر أنهيدريد الماليك بأكسدة ٢ — البيوتن :

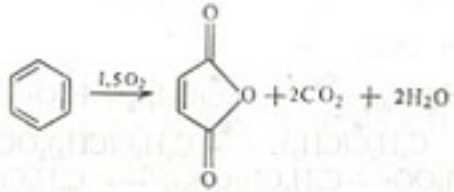


أكسدة الألكنات الحلقية . يوجه اهتمام كبير فى الفترة الأخيرة نحو معالجة الألكنات الحلقية بالأكسدة (ميثيل حلقى البنتنات وحلقى الهكسن وميثيل حلقى الهكسنات) وذلك نظرا للاعتماد عليها فى اصطناع الأكاسيد الحلقية والكحولات غير المشبعة .

وباضافة لذلك ، فان الفينول والفينولات الثنائية الذرة والفينولات الألكيلية يمكن أن تحضر من حلقى الهكسن ومشتقاته بالأكسدة فى وجود كلوريد البالاديوم أو بتفاعلها مع البيروكسيدات ثم نزع الهيدروجين من المشتقات الأكسيجينية لحلقى الهكسان :



أكسدة البنزول . تجرى أكسدة البنزول الى أنهيدريد الماليك فى طور غازى وعلى مادة حفازة ثابتة . ويمكن تغيير النسبة الكتلية بين الهواء والبنزول فى مجال واسع اعتبارا من ٥ وحتى ٣٠٠ . ويراعى ، تبعا للمادة الحفازة ، أن تبقى درجة الحرارة فى المفاعل بين الدرجتين ٢٥٠ و ٦٠٠°م . ففى حال استخدام مادة حفازة من أكسيد الفانديوم يجب أن تقع درجة الحرارة المثلى بين الدرجتين ٣٠٠ — ٤٠٠°م ، بينما تقع هذه الدرجة بين ٤٢٥ و ٤٧٥°م عند استعمال أكسيد الموليبدنوم للغرض نفسه ويتراوح الضغط عندئذ من ٠,٥ الى ١ ميجاباسكال كما يتراوح زمن بقاء أبخرة البنزول فى منطقة التفاعل من ٠,١ ثانية الى ٥ ثوان .



وتبلغ نسبة تحول البنزول الى أنهيدريد الماليك ٥٧ — ٦٣٪ . هذا ويتأكسد البنزول حسب طريقين مستقلين : ١) الأكسدة الى أنهيدريد الماليك ، ٢) الاحتراق الكامل الى CO_2 و H_2O .

وأخيرا فقد وضعت طريقة صناعية لأكسدة البنزول الى فينول مباشرة فى الطور الغازى ودون مواد حفازة (٦٠٠ — ٨٠٠°م ، ٠,٠٥ — ٠,٢ ميجاباسكال). ويبلغ مردود الفينول فيها حوالى ٥٠٪ .

أكسدة ايسوبروبيل البنزول (الكومول) و الحصول منها على الفينول والأسيتون . تجرى الأكسدة حسب الطريقة الكومولية التى وضعها فى الاتحاد السوفييتى كل من سيرجييف وكروجالوف وأودريس

ان المرحلتين الأساسيتين فى الطريقة الكومولية هما أكسدة الكومول الى هيدروبيروكسيد ثم التفكك الحمضى للهيدروبيروكسيد وتجرى الأكسدة بطريقتين : ١) فى مستحلب مائى قلوى فى الدرجة ١٣٠ م وتحت الضغط ٠,٥ — ١ ميجاباسكال وبواسطة أكسيجين الهواء وحتى نسبة تحول قدرها ٢٥٪ ،

٢) فى طور سائل فى الدرجة ١٢٠ م وبواسطة أكسيجين الهواء ووجود مادة حفازة هى النحاس (على شكل حشوة) أو أملاح الفلزات ذات التكافؤ المتغير (النفثينات والرزينات) .

وتتم أكسدة الكومول أساسا عند الرابطة C — H الثالثية الأقل متانة . ويؤدى وجود حلقة بنزولية فى الموضع — α بالنسبة الى الرابطة الثالثية الى اضعاف هذه الرابطة كثيرا (≈ ٣١٠ كيلوجول/مول) ، ولهذا تجرى عملية الأكسدة فى درجات حرارة منخفضة مع انتقائية عالية بالنسبة الى الهيدروبيروكسيد .

يكون هيدروبيروكسيد الكومول ثابتا فى الدرجة ٧٠ — ٨٠ م ، وهنا يجرى تفاعل أكسدة الهيدروكربون كتفاعل متسلسل وغير متفرع حسب المخطط التالى :

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2 + H_2O\bullet \quad \text{(مبادرة السلسلة)}$$

$$C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5C(CH_3)_2OO\bullet \quad \text{(نمو السلسلة)}$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2OO\bullet + C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OOH + C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$$

$$2C_6H_5C(CH_3)_2OO\bullet \xrightarrow{O_2} C_6H_5C(CH_3)_2OOC(CH_3)_2C_6H_5 \quad \text{(قطع السلسلة)}$$

وعند درجات حرارة أعلى يجرى تفاعل أكسدة الكومول كتفاعل متسلسل ومتفرع :

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2O\bullet + \bullet OH$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2O\bullet\ (\bullet OH) + C_6H_5CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OH + C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$$

وقد عثر بين نواتج الأكسدة على الأسيتوفينون الذى يتكون اما أثناء تفكك الهيدروبيروكسيد أو من الشقوق البيروكسيدية مباشرة :

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2O\bullet \longrightarrow C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$$

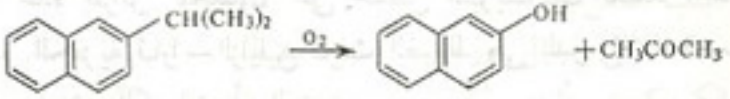
$$C_6H_5C(CH_3)_2OO\bullet \longrightarrow C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 + CH_3O\bullet$$

وتجرى أكسدة الكومول فى المستحلبات المائية القلوية بسرعة كبيرة وانتقائية عالية بالنسبة الى الهيدروبيروكسيد . ويخضع هيدروبيروكسيد الكومول فيما بعد لتفكك حمضى متحولا الى فينول وأسيتون :

$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$$

والى جانب الكومول تتعرض قرائن البنزول الأخرى وألكيل النفثالينات (راجع الباب الثامن) للأكسدة الى هيدروبيروكسيدات . وهكذا يحصل على بارا — الكريزول أثناء أكسدة بارا — السيمول من خلال مرحلة تفكك الناتج الوسطى وهو هيدروبيروكسيد بارا — السيمول . وتؤدى أكسدة بارا — ثنائى ايسوبروبيل البنزول الى الحصول على الهيدروكينون ، كما ويتكون β — النافتول من أكسدة β — ايسوبروبيل النفثالين :

$$(CH_3)_2CHC_6H_4CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} HOOC(CH_3)_2C_6H_4C(CH_3)_2OOH \xrightarrow{H_2SO_4} \xrightarrow{H_2SO_4} HOC_6H_4OH + 2CH_3COCH_3$$



يتكون أنهيدريد الفتاليك أثناء الأكسدة الحفزية (V_2O_5) للنفثالين فى الطور الغازى . وهو يستخدم فى صناعة الراتينجات الألكيدية والبولى اثيرية وانتاج الملدنات لبولى فينيل كلوريد وفى اصطناع الأصبغة (راجع الباب الثامن).

أكسدة التولوين . يستخدم التولوين فى انتاج الكابرولاكتام (راجع الباب الثامن) . اذ يحصل على حمض البنزويك بالأكسدة الحفزية (أملاح الكوبلت أو المنجنيز العضوية) للتولوين فى الطور السائل بين الدرجتين ١٥٠ — ١٧٠ م وتحت الضغط ١ ميجاباسكال . وثمة طريقة أخرى تجرى فيها أكسدة التولوين بالأكسيجين فى محلول من حمض الخليك بين الدرجتين ٧٠ — ٩٠°م وفى وجود أسيتات الكوبلت .

يبلغ مردود حمض البنزويك ٨٥ — ٩٠٪ . ويهدرج هذا الحمض فيما

بعد فى طور سائل وفوق مادة حفازة من فلز ثمين . ثم يعالج حمض حلقى هكسان الكربوكسيليك بحمض نيتروزيل الكبريتيك $(NO)HSO_4$ ويحصل بعد ذلك على الكابرولاكتام .

ولقد وضعت طريقة للحصول على الفينول باستخدام عملية نزع الكربوكسيل المؤكسدة من حمض البنزويك فى الدرجة ٢٢٠ — ٢٥٠°م :

$$C_6H_5COOH \xrightarrow{O_2} C_6H_5OH + CO_2$$

هذا ويبلغ مردود الفينول هنا ٨٥٪ .

أكسدة اثيل البنزول . تستخدم الأكسدة السائلة لاثيل البنزول بالهواء وفى وجود أسيتات المنجنيز بهدف الحصول على مردود عال من الاسيتوفينون مع مردود منخفض من حمض البنزويك . وهذه هى احدى المراحل فى الطريقة الصناعية للحصول على الاستيرين (راجع الباب الثامن) .

أكسدة الزايلينات . تطبق أكسدة بارا ـ الزايلين من أجل الحصول على حمض التيريفتاليك الذى يعتبر مادة خامة فى انتاج بولى اثيلين تيرى فتالات . وتعرف عدة طرائق للحصول على حمض التيريفتاليك تعتمد احداها على الأكسدة الحفزية لبارا — الزايلين تحت الضغط وفى الدرجة ١٤٠ — ١٥٠ م وبحضور أملاح الكوبلت أو المنجنيز .

يجرى التفاعل هنا حسب آلية متسلسلة شقية ويعطى حمض بارا ـ فتيل الخليك الذى يؤستر بالكحول الميثيلى ويؤكسد مرة أخرى :

$$CH_3C_6H_4CH_3 \xrightarrow{O_2} HOOCC_6H_4COOH \xrightarrow{CH_3OH} CH_3C_6H_4COOCH_3 + H_2O$$
$$CH_3C_6H_4COOCH_3 \xrightarrow{O_2} HOOCC_6H_4COOCH_3 \xrightarrow{CH_3OH}$$
$$\xrightarrow{CH_3OH} H_3COOCC_6H_4COOCH_3$$

وقد صممت فى الوقت الحاضر عملية لأكسدة بارا ـ الزايلين الى حمض التيريفتاليك تجرى على مرحلة واحدة وحسب المخطط التالى :

$$CH_3C_6H_4CH_3 \longrightarrow HOOCH_2C_6H_4CH_3 \longrightarrow CH_3C_6H_4CHO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOOOCC_6H_4CH_3 \longrightarrow HOOCC_6H_4CH_3 \longrightarrow HOOCC_6H_4CHO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOOCC_6H_4COOH]$$

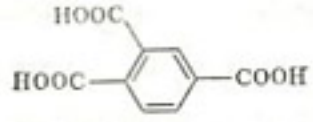
وتجرى أكسدة بارا ـ الزايلين فى وسط من الأحماض أحادية الكربوكسيل وفى وجود مادة حفازة هى أملاح الفلزات الانتقالية (Co و Mn) ؛ ومادة منشطة تحوى البروم . ففى حمض الخليك مثلا تجرى أكسدة بارا — الزايلين فى الدرجة ١٩٥ — ٢٠٥ م وتحت ضغط يصل الى ١,٥ ميجاباسكال وتساوى نسبة المادتين الحفازة والمنشطة المضافتين الى وسط التفاعل ٠,٤٥٪ (كتلة) . هذا ويبلغ مردود حمض التيريفتاليك ٩٤ — ٩٥٪ ونقاوته ٩٩٪ .

وتجرى هذه العملية بشكل آخر حيث لا تستخدم فيها مواد ضارة حاوية على البروم ، وانما تستعمل مادة حفازة من الكوبلت ومادة منشطة هى الأسيتالدهيد أو البارالدهيد ($C_6H_{12}O_3$) أو ميثيل اثيل الكيتون . ويصل مردود حمض التيريفتاليك هنا الى ٩٧ — ٩٨٪ .

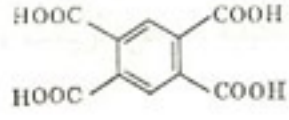
ويتكون حمض الايسوفتاليك أثناء أكسدة ميتا ـ الزايلين فى الدرجة ١٦٠ م وتحت الضغط ١,٥ — ٢ ميجاباسكال وفى وجود أسيتات المنجنيز وبروميد الكوبلت . وتجرى هذه العملية فى محلول حمض الخليك .

وأخيرا تؤدى أكسدة أورتو ـ الزايلين الى الحصول على أنهيدريد الفتاليك (راجع الباب الثامن) .

أكسدة ثلاثى ميثيل ورباعى ميثيل البنزول . تتكون أحماض عطرية ثلاثية الكربوكسيل أثناء أكسدة كل من الكومول الكاذب والمزيتيلين والهميمليتول ، فى حين يمكن الحصول بأكسدة الدورول أو الايسودورول أو البرينيتول على أحماض عطرية رباعية الكربوكسيل . ولهذا الغرض يستخدم حاليا فى الصناعة الكومول الكاذب والدورول والمزيتيلين . اذ يحضر حمض ثلاثى الميليتيك من الكومول



ويحضر حمض البيروميليتيك من الدورول :



ويستخدم هذان الحمضان كمادة أولية للحصول على الملدانات والبوليمرات المقاومة للحرارة والراتينجات الهيبوكسيدية والأصبغة .

التحليل النشادرى المؤكسد للأرينات . يجرى هذا التفاعل فى طور غازى بين الدرجتين ٤٠٠ و ٥٥٠ م ويعطى نيتريلات عطرية :

$$ArCH_3 + NH_3 + {}^3/_2O_2 \longrightarrow ArCN + 3H_2O$$

أو

$$2ArCH_3 + 3NO \longrightarrow 2ArCN + 3H_2O + {}^1/_2N_2$$

ويوجه اهتمام كبير من الناحية العملية نحو تحضير الأكريلونتريل بالتحليل النشادرى المؤكسد للبروبيلين . ويتوقف مردود الناتج هنا على نوع المادة الحفازة المستعملة (Bi ، P ، Mo ، Si ، Ba ، F ، V ، Fe ، Ni ، Mn ، Te ، Sb ، Sn ، Cl ، Cu ، W) ويتراوح من ٥٣ الى ٨٤٪ .

الباب الرابع عشر

عمليات الهدرجة فى معالجة البترول

١٤ – ١ . تصنيف العمليات

انتشرت عمليات الهدرجة تحت الضغط وعند اعادة دورة الهيدروجين انتشارا واسعا فى مجال معالجة البترول والصناعة البتروكيميائية . فهى تطبق للحصول على أنواع ثابتة من البنزين ذات أعداد أوكتانية عالية ولتحسين نوعية وقود الديزل ووقود المراجل وزيوت التشحيم أيضا . وبواسطتها يمكن فى الصناعة البتروكيميائية الحصول على حلقى الهكسان ومشتقاته وعلى الكثير من الأمينات والكحولات وعدد من المونومرات الأخرى .

ويعزى التطور السريع الذى طرأ على عمليات الهدرجة فى السنوات الأخيرة الى فرض شروط قاسية على نوعية المنتجات البترولية التجارية وانخفاض سعر تكلفة انتاج الهيدروجين والى اكتشاف مواد حفازة فعالة جدا .

تجرى عمليات الهدرجة أثناء معالجة البترول فى اتجاهين : التنقية الهيدرولية والهدرجة الاتلافية أو الهدامة (التكسير المهدرج ونزع الألكلة بالهيدروجين) .

ففى التنقية الهيدرولية يتم اتلاف المركبات ذات الذرات اللامتجانسة والموجودة فى المادة الأولية ثم اشباع نواتج التفكك بالهيدروجين وانطلاق كبريتيد الهيدروجين وغاز النشادر والماء . ويؤدى التكسير المهدرج الى تفكيك مكونات المادة الأولية واشباع البقايا الناتجة بالهيدروجين فى آن واحد . أما نزع الألكلة بالهيدروجين ، فيتلخص فى فصل السلاسل الجانبية فى الأرينات الحاوية على بدلاء ألكيلية وتشكل أرينات وألكانات غير مستبدلة .

١٤ ــ ٢ . الأسس الكيميائية للعمليات

تصنيف التفاعلات الحفزية مع الهيدروجين

تصنف مختلف التفاعلات الحفزية مع الهيدروجين كما يلى :

١ ــ الهدرجة الحفزية أو ضم الهيدروجين فى مكان الروابط المضاعفة ($C=C$ ، $C\equiv C$ ، $C-C$ العطرية ، $N=N$ ، $N=C$ وغيرها) .

٢ ــ الهدرجة الاتلافية ، أى التكسير فى وجود الهيدروجين . وتنتمى الى هذا النوع تفاعلات نزع الألكلة بالهيدروجين .

٣ ــ الاختزال الحفزى ، أى تفاعل الهيدروجين مع المركبات الأكسيجينية ويحتل النوعان الأولان مكانة أساسية فى معالجة البترول بينما يستعمل الاختزال الحفزى فى عمليات التنقية الهيدرولية للأجزاء البترولية من المركبات الأكسيجينية .

هذا ويتم اختيار الشروط الأكثر ملاءمة لاجراء عمليات الهدرجة اعتمادا على الدراسات الكيميائية الثرموديناميكية .

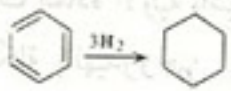
ثرموديناميكا الهدرجة وموادها الحفازة

تتشابه تفاعلات الهدرجة من حيث القوانين الكيميائية الفيزيائية الى حد كبير مع تفاعلات نزع الهيدروجين . وتشكل جميعها جملة من التحولات العكوسة .

ان جميع تفاعلات الهدرجة ناشرة للحرارة . والملاحظ أن الآثار الحرارية لتفاعلات الهدرجة الأساسية وتفاعلات نزع الهيدروجين متساوية فى القيمة ولكنها مختلفة فى الاشارة . ونورد فيما يلى قيم ΔH^0_{298} لبعض التفاعلات مقدرة بالكيلوجول/مول :

$RCH=CH_2 \xrightarrow{H_2} RCH_2CH_3$ . . . . . 113 – 134

$CH\equiv CH \xrightarrow{2H_2} CH_3CH_3$ 310

 206

$RCHO \xrightarrow{H_2} RCH_2OH$ . . . . . 67 – 84

$RCN \xrightarrow{2H_2} RCH_2NH_2$ . . . . . 134 – 159

وتترتب فصائل المركبات حسب قدرتها على الهدرجة على النحو التالى :

ألكنات > ألكينات > أرينات

ألدهيدات > كيتونات > نيتريلات > أحماض كربوكسيلية

وبالنظر الى كون تفاعلات الهدرجة الأساسية ناشرة للحرارة ، فان توازنها سينزاح بارتفاع درجة الحرارة نحو تفاعلات نزع الهيدروجين الماصة للحرارة . ولهذا ينبغى اجراء عمليات الهدرجة عند أخفض درجة حرارة ممكنة . ومن ناحية أخرى ، فان بلوغ سرعة مقبولة للتفاعل يفرض أن تجرى العملية فى الصناعة بين الدرجتين ١٠٠ و ٤٠٠ م (تبعا لفاعلية الحفاز والقدرة التفاعلية للمادة الأولية) وتحت ضغط يتراوح من ٠,١٥ ــ ٠,٥ الى ٣٠ ــ ٤٠ ميجاباسكال .

وبما أن المواد الحفازة قادرة على تعجيل التفاعلات المباشرة والعكسية بشكل متساو ، لذا يجب أن تحفز تفاعلات الهدرجة ونزع الهيدروجين بمواد واحدة هى أساسا فلزات المجموعتين الأولى والثامنة (Cu و Ag و Fe و Co و Ni و Pt و Pd) وبعض الأكاسيد (MgO و Fe_2O_3 و Cr_2O_3 و MoO_3 و WO_3) والكبريتيدات (MoS و WS_2) والحفازات متعددة الوظيفة .

الهدرجة عند الروابط المضاعفة

تتهدرج الهيدروكربونات غير المشبعة بسهولة فى وجود الحفازات ويمكن أن يحدث ذلك حتى فى درجة حرارة الغرفة . والألكاديينات أول ما يتعرض للهدرجة ، تليها الألكنات الحاوية على رابطة ثنائية فى نهاية الجزىء ثم الألكنات الحاوية على رابطة ثنائية فى وسط الجزىء . ويعزى السبب فى سهولة ضم الهيدروجين الى الروابط الثنائية الواقعة فى نهاية السلسلة الى أن هذه الروابط أقل ثباتا من الروابط الثنائية الواقعة فى وسط الجزىء .

والألكينات ، كالألكنات ، تتفاعل بسهولة مع الهيدروجين . فالأسيتيلين ، مثلا ، يبدأ عند درجة حرارة الغرفة بالتفاعل مع الهيدروجين فى وجود النيكل كمادة حفازة . ولكن التفاعل يجرى على نحو أفضل فى الدرجة ١٥٠ م :

$$CH\equiv CH \xrightarrow{H_2} CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3CH_3$$

وكما هو الحال عند الألكنات ، فان الروابط الثلاثية الواقعة فى نهاية السلسلة تتهدرج بشكل أسرع من هدرجة الروابط C≡C الداخلية .

هدرجة الأرينات

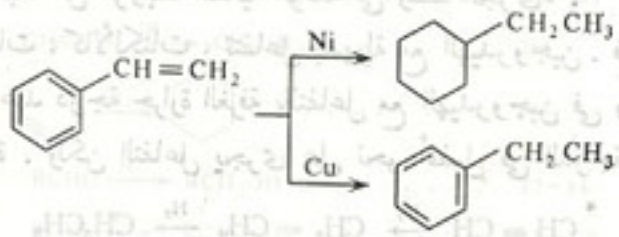
تكون هدرجة الحلقات البنزولية أصعب بكثير من هدرجة المركبات الأليفاتية غير المشبعة . وضم الهيدروجين الى أية رابطة ثنائية هو عملية ناشرة للحرارة فى حين أن هدرجة البنزول الى ١ ، ٢ – ثنائى هيدروالبنزول عملية ماصة للحرارة . ويتهدرج ثنائى هيدروالبنزول ذو الروابط الثنائية الاقترانية بسهولة ناشرا الحرارة :

$$C_6H_6 + H_2 \longrightarrow C_6H_8 - 24\ kJ/mole$$
$$C_6H_8 + H_2 \longrightarrow C_6H_{10} + 110\ kJ/mole$$
$$C_6H_{10} + H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + 119\ kJ/mole$$
$$C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12} + 206\ kJ/mole$$

ان هدرجة قرائن البنزول أصعب من هدرجة البنزول نفسه . فاذا اعتبرنا سرعة هدرجة البنزول مساوية الواحد حصلنا على قيم السرعات التالية لقرائنه :

التولوين	٠,٦	ايسوبروبيل البنزول	٠,٣
اثيل البنزول	٠,٤	١ ، ٣ ، ٥ – ثلاثى ميثيل البنزول	٠,٢

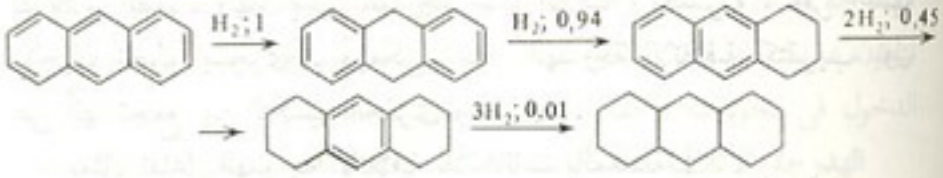
تختلف هدرجة الأرينات ذات الروابط الجانبية غير المشبعة تبعا لنوع المادة الحفازة وشروط العملية أيضا . اذ نرى أن السلسلة الجانبية والحلقة تتهدرجان معا على مادة حفازة من النيكل الفعال ، بينما تتهدرج السلسلة الجانبية فقط على مادة حفازة من النحاس . وهكذا يمكن الحصول من الاستيرين على اثيل حلقى الهكسان أو على اثيل البنزول



وتتهدرج الأرينات المتكاثفة بشكل أسهل من هدرجة الارينات البنزولية . وفيما يلى السرعات النسبية لهدرجة الأرينات متعددة الحلقة على حفاز من النيكل ($Ni - Al_2O_3$ ، ٢٠ – ٣٠ ميجاباسكال ، ١٢٠ – ٢٠٠°م) :

بنزول ← حلقى الهكسان	١
نفثالين ← تترالين	٣,١٤
انتراسين ← ٩ ، ١٠ - ثنائى هيدرو الانتراسين	٣,٢٦

ان الشرط الأساسى أثناء هدرجة الجمل العطرية المتكاثفة هو تتابع عملية اشباع الحلقات البنزولية بالهيدروجين علما أن سرعة التفاعل تتباطأ كلما استمر الاشباع . فمثلا ، اذا اعتبرنا أن السرعة النسبية لهدرجة الانتراسين الى ٩ ، ١٠ - ثنائى هيدرو الانتراسين عن طريق اشباع الذرات الكربونية - ٢ فى الحلقة الوسطى مساوية الواحد وجدنا أن ضم الجزىء الجرامى (المول) التالى من الهيدروجين يجرى بسرعة قدرها ٠,٩٤ بينما تبلغ سرعة هدرجة الحلقة الأخيرة ٠,٠١ (تعبر الأرقام الواردة فوق الأسهم عن السرعة النسبية للتفاعل) :



ويمكن أن يحدث ، الى جانب الهدرجة المتتابعة للحلقات العطرية ، تحلل الحلقات المشبعة الناتجة وانفصال الأرينات الحاوية على بدلاء ألكيلية . وسنتعرض فيما يلى الى تفاعلات الهدرجة الاتلافية للمركبات العطرية .

الهدرجة الاتلافية

تتم الهدرجة الاتلافية ، وكذلك التنقية الهيدرولية ، عادة على حفازات ثنائية الوظيفة وفعالة سواء فى تفاعلات الهدرجة أو فى تفاعلات التكسير . وتتأمن وظيفة التكسير عند الحفاز من قبل مركبات ذات طبيعة حمضية توجه التفاعل حسب الآلية الكربوكاتيونية (كأكسيد الألومنيوم أو الألومينوسليكات

والزيوليتات) أما وظيفة الهدرجة ، فتقوم بها أساسا فلزات المجموعات الثامنة (Fe و Co و Ni و Pt و Pd وغيرها) .

الهدرجة الاتلافية للألكانات . تتحول الألكانات على المراكز الحمضية للمادة الحفازة الى كربوكاتيونات وتدخل فى التفاعلات التى تتصف بها هذه الجسيمات . اذ تتحول ايسومريا وتتعرض للتفكك حسب القاعدة — β (راجع الباب الثانى عشر) . وفى الوقت نفسه يحدث على المراكز المهدرجة اشباع الالكنات الأصلية والألكنات المتكونة أثناء التفكك . وتتعين النسبة بين سرعتى تفاعل هدرجة الألكنات وتفاعل تحولها حسب الطريق الايونى بفاعلية الحفاز . فالملاحظ أن سرعة التحول الايسومرى وتفكك الايونات أعلى من سرعة الاشباع على الحفازات ذات الفاعلية الحمضية العالية . وهذا يؤدى الى تشكل مركبات متفرعة صغيرة الجزيئات أهمها الايسوبيوتان . أما ما يحدث على الحفازات ذات الفاعلية المهدرجة العالية ، فهو أن الألكنات تتشبع كثيرا معطية ألكانات ذات كتلة جزيئية كبيرة ونسبة قليلة من التحول الايسومرى .

الهدرجة الاتلافية للألكانات . الألكانات جمل ليست قادرة على تفاعلات الضم . ولهذا يسبق الهدرجة حتما اتلاف (تكسير) ، وفى أغلب الأحيان تحول ايسومرى . ويمكن اعتبا الهدرجة الاتلافية كتقريب أولى على أنها تجمع بين التكسير الحفزى والهدرجة .

يمثل تفاعل الهدرجة الاتلافية للألكانات بالمعادلة :

$$C_nH_{2n+2} + H_2 \longrightarrow C_mH_{2m+2} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2}$$

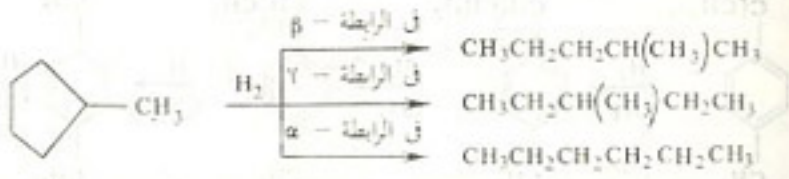
ويحتمل فى عملية الهدرجة الاتلافية أن تتفكك كل رابطة من الروابط C — C فى جزىء الألكان . وتدل الحسابات الثرموديناميكية على أن تفاعل فصل الميثان يتمتع بأعلى ثابت توازن ، ولكن الدور الأساسى فى العمليات الصناعية يعود الى العوامل الحركية كما أن سرعة قطع الروابط C — C المختلفة تتوقف على نوع المادة الحفازة المختارة .

ويحسب الأثر الحرارى للهدرجة الاتلافية من مجموع الآثار الحرارية لتفاعلات التكسير الناشرة للحرارة وتفاعلات الهدرجة الماصة للحرارة وقد تتغير قيمة هذا الأثر فى مجال واسع .

ويعتقد أن الهدرجة الاتلافية للألكانات على مواد حفازة ثنائية الوظيفة تجرى على عدة مراحل . ففى البداية ينزع الهيدروجين من الهيدروكربونات وتتكون الألكنات (بتركيز ضئيل) نتيجة لذلك على المراكز الفعالة للهدرجة ونزع الهيدروجين . وبعد ذلك تتحول الألكنات بسهولة على المراكز الحمضية للحفاز الى كربوكاتيونات وتبدأ بمبادرة العملية الكربوكاتيونية المتسلسلة والمشابهة للتكسير الحفزى .

ويتلخص الاختلاف الأساسى بين التكسير الحفزى والهدرجة الاتلافية فى أن نسبة التحول العامة للألكانات أثناء الهدرجة الاتلافية أعلى منها أثناء التكسير الحفزى . ويعزى ذلك الى سهولة تشكل الألكنات على مراكز الهدرجة ونزع الهيدروجين فى حفازات الهدرجة الاتلافية ، فى حين أنها ، أى الألكنات ، تتكون أثناء التكسير الحفزى بصعوبة أكبر وعلى حساب التفكك الحرارى أساسا . اذن ، فالمرحلة الأبطأ والأصعب فى العملية المتسلسلة (وهى مبادرة السلسلة والتى تحدد سرعة العملية بأكملها) تجرى أثناء الهدرجة الاتلافية بسرعة أكبر منها أثناء التكسير الحفزى . ولنواتج الهدرجة الاتلافية طابع حدى ، كما أن المواد الحفازة المستعملة فيها لا تتكون عمليا نظرا لأن الألكنات تتعرض لهدرجة سريعة بحيث لا تتمكن من الدخول فى تحولات لاحقة تؤدى الى بلمرتها وتكتلها .

الهدرجة الاتلافية للألكانات الحلقية . تقوم أساسا تحولات الألكانات الحلقية فى وجود حفازات مهدرجة على تفكك الحلقة عند جميع الروابط الممكنة ، يلى ذلك اشباع طرفى البقية الناتجة . ففى حالة الألكانات الحلقية المستبدلة تتفكك غالبا الرابطة — β بالنسبة الى البديل :



وهكذا نرى أن ميثيل حلقى البنتان يتحول الى ٢ — ميثيل البنتان و ٣ — ميثيل البنتان والهكسان بالنسبة التالية ٧ : ٢ : ١ ، ويجرى هذا التحول

فى الدرجة ٢٥٠ ــ ٢٧٠ م وتحت ضغط بدائى للهيدروجين قدره ٢٫١ ميجاباسكال وعلى مادة حفازة من الألومنيوم والبلاتين .

وفى وجود الحفازات الحمضية لا تتفكك الحلقة فى الألكانات الحلقية الخماسية والسداسية الا بنسبة صغيرة (راجع الباب الثانى عشر) . ويلاحظ هنا أساسا أن الألكانات الحلقية السداسية تتحول ايسومريا الى ألكانات حلقية خماسية . وتتعرض الألكانات الحلقية الحاوية على بدلاء ألكيلية لتحول ايسومرى فى موضع البدلاء ولهدرجة اتلافية فى السلاسل الجانبية الأليفاتية الطويلة ، كما وتتقطع الحلقة قليلا وتتكون نتيجة لذلك الألكانات $C_3 - C_5$.

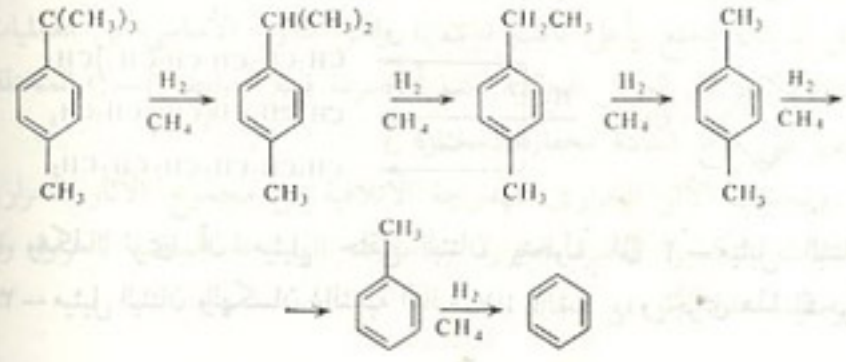
وتجرى الهدرجة الاتلافية عند الألكانات المتعددة الحلقة ، مثل الديكالين ، بشكل أسهل منه عند الألكانات العادية الحاوية على العدد نفسه من ذرات الكربون . هذا وتتحول الألكانات الثنائية الحلقة بصورة رئيسية الى الكانات أحادية الحلقة وتتكون نسبة كبيرة من مشتقات حلقى البنتان .

الهدرجة الاتلافية للأرينات . من الممكن ثرموديناميكيا حدوث الهدرجة الاتلافية للبنزول ومشتقاته وتحولها الى ميثان :

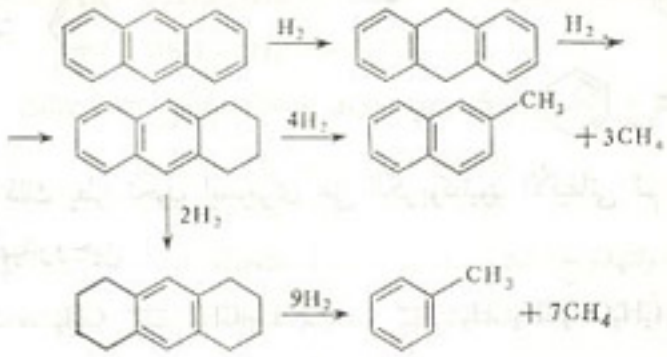
$$C_6H_6 + 10H_2 \rightleftarrows 7CH_4$$

وبالاضافة الى ذلك ، فقد تتعرض الأرينات للتفكك العنصرى الى كربون وهيدروجين . ولكن الأرينات غير المستبدلة تكون ثابتة فى الشروط الصناعية حيث يراعى بألا يصل التفاعل الى حالة التوازن .

وتتعرض المشتقات الألكيلية للأرينات على حفازات ذات فاعلية مهدرجة عالية لعملية نزع الألكيل بالهيدروجين حيث ينفصل منها الميثان تباعا :

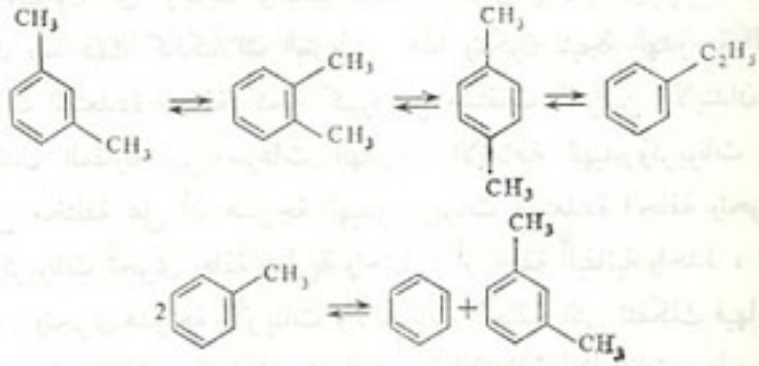


وتمر عادة الهدرجة الاتلافية للأرينات المتعددة الحلقة بمرحلة وسطية هى هدرجة احدى الحلقات وهنا لا تتعرض الهيدروكربونات الأصلية للتفكك وانما تتفكك مشتقاتها المهدرجة :



ويستمر التفاعل حتى تتكون أرينات وحيدة الحلقة غير مستبدلة أو تحوى مجموعة ميثيلية .

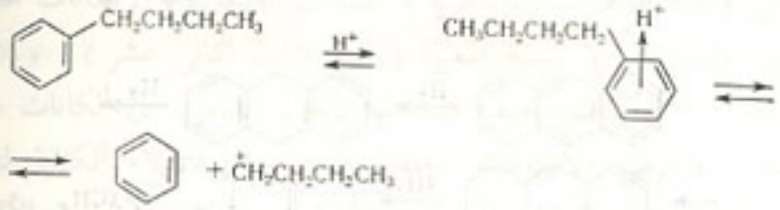
وتكون تفاعلات الأرينات على حفازات ذات فاعلية حمضية عالية أكثر تنوعا وأصعب منها على حفازات مهدرجة . فميثيل البنزول واثيل البنزول يتعرضان أساسا لتحول ايسومرى فى موضع البدلاء ولتفاعل عدم التناسب أيضا :



وبموجب الآلية الايونية للتفاعل ، يعتبر نزع الألكيل من كل من ميثيل واثيل البنزول عملية ماصة جدا للحرارة ولا تجرى عمليا .

والملاحظ أن ألكيلات البنزول الحاوية فى السلسلة الجانبية على ثلاث

ذرات من الكربون أو أكثر يمكن أن تتحرر من الألكيل كما فى حالة التكسير الحفزى :



وبعد ذلك يطرأ تحول ايسومرى على الكربوكاتيون الأليفاتى ثم يثبت بعد اشباعه بالهيدروجين :

$$\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3\dot{C}(CH_3)CH_3 \underset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_2 =$$

$$= C(CH_3)CH_3 \overset{H_2}{\rightleftharpoons} CH_3CH(CH_3)CH_3$$

وتتفكك الكربوكاتيونات الألكيلية الحاوية على عدد كبير من ذرات الكربون بسهولة بعد تعرضها للتحول الايسومرى وتعطى فى نهاية الأمر مزيجا من الألكانات المتفرعة .

وتتهدرج الأرينات المتعددة الحلقة على الحفازات ذات الحمضية العالية وتتحول الى أرينات وحيدة الحلقة تحوى بدلاء ألكيلية مختلفة ثم تتفكك بعد ذلك كألكيلات البنزول . هذا وتتكون نتيجة الهدرجة الاتلافية للأرينات المتعددة الحلقة كمية كبيرة من مشتقات التترالين والايندان أيضا.

وتدل المقارنة بين سرعات الهدرجة الاتلافية للهيدروكربونات العائدة لفصائل مختلفة على أن هدرجة الهيدروكربونات المتعددة الحلقة وتحولها الى هيدروكربونات تحوى حلقة عطرية واحدة ، أو حلقة أليفاتية واحدة ، تحدث بسرعة . وتجرى هدرجة الأرينات والألكانات الحلقية التى تتفكك فيها الحلقة الأخيرة ببطء نسبيا ، كما وتجرى الهدرجة الاتلافية للألكانات ببطء أيضا . وعليه تتراكم بين نواتج التفاعل مشتقات الأرينات الوحيدة الحلقة والألكانات الحلقية وكذلك الألكانات العادية وخاصة المتفرعة منها .

هدرجة المركبات الكبريتية . تعتبر الهدرجة الاتلافية للمركبات الكبريتية

العضوية تفاعلا أساسيا فى عمليات التنقية الهيدرولية . وهى تبدأ بقطع الرابطة C—S ثم ينضم الهيدروجين الى القطع المتكونة . ويحصل فى النتيجة على هيدروكربونات موافقة وكبريتيد الهيدروجين .

فالمركبتانات تتحول فورا الى هيدروكربون وكبريتيد الهيدروجين :

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

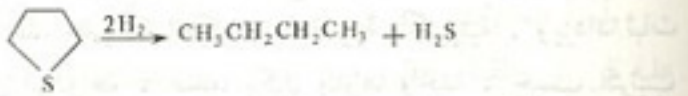
وتتهدرج الكبريتيدات من خلال مرحلة تشكل المركبتانات :

$$RSR' + H_2 \longrightarrow RH + R'SH$$
$$R'SH + H_2 \longrightarrow R'H + H_2S$$

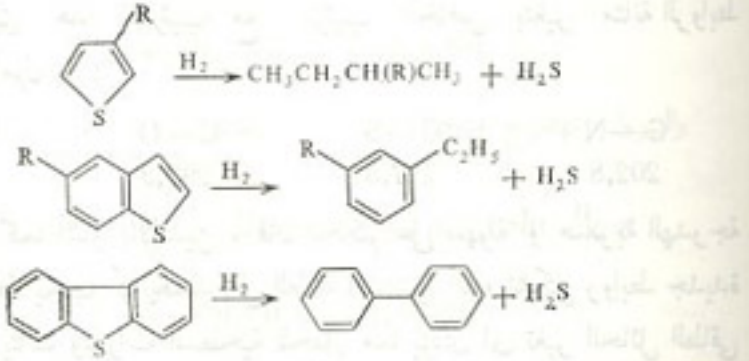
كما وتتهدرج الكبريتيدات الثنائية متحولة الى كبريتيد الهيدروجين وهيدروكربونات موافقة وذلك من خلال مرحلة تشكل المركبتانات أيضا :

$$RSSR' \xrightarrow{H_2} RSH + R'SH \xrightarrow{H_2} RH + R'H + 2H_2S$$

وفى الكبريتيدات الحلقية ، كالثيوفن مثلا ، تتفكك الحلقة فى البداية ثم ينفصل كبريتيد الهيدروجين ويتكون الهيدروكربون الموافق :



يتهدرج كل من الثيوفن وبنزالثيوفن وثنائى بنزالثيوفن فى البداية الى مشتقات الثيوفن التى تتحول فيما بعد الى ألكانات ومشتقات ألكيلية للأرينات :



لا يتم اشباع الحلقات العطرية أثناء التنقية الهيدرولية وانما يتطلب حدوثه شروطا أقسى من ذلك .

ان تفاعلات الهيدروجين مع المركبات الكبريتية ناشرة للحرارة . وليست هناك أية قيود أو شروط ثرموديناميكية على هدرجة المركبات العضوية الكبريتية فى مجال درجات الحرارة الواقع بين ٣٠٠ و ٨٠٠ درجة مطلقة . والثيوفن ومشتقاته أكثر ثباتا تجاه الهدرجة . ومن الممكن أن تنقى المنتجات البترولية تنقية عالية من الكبريت الموجود فيها على شكل ثيوفن وذلك عند ضغط جزئى عال للهيدروجين (٣ ميجاباسكال وما فوق) ودرجة حرارة أقل من ٧٠٠ مطلقة .

تعتبر سرعة التفاعل العامل المحدد لنسبة نزع الكبريت من المركبات البترولية . وترتبط حركية هدرجة المركبات العضوية الكبريتية ارتباطا قويا ببناء هذه المركبات . اذ تزداد سرعة الهدرجة بوجه عام حسب التتابع التالى : الثيوفنات < رباعى هيدرو الثيوفنات ≈ الكبريتيدت < الكبريتيدات الثنائية < المركبتانات .

هذا ويرتفع ثبات المركب العضوى الكبريتى كلما ازداد عدد الحلقات العطرية والأليفاتية فى جزيئه .

هدرجة المركبات النتروجينية . تتهدرج المركبات العضوية النتروجينية بصعوبة أكبر منها عند هدرجة المركبات العضوية الكبريتية . ويزداد ثبات المركبات بالنسبة الى الهدرجة ، عندما يكون بناؤها واحدا ، حسب الترتيب التالى : المركبات الكبريتية العضوية < المركبات الأكسيجينية العضوية < المركبات النتروجينية العضوية .

ولا ينطبق هذا الترتيب مع الترتيب الخاص بتغير متانة الروابط (بالكيلوجول/مول) :

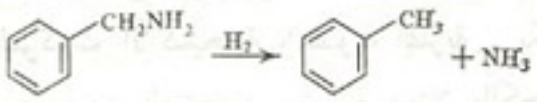
C—N	C—S	C—O	C—C
202,8	227,5	292,2	365,6

ولكن ، كما أشار بالاندين ، فان الحكم على سهولة أو صعوبة الهدرجة الاتلافية للروابط يجب أن يعتمد على الطاقة المنتشرة أثناء تشكل روابط جديدة بين قطع الجزيئات والذرات السطحية للحفاز مما يؤدى الى تغير الحائل الطاقى للتفاعل . ويصبح هذا الحائل فى حالة حفاز من النيكل مساويا (بالكيلوجول/مول) :

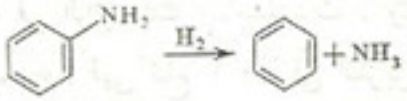
C—O	C—S	C—N	C—C
16,7	20,9	108,5	187,8

وتنطبق هذه القيم بشكل مرض مع المعطيات الخاصة بالثبات النسبى لروابط الكربون مع الذرات اللامتجانسة .

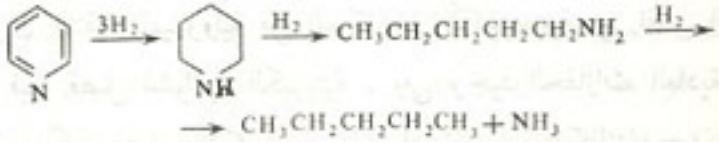
ان المركبات التى يقع النتروجين فيها فى الأمينات الأليفاتية أو العطرية الألكيلية هى أسهل ما يتهدرج بين المركبات النتروجينية :



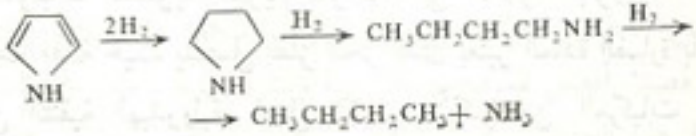
أما الأنيلين الحاوى على مجموعة أمينية مرتبطة بالحلقة العطرية ، فيتهدرج بصعوبة أكبر :



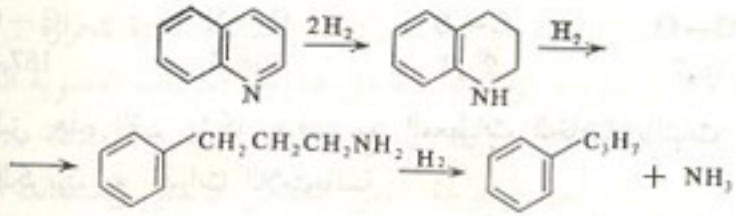
وأسوأ الحالات هنا هى انفصال النتروجين من المركبات التى تحتوى عليه فى بنى حلقية . فالبيريدين يتحول الى بنتان ونشادر حسب المخطط التالى



والبيرول يتهدرج متحولا الى بيوتان ونشادر



وتبدأ هدرجة الأرينات الثنائية الحلقة والمتعددة الحلقة من الحلقة الحاوية على الذرة اللامتجانسة :



هذا وتتأمن فى وجود الحفازات العادية للتنقية الهيدرولية هدرجة كاملة تقريبا للمركبات الحاوية على النتروجين .

تحولات المركبات الأكسيجينية والعضوية الفلزية . يكون الأكسيجين فى الأجزاء الوسطى من المنتجات البترولية ممثلا بالكحولات والاثيرات والفنولات والأحماض النفثينية . وفى الأجزاء العالية الغليان يوجد الأكسيجين أساسا فى الروابط الجسرية وحلقات الجزيئات . وتتركز أعلى نسبة من المركبات الأكسيجينية فى الراتينجات والأسفلتينات . وتزداد نسبة الراتينجات بارتفاع درجة غليان الجزء . فهى تبلغ ٠,١٪ فى البنزين وتصل الى ٢ — ٣٪ فى القطارات المحضرة تحت التفريغ .

تتكون عند هدرجة المركبات الأكسيجينية هيدروكربونات موافقة وماء . وتتحول الراتينجات والأسفلتينات الى مركبات ذات جزيئات أصغر .

وتجرى التنقية الهيدرولية من المركبات الأكسيجينية فى نفس الشروط التى يتم فيها فصل الشوائب الكبريتية . وفى وجود الحفازات العادية للتنقية الهيدرولية يمكن فصل الأكسيجين بأكمله تقريبا ، كالنتروجين ، من أجزاء القطارات (distillates) .

أما المركبات العضوية الفلزية الموجودة فى الأجزاء البترولية ، فتتفكك على حفازات فعالة حيث ينفصل الفلز الحر الذى يعتبر المادة الضارة بالحفاز . هذا وتؤمن التنقية الهيدرولية فصل القسم الأكبر من المركبات العضوية الفلزية (٧٥ — ٩٥٪) .

١٤ — ٣ . عمليات الهدرجة فى الصناعة

التنقية الهيدرولية

ان الهدف من عملية التنقية الهيدرولية هو تحسين نوعية الوقود والزيوت ورفع درجة ثباتها عن طريق تفكيك المركبات ذات الذرات اللامتجانسة واشباع الهيدروكربونات غير المشبعة أثناء تفاعلها مع الهيدروجين فى وجود المواد الحفازة .

وتجرى هذه العملية تحت ضغط قدره ٢,٥ — ٨ ميجاباسكال وبين الدرجتين ٢٥٠ و ٤٥٠ م . وتساوى السرعة الحجمية ٠,٥ — ١٠ ساعة$^{-1}$ كما تبلغ دورة الغاز الحاوى على الهيدروجين ٣٦٠ — ٦٠٠ م^3/م^3 من المادة الأولية فى وجود الحفازات .

حفازات العملية . تستخدم أكاسيد الكوبلت أو النيكل أو الموليبدنوم المحمولة على حامل مسامى د أكسيد الألومنيوم بصورة رئيسية) كمواد حفازة فى معظم العمليات الحديثة للتنقية الهيدرولية . وأكثرها انتشارا الحفاز الحاوى على ٢ — ٤٪ (كتلة) CoO و ٩ — ١٥٪ (كتلة) MoO_3 محمولة على أكسيد الألومنيوم .

تجرى تفاعلات قطع الروابط C — S و C — N و C — O وكذلك اشباع الهيدروكربونات غير المشبعة بسرعة كبيرة فى وجود حفاز من الألومنيوم والكوبلت والموليبدنوم (Mo — Co — Al) ولا تحدث عمليا الهدرجة الاتلافية للروابط C — C ولا هدرجة الأرينات أيضا . وتتصف المواد الحفازة Al — Co — Mo بمقاومتها الشديدة لتأثير السموم المختلفة بحيث أن الترسبات الكثيرة من الفلزات (Fe ، Cu ، Ni ، Cr ، V ، As ، Pb) تؤثر تأثيراً ضعيفا على فاعلية المادة الحفازة ، ولكنها تعرقل عملية تجديدها .

ويؤمن الحفاز المؤلف من الألومنيوم والنيكل والموليبدنوم (Ni — Mo — Al) فصلا أفضل للمركبات الكبريتية والنتروجينية ذات الجزيئات العالية . ومن مزايا هذا الحفاز ثمنه المنخفض . فهو أرخص ثمنا من قرينه الحفاز Al — Co — Mo بحوالى ٢٥٪ . وينصح باستخدامه فى تنقية المادة الأولية الثقيلة اللازمة لعملية التكسير الحفزى .

وتتحول أكاسيد الكوبلت والنيكل والموليبدنوم جزئيا أو كليا الى كبريتيدات أثناء العملية . وعندها تزداد فاعليتها . وأحيانا « يكبرت » الحفاز بمعالجته مسبقا بكبريتيد الهيدروجين أو بالمركبات الكبريتية والهيدروجين .

وثمة حفازات أخرى للتنقية الهيدرولية توجد قيد الدراسة والاعداد وهى تحتوى على الزيوليتات وتمتاز بفاعلية عالية وفترة خدمة كبيرة .

حركية العملية . أشرنا سابقا الى عدم وجود قيود ثرموديناميكية على التنقية الهيدرولية من المركبات العضوية اللامتجانسة فى مجال من درجات الحرارة يقع بين ٢٧ و ٥٢٧ مئوية . وذكرنا أن عمق التنقية يتعين بعوامل حركية بحتة . والملاحظ أن سرعة التفاعل تزداد بارتفاع درجة الحرارة ، ولكن نسبة تفاعلات الهدرجة الاتلافية تزداد عندئذ أيضا . وتنتقى درجة الحرارة عادة فى المجال ٢٥٠ — ٤٢٠°م .

تزداد سرعة التفاعل فى الطور الغازى (أثناء التنقية الهيدرولية للاجزاء البترولية الخفيفة) كلما ارتفع الضغط الجزيئى للهيدروجين حتى يبلغ حوالى ٢ — ٣ ميجاباسكال وبعدها لن تتغير عمليا . ولكن الملاحظ فى العملية التى تجرى فى الطور السائل (أثناء تنقية الأجزاء المرتفعة الغليان) أن ارتفاع ضغط الهيدروجين وبلوغه قيما كبيرة جدا يزيد من سرعة التفاعل وذلك بتعجيل نقل الهيدروجين من خلال طبقة السائل الى سطح الحفاز . ولكن غلاء ثمن الأجهزة اللازمة لذلك يحدد عادة ارتفاع الضغط ويجعله فى حدود ٧ — ٨ ميجاباسكال .

يكون تفاعل المركبات العضوية الكبريتية مع الهيدروجين من المرتبة الأولى . ولكن المرتبة الثانية الظاهرية هى اقرب ما يكون الى المعطيات التجريبية بالنسبة الى عملية التنقية الهيدرولية للأجزاء البترولية . ويعزى تغير مرتبة التفاعل ، على ما يبدو ، الى انخفاض ثابت سرعة التفاعل باستمرار اثناء هدرجة المركبات الأكثر قدرة على التفاعل . وفى درجة حرارة مرتفعة ، حيث تزداد بحدة سرعة التفاعل الكيميائى ، تتعين سرعة التحول الاجمالى بانتشار المادة الأولية فى مسامات الحفاز . وعندئذ تنخفض مرتبة التفاعل مقتربة من المرتبة الأولى . وللحد من كبح التفاعل عن طريق الانتشار الداخلى

ينصح عند تنقية الأنواع الثقيلة من المادة الأولية باستعمال حفازات ذات مسامات يزيد قطرها على ١٠ نانومتر .

وتتراوح القيمة الظاهرية لطاقة تنشيط تفاعل نزع الكبريت من القطارات بين الدرجتين ٣٤٠ و ٤٢٥ م من ٥٤ الى ١١٣ كيلوجول/كجم ، وهى تساوى حوالى ٥٨ كيلوجول/كجم بالنسبة الى البقايا البترولية . ويبدو أن التفاعل يجرى فى المجال الانتشارى الداخلى فى جميع الحالات وبين درجتى الحرارة المذكورتين أعلاه .

وتتعلق السرعة الحجمية لدفع المادة الأولية بنسبة المركبات اللامتجانسة ونوعها فى هذه المادة وبتكنولوجيا تحضير المادة الأولية (تحضير أولى أو ثانوى) وبالعمق المطلوب للتنقية . وتتراوح هذه السرعة عادة ضمن مجال واسع من ٠,٥ الى ١٠ ساعة$^{-1}$. هذا وتجرى التنقية الهيدرولية للمادة الأولية الحاوية على نسبة عالية من الثيوفنات بسرعة حجمية أقل منها فى حالة مادة أولية تحوى الكبريت على هيئة مركبتانات وكبريتيدات .

وعندما تكون المادة الأولية ثقيلة أو من منشأ ثانوى ، فان معالجتها تحتاج الى سرعة حجمية منخفضة نظرا لاحتوائها على نسبة عالية من أرينات غير مشبعة ومتعددة الحلقة ومركبات لامتجانسة يصعب فصلها وذات جزيئات كبيرة .

استهلاك الهيدروجين . الأثر الحرارى للتنقية الهيدرولية . يعتبر استهلاك الهيدروجين من أهم العوامل المؤثرة على سعر تكلفة التنقية الهيدرولية . والهيدروجين يستهلك سواء فى تفاعلاته مع المركبات ذات الذرات اللامتجانسة أو فى تفاعلات اشباع الألكنات وهدرجة الأرينات المتعددة الحلقة .

وفيما يلى بعض المعطيات حول استهلاك الهيدروجين (بالنسبة المئوية ، كتلة) فى عملية التنقية الهيدرولية (بالحساب الى المادة الأولية) :

بنزين التقطير المباشر — مادة أولية فى الاصلاح الحفزى	٠,١
بنزين التفكك الحرارى (التنقية الانتقائية)	٠,٣
بنزين من منشأ ثانوى	١,١ — ١,٣
وقود الديزل بالتقطير المباشر	٠,٥ — ١
الأجزاء الزيتية (الهدرجة)	١,٦٥ — ٢
المازوت (التنقية من الكبريت بنسبة ٧٥٪)	١
القطران (التنقية من الكبريت بنسبة ٧٠٪)	١

تجرى التنقية الهيدرولية لمنتجات التقطير المباشر غير الحاوية على مركبات غير مشبعة بحيث يرافقها انطلاق كمية قليلة نسبيا من الحرارة (٥٠ — ٨٤ كيلوجول/كجم من المادة الأولية) وعليه لا تتطلب اتخاذ تدابير خاصة لضبط درجة الحرارة فى وسط التفاعل .

ولكن التنقية الهيدرولية لمادة أولية من منشأ ثانوى وتحوى عددا لا بأس به من المركبات غير المشبعة يرافقها انطلاق كمية كبيرة من الحرارة الأمر الذى يتطلب تقسيم المفاعل الى عدة قطاعات .

التنقية الهيدرولية للأجزاء البنزينية . تخضع الأجزاء البنزينية المخصصة للاصلاح الحفزى لتنقية هيدرولية بغية تخليصها وتحريرها من المركبات الكبريتية والنتروجينية والراتينجات والهيدروكربونات غير المشبعة والمركبات العضوية الفلزية التى تسمم الحفاز البلاتينى لعملية الاصلاح . هذا ويخصص للتنقية الهيدرولية ، بوجه عام ، قسم خاص فى وحدة الاصلاح الحفزى .

وتخضع للتنقية جميع أنواع البنزين المحضرة بالتقطير المباشر والتكسير الحفزى والتكسير الحرارى والتكويك . وتجرى العملية على مادة حفازة من الألومنيوم والكوبلت والموليبدنوم فى الدرجة ٣٨٠ — ٤٢٠ م وتحت الضغط ٢,٥ — ٥ ميجاباسكال ويراعى أن يؤمن دفع المادة الأولية بسرعة حجمية تساوى ١ — ٥ ساعة$^{-1}$ وأن تبلغ دورة الغاز الحاوى على الهيدروجين ١٠٠ — ٦٠٠ م^3/م^3 من المادة الأولية . ويستعمل هنا عادة الغاز المتكون أثناء الاصلاح الحفزى . وقد يتراوح تركيز الهيدروجين فى هذا الغاز من ٦٠ الى ٩٠٪ (حجما) .

ولدى التقيد بهذه الشروط أثناء تنقية الأجزاء البنزينية التى تصل نسبة الكبريت فيها الى ٠,٥٪ (كتلة) يلاحظ أن النسبة المتبقية من الكبريت فى الناتج بعد التنقية لن تتجاوز ٠,٠٠٢٪ (كتلة) وأن نسبة النتروجين لن تزيد عن ٠,٠٠٠١٪ (كتلة) كما وتفصل الراتينجات والمركبات العضوية الفلزية بأكملها تقريبا .

تحوى أنواع بنزين التكسير الحرارى والتكويك حتى ٤٠٪ مركبات غير مشبعة وأكثر من ١٪ كبريت و ٠,٠١ — ١,٠٠١ نتروجين . وتكون

تنقيتها أصعب من التنقية السابقة . ومع ذلك فان نسبة المركبات غير المشبعة تتقلص بعد التنقية حتى ٠,٥ — ١,٥ كما تنخفض نسبة الكبريت حتى ٠,٠١٪ . ولكن استخدام هذا النوع من البنزين كمادة أولية للاصلاح يتطلب اجراء تنقية اضافية عليه لتخليصه من المركبات الكبريتية .

هذا ويفصل الكبريت من الغاز الدوار الحاوى على الهيدروجين بواسطة أحادى اثانول الأمين .

التنقية الهيدرولية للأجزاء الكيروسينية والزيتية . تحتل التنقية الهيدرولية مكانا هاما فى انتاج الوقود النفاث الفقير بالكبريت ووقود الديزل ووقود المراجل وفى تحضير المادة الأولية للتكسير الحفزى من القطارات الكبريتية . وتجرى التنقية فى معظم الحالات على مادة حفازة من الألومنيوم والكوبلت والموليبدنوم أو على مادة أخرى من الألومنيوم والنيكل والموليبدنوم . وتتعلق درجة حرارة العملية بنوع المادة الأولية والغاية المطلوبة من النواتج . وعليه ، فهى تتراوح بين الدرجتين ٣٨٠ و ٤٢٠ م . وتبلغ سرعة دفع المادة الأولية ٢ — ٥ ساعة$^{-1}$ ، ويستهلك من الغاز الدوار ٣٠٠ — ٦٠٠ م^3/م^3 من المادة الأولية . والى جانب انفصال المركبات ذات الذرات اللامتجانسة تحدث هنا هدرجة الأرينات المتعددة الحلقة أيضا .

يبلغ مردود النواتج السائلة فى عملية التنقية الهيدرولية ٩٧ — ٩٨٪ (كتلة) . وتتكون مع الوقود المطلوب نسبة قدرها ١ — ٢٪ (كتلة) من بنزين ذى عدد أوكتانى منخفض يضاف الى المادة الأولية لعملية الاصلاح الحفزى ونسبة تصل الى ١,٥ — ٣٪ (كتلة) من كبريتيد الهيدروجين (مادة أولية فى صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك) ونسبة قدرها ٠,٥ — ١٪ (كتلة) من الغازات الهيدروكربونية $C_1 - C_4$.

وتساعد التنقية الهيدرولية للأجزاء الزيتية على تحسين لون الزيت ورفع مقاومته للأكسدة وزيادة دليل لزوجته . هذا وتعتبر الزيوت المنقاة بهذه الطريقة أفضل وأجود من زيوت التنقية التلامسية .

التنقية الهيدرولية للبقايا البترولية . تخضع بقايا التقطير المباشر للبترول ، وهى أنواع المازوت المستخدمة كوقود للمراجل ، لتنقية هيدرولية عادة .

وتتركز فى البقايا البترولية عادة مركبات ذات ذرات لامتجانسة مرتفعة الغليان ومركبات عضوية فلزية وراتينجات وأسفلتينات . وتزيد نسبة الكبريت فى المازوت مرتين تقريبا عما هو عليه فى البترول الأصلى .

تصطدم التنقية الهيدرولية للبقايا البترولية بصعوبات كبيرة ، نظرا لأن الأجزاء العالية الغليان تحتوى على الكبريت فى بنى ثابتة ثيوفنية ولأن اللزوجة العالية للنواتج المتبقية تعرقل انتشار الهيدروجين وبلوغه سطح الحفاز . وأخيرا ، فان الحفاز يتكوك ويخمد نشاطه بسرعة نتيجة وجود نسبة عالية من الأرينات المتكاثفة والراتينجات والأسفلتينات والمركبات العضوية الفلزية فى المادة الأولية .

وتطبق حاليا فى تنقية البقايا البترولية طريقتان : احداهما مباشرة والأخرى غير مباشرة . ففى التنقية الهيدرولية غير المباشرة يقطر من المازوت تحت التفريغ حوالى ٦٠٪ من الناتج ويعرض للتنقية الهيدرولية ثم يمزج مع المتبقى غير المنقى . وتنخفض نسبة الكبريت نتيجة هذه العملية بمقدار ٤٠ — ٤٥٪ بينما لا يتغير الا قليلا كل من المحتوى الرمادى ونسبة الفاناديوم .

ولا يمكن الآن نزع الكبريت مباشرة من البقايا الا بعد تهيئة مسبقة للمادة الأولية . ولتفادى حدوث تخميد سريع للمادة الحفازة يستعان فى عدد من الحالات بمفاعل متقدم تستخدم فيه مادة حفازة رخيصة . ويزود هذا المفاعل بجهاز لتغيير الحفاز بسرعة وبصورة متكررة . ونشير هنا الى أن الاستهلاك الكبير من المادة الحفازة يرفع كثيرا سعر تكلفة المازوت المنقى بهذه الطريقة .

وتعد حاليا عمليات تنقية هيدرولية للبقايا البترولية يسبقها نزع الاسفلت أو فصل لزج أو تكويك .

والمشكلة الأساسية التى تقف أمام تصميم عمليات لتحسين البقايا البترولية هى ايجاد حفازات خاصة تتمتع بثبات عال عند ترسب الكوك والفلزات. ونشير الى أن أحد الطرق المتفق عليها لحل هذه المشكلة هو الحصول على حفازات ذات بنية كبيرة المسامات .

يتجه التقدم التكنيكى فى مجال التنقية الهيدرولية نحو زيادة سرعة العملية واشراك مواد أولية ثقيلة فيها بما فى ذلك البترول الخام والبقايا البترولية

وكذلك وضع طرائق لتجديد الحفازات أكثر تطورا ولا تؤدى الى تلويث الوسط المحيط . ولتصميم عمليات عامة جديدة فى التنقية الهيدرولية لا بد من متابعة وضع الأسس الكيميائية للعملية واصطناع حفازات جديدة فعالة جدا لا تتأثر بالسموم ومتينة ميكانيكيا .

الهدرجة الاتلافية

الهدرجة الاتلافية عملية حفزية تعالج فيها المادة الخام البترولية تحت ضغط الهيدروجين . وهى تهدف الى الحصول على كميات اضافية من المنتجات البترولية الفاتحة عن طريق تفكيك المادة الخام وهدرجة المواد الناتجة من ذلك .

والمادة الأولية فى الهدرجة الاتلافية هى عادة القطارات البترولية الثقيلة ($t_B = 350 - 500°C$) والأجزاء المتبقية مثل أشباه المازوت والمازوت والقطران .

وتجرى الهدرجة الاتلافية للقطارات تحت ضغط قدره ٧ — ٢٠ ميجاباسكال وبين الدرجتين ٣٠٠ و ٤٢٥ م ، وتساوى السرعة الحجمية لدفع المادة الأولية ٠,٣ — ١ ساعة$^{-1}$. وفى الهدرجة الاتلافية للنواتج المتبقية يبلغ الضغط ١٧,٥ — ٣٠ ميجاباسكال ويساوى الحد الأدنى لدرجة الحرارة ٣٧٥°م .

حفازات العملية . تقوم أية مادة حفازة للهدرجة الاتلافية اما على حفازات التكسير أم على حفازات التنقية الهيدرولية مع بعض الاضافات المناسبة .

وتستخدم المواد الحاوية على مراكز حمضية فعالة كمكونات تساعد على التكسير والتحول الايسومرى . ونذكر من بين هذه المواد أكسيد الألومنيوم والألومنيوسليكات والمغنسيوسليكات والزيوليتات . و لرفع فاعلية ونشاط هذا المكون يعمد الى معالجة الحفاز بالهالوجينات (الفلور أو الكلور) .

تلعب عادة فلزات المجموعة الثامنة (Fe ، Co ، Ni ، Pt ، Pd) وأكاسيد أو كبريتيدات بعض فلزات المجموعة السادسة دور المكون المهدرج . وتزداد فاعلية المكون المهدرج بتحويل الأكاسيد الى كبريتيدات . واستخدام

المنشطات الفلزية . وتعتبر الفلزات الترابية النادرة أكثر هذه المنشطات انتشارا .

يستخدم المكون الحمضى عادة كحامل يبعثر عليه المكون المهدرج . وأحيانا تظهر كبريتيدات وأكاسيد الفلزات خواص حمضية دون الحوامل . وكمثال على ذلك نذكر ثنائى كبريتيد التنجستن الذى يعتبر حفازا فى عمليات التكسير والتحول الايسومرى واشباع الروابط المضاعفة .

وتعطى الهدرجة الاتلافية أفضل النتائج فى حال استخدام حفازات ذات فاعلية حمضية عالية وفاعلية مهدرجة معتدلة .

تتسمم بسهولة غالبية الحفازات الحاوية على فلزات المجموعة الثامنة بالسموم الحفزية التى تنتمى اليها عناصر المجموعة الخامسة (N ، P ، As ، Sb ، Bi) وقسم من عناصر المجموعة السادسة (O ، S ، Se ، Te). والمهمة المطلوب حلها فى الوقت الحاضر هى ايجاد حفازات مقاومة للتسمم . ولهذا تجرى عادة الهدرجة الاتلافية على مرحلتين عند احتواء المادة الخام على كمية كبيرة من المركبات اللامتجانسة والمركبات العضوية الفلزية . ففى المرحلة الأولى تجرى أساسا تنقية هيدرولية وهدرجة اتلافية خفيفة للأرينات متعددة الحلقة . وحفازات هذه المرحلة ، كحفازات الهدرجة الاتلافية ذات المرحلة الواحدة ، مطابقة تماما لحفازات التنقية الهيدرولية . فهى تتألف من أكاسيد أو كبريتيدات النيكل والكوبلت والموليبدنوم والتنجستن المحمولة على أكسيد الألومنيوم الفعال أو الألومنيوسليكات أو الزيوليت . وفى المرحلة الثانية تهيأ المادة الأولية بحيث تحوى أقل من 10^{-2} ٪ كبريت وأقل من 10^{-4} ٪ نتروجين ثم تعالج فى وجود حفازات تتضمن فلزات ثمينة ، مثل البالاديوم أو البلاتين ، محمولة على زيوليت من النوع Y .

حركية العملية . ان تصميم عمليات فعالة اقتصاديا ، واختيار الأنواع المثلى من المفاعلات لها يتطلب توفر معلومات مفصلة حول حركية العملية واستهلاك الهيدروجين والآثار الحرارية للتفاعلات .

يتم تحول المادة الأولية فى عملية الهدرجة الاتلافية وفق الاتجاهات التالية . ففى البداية تتعرض المركبات غير الهيدروكربونية للهد جة وينجم

عن ذلك انفصال الذرات اللامتجانسة من المادة الخام على هيئة H_2O و NH_3 و H_2S . وتحدث فى الوقت نفسه هدرجة الهيدروكربونات غير المشبعة . ويتعلق اكتمال هدرجة الألكنات بكتلتها الجزيئية ونظام العملية ونوع الحفاز المستعمل . وتنخفض سرعة الهدرجة كلما ازداد عدد ذرات الكربون فى جزىء المركب غير المشبع . اذ نرى مثلا أن الأوكتيلن يتهدرج بسرعة أبطأ مرتين من سرعة هدرجة الاثيلين .

وتتهدرج الأرينات بصعوبة أكبر منها عند الألكنات . وفى عملية الهدرجة الاتلافية تنفصل السلاسل الجانبية وتتهدرج الأرينات المتعددة الحلقة متحولة الى أرينات أبسط وألكانات حلقية وألكانات متفرعة أيضا . ولا يلاحظ هنا أى تكاثف للحلقات العطرية كما لا يتكون الكوك فى هذه المرحلة . وتتهدرج الألكانات المتعددة الحلقة متحولة الى ألكانات مستبدلة وحيدة الحلقة . كما وتتعرض الألكانات للتفكك والتحول الايسومرى .

اذن يجرى أثناء العملية الحفزية الصناعية العديد من التفاعلات المتوازية المتتابعة . وتعتمد نتائج الهدرجة الاتلافية الى حد كبير على خواص الحفاز المستعمل الذى يختلف تسريعه للتفاعلات حسب أنواعها .

وتتعقد دراسة حركية العملية بسبب التأثير المتبادل بين التفاعلات . ولتبسيط الدراسة يمكن شرطيا اعتبار هذه التفاعلات على أنها تفاعلات مستقلة لا تتعلق ببعضها البعض . وبالرغم من ذلك فانه يصعب اعطاء وصف تحليلى للعملية كلها . ولكن يمكن التوصل الى بعض النتائج عن طريق دراسة الاتجاهات الرئيسية والنتائج النهائية للعملية .

يعتبر التفكك والتحول الايسومرى تفاعلين من الدرجة الأولى . أما الهدرجة والهدرجة الاتلافية ، فهما تفاعلان من الدرجة الثانية ، ولكن يمكن التعبير عنهما بمعادلتين من الدرجة الأولى نظرا لوجود فائض كبير من الهيدروجين فى الجملة . اذن فالهدرجة الاتلافية هى ، بوجه عام ، عملية جزيئية كاذبة ويمكن التعبير عنها بالمعادلات الحركية الخاصة بالتفاعلات من الدرجة الأولى .

ولقد تبين أن طاقة التنشيط الظاهرية لعملية الهدرجة الاتلافية لكل من

زيت الغاز المحضر تحت التفريغ وبقايا التكسير والمازوت بين الدرجتين ٣٨٠ و ٤٦٠م تتراوح بين ١٢٥ و ٢١٠ كيلوجول/مول .

ويتعين الأثر الحرارى للهدرجة الاتلافية بالنسبة بين تفاعلى الهدرجة والتفكك . والملاحظ عادة أن الأثر الحرارى الموجب لتفاعل الهدرجة يفوق الأثر الحرارى السالب للتفكك . وعليه يمكن بوجه عام أن يتراوح الأثر الحرارى لعملية الهدرجة الاتلافية من — ٢٠٨ الى ٨٣٤ كيلوجول/كجم من المادة الأولية .

تتراوح عادة درجة الحرارة المثلى لاجراء الهدرجة الاتلافية بين الدرجتين ٣٠٠ و ٤٢٥ م . اذ أن التفاعل عند درجة حرارة أقل يجرى بسرعة بطيئة كما يصطدم ارتفاع درجة الحرارة بالعوامل الثرموديناميكية لتفاعل الهدرجة وبازدياد سرعة تشكل فحم الكوك . وعلاوة على ذلك ، فانه عند درجة حرارة مرتفعة تتسرع كثيرا تفاعلات التفكك التى تجرى بأعلى طاقة تنشيط مما يؤدى الى زيادة مردود الأجزاء الخفيفة والغاز .

وبالنظر الى الرغبة فى اجراء العملية عند أقل درجة حرارة ممكنة ، فان السرعة الحجمية لدفع المادة الأولية تكون منخفضة أثناء الهدرجة الاتلافية وتعادل ٠,٣ — ٠,٧ ساعة$^{-1}$.

يدفع الغاز الحاوى على الهيدروجين الى وسط التفاعل بكمية تبلغ ٥٠٠ — ٢٠٠٠ م٣ لكل متر مكعب من المادة الأولية . وكلما خفت المواد الناتجة من هذه المادة الأولية ازداد استهلاك الهيدروجين وارتفعت بالتالى النسبة بين الهيدروجين والمادة الأولية .

ويساوى أقل ضغط لازم لمعالجة زيوت الغاز الخفيفة فى الدرجة ٤٠٠ — ٤٢٠ م حوالى ٧ ميجاباسكال . أما زيوت الغاز الثقيلة ، وبالتالى المادة الخام المتبقية ، فتتطلب ضغطا أعلى من ذلك للحيلولة دون حدوث التفاعل العكسى لنزع الهيدروجين من الحلقات الألكانية فى الجمل المتعددة الحلقة .

ويطبق عمليا أثناء معالجة زيوت الغاز الخفيفة ضغط يبلغ حوالى ٧ ميجاباسكال ، بينما يبلغ الضغط المطبق فى حالة الأنواع الثقيلة من المادة الخام ، مثل زيوت الغاز المحضرة تحت التفريغ وزيوت الغاز الناتجة من

التكسير الحفزى ، ١٠ — ١٥ ميجاباسكال . أما الهدرجة الاتلافية للبقايا البترولية ، فتجرى تحت ضغط يبلغ حوالى ٢٠ ميجاباسكال .

يتوقف استهلاك الهيدروجين على الهدف المطلوب من العملية ، كما يتعلق بالمادة الخام المستعملة وبنوع الحفاز وبنظام العملية وبعوامل أخرى أيضا . ونورد أدناه بعض المعطيات حول استهلاك الهيدروجين (بالنسب المئوية الكتلية) فى مختلف عمليات الهدرجة الاتلافية وبالحساب الى المادة الأولية :

الهدرجة الاتلافية الوحيدة المرحلة لقطارات التفريغ	
دون اعادة الدوران	٠,٩ — ١,٢
مع اعادة الدوران	١,٥ — ١,٨
الهدرجة الاتلافية الثنائية المرحلة لقطارات التفريغ	٢,٤ — ٤,١
الهدرجة الاتلافية ونزع الألكلة بالهيدروجين من زيوت الغاز الخفيفة الناتجة من التكسير الحفزى	٤,٦ — ٥,٧

نواتج الهدرجة الاتلافية . تتشابه نواتج الهدرجة الاتلافية الى حد كبير مع نواتج التكسير الحفزى . فهى تحوى نسبة قليلة من الميثان والايثان ، ويكون الجزء C_4 غنيا بالايسوبوتان ، كما يوجد فى النواتج السائلة كثير من الهيدروكربونات المتفرعة .

وتكون نواتج الهدرجة الاتلافية مشبعة بخلاف نواتج التكسير الحفزى . ويتمثل الجزء $C_3 — C_4$ بالبروبان والايسوبوتان . ولا يحتوى البنزين عمليا على الألكنات . وبالاضافة لذلك فان زيوت الغاز المحضرة من الهدرجة الاتلافية أقل عطرية من زيوت غاز التكسير الحفزى . وأثناء الهدرجة الاتلافية تتم فى آن واحد تنقية الأجزاء البترولية من الكبريت والذرات اللامتجانسة الأخرى . وهكذا يبدو وكأن الهدرجة الاتلافية تجمع بين التكسير الحفزى والهدرجة والتنقية الهيدرولية .

ونورد فى الجدول ١٤ — ١ الطرق المختلفة لعملية الهدرجة الاتلافية على مرحلتين لمادة أولية ثقيلة (الجزء ٣٥٠ — ٥٠٠°م من زيت الغاز المقطر مباشرة) . هذا ويتم التحول من طريقة الى أخرى بتغيير درجة الحرارة فى المفاعلات وبتغيير اتجاه التيارات ونظامها فى وحدة تقطير نواتج الهدرجة الاتلافية .

الجدول ١٤ — ١

نواتج الهدرجة الاتلافية للقطارة المحضرة تحت التفريغ من البترول الكبريتي

شروط العملية : الضغط ١٥ ميجاباسكال ، السرعة الحجمية في كل مرحلة ساعة$^{-1}$ ، نسبة دورة الغاز الحاوي على الهيدروجين ١٠٠٠ — ١٧٠٠ م^3 لكل متر مكعب من المادة الأولية ، درجة حرارة المرحلة الأولى ٤٢٠ م والحفاز فيها Al — Co — Mo ، درجة حرارة المرحلة الثانية ٣٢٠ — ٤٢٥ م والحفاز فيها Ni أو Pt محمولا على الألومنيوسليكات .

المواصفات	الناتج المطلوب			
	البنزين	الوقود النفاث	وقود الديزل	بنزين ووقود الديزل
استهلاك الهيدروجين المردود بالحساب الى المادة الأولية ، ٪	٤,١٠	٣,٨٢	٢,٤	٣,٦٣
غاز جاف (+ الخسارة)	٦,٥	٧,٦٢	٥,٧	٦,٨٣
كبريتيد الهيدروجين	٢,٣	٢,٣	٢,٣	٢,٣
الجزء $C_3 — C_4$ (غاز مميع)	١٠,٦	١٠,٢	٤,٣	٨,٤٠
الأجزاء البنزينية				
$C_5 — C_6$	—	٢٣,٢٠	—	—
$C_5 — C_6$ (بنزين خفيف)	١٧,٦٢	—	٢,٦	٩,٢٠
$C_7 — C_{10}$	٣٣,٤٠	—	١٢,٨	٢٠,٤٠
الجزء الكيروسيني				
١٢٠ — ٢٤٠°م	—	٤١,٥٠	—	—
أجزاء الديزل				
١٨٠ — ٣٥٠°م	٢٥,٤٠	—	٦٦,٩٠	٤٧,٠٠
٢٤٠ — ٣٥٠°م	—	١٠	—	—
جزء زيت الغاز				
٣٥٠ — ٤٥٠°م	٨,٣٠	١٠	٧,٩٠	٩,٥٠

وتسمح طريقة البنزين بالحصول على ٥١٪ بنزين بالحساب الى المادة الأولية . وهنا يساوى العدد الأوكتاني للبنزين الخفيف (الجزء $C_5 — C_6$) ٨٢ وللجزء ($C_7 — C_{10}$) ٦٦ (طريقة المحرك) مع نسبة للكبريت قدرها ٠,٠١٪ . ويمكن أن يعرض الجزء ($C_7 — C_{10}$) للاصلاح بغية رفع عدده

الأوكتاني . ونشير هنا الى أن وقود الديزل المحضر في هذه الطريقة (الجزء ١٨٠ — ٣٥٠°م) بمردود قدره ٢٥,٤٪ من المادة الأولية ذو عدد سيتاني قدره ٥٠ — ٥٥ ويحوى ٠,٠١٪ كبريت ويتجمد في درجة حرارة لا تزيد عن — ١٠°م . ويلبى هذا الجزء جميع الشروط والمواصفات الواجب توفرها في وقود الديزل الصيفي .

وتعطى طريقة الوقود النفاث حتى ٤١,٥٪ من الجزء ١٢٠ — ٢٤٠°م الذى يلبى الشروط الواجب توفرها في الوقود النفاث . وفي الطريقتين الأخريين القائمتين على وقود الديزل يمكن الحصول على ٤٧٪ و ٦٧٪ من وقود ديزل ذى عدد سيتاني يبلغ ٥٠ .

وفي جميع هذه الطرق الأربعة يتكون الى جانب النواتج المذكورة كبريتيد الهيدروجين وغاز جاف وغاز ممبع . هذا ويحوى الجزء $C_3 — C_4$ في طريقة البنزين نسبة من الايسوبيوتان تصل الى ٣٠٪ .

وللهدرجة الاتلافية اتجاه ذو مستقبل جيد الا وهو معالجة الأجزاء الزيتية . فالهدرجة العميقة للزيوت تسمح برفع دليل اللزوجة من ٣٦ الى ٨٥ — ١١٠ وخفض نسبة الكبريت من ٢٪ الى ٠,٠٤ — ٠,١٪ كما تخفض القابلية على تشكيل الكوك أيضا . وتجرى العملية على مرحلتين . ففي المرحلة الأولى تتم التنقية الهيدرولية وهدرجة المركبات المتعددة الحلقة عند الدرجة ٤٠٠ م تقريبا وفي وجود حفازات لا تتأثر بالكبريت والنتروجين . وفي المرحلة الثانية تستمر التنقية في الدرجة ٣٢٠ — ٣٥٠ م ويحدث تحول ايسومرى هيدرولى . وكمادة أولية هنا تستخدم القطارات المحضرة تحت التفريغ وكذلك المواد النازعة للأسفلت . وللحصول على زيوت ذات نوعية عالية ينبغى اجراء هدرجة عميقة وتفاعل تفكك للأرينات المتعددة الحلقة والألكانات الحلقية . وعليه يتراوح الضغط اللازم لذلك من ١٠ الى ٣٠ ميجاباسكال .

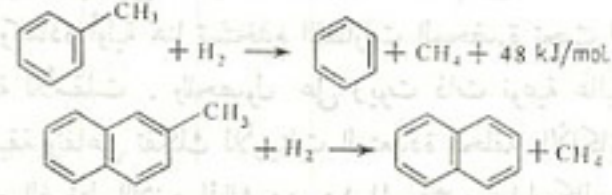
وبالرغم من أن الهدرجة الاتلافية تعتبر عملية مكلفة نسبيا بسبب النفقات الباهظة على أجهزة الضغط المرتفع ، وكذلك استهلاك كمية كبيرة من الهيدروجين ، الا أنها انتشرت بسرعة في الصناعة وأصبحت تنافس التكسير الحفزى في بعض الحالات .

وتمتاز الهدرجة الاتلافية عن غيرها من عمليات معالجة الاجزاء البترولية بما يلى : ١) مرونة العملية ، ويقصد بذلك امكانية الحصول من مادة أولية واحدة على نواتج مختلفة ، وكذلك امكانية معالجة مختلف أنواع المادة الأولية ابتداء من أنواع البنزين الثقيلة وحتى البقايا البترولية ، ٢) مردود عال من النواتج الفاتحة ، فمثلا يمكن باستخدام هذه العملية رفع مردود الوقود النفاث من ٢ — ٣٪ الى ١٥٪ ورفع مردود وقود الديزل الشتوى من ١٠ — ١٥٪ الى ١٠٠٪ ، ٣)نوعية جيدة للمواد الناتجة .

نزع الألكيل بالهيدروجين من المشتقات الألكيلية للأرينات

يعتبر البنزول أهم الأرينات جميعا من الناحية الصناعية . وهو يحضر فى الوقت الحاضر بخمس طرائق أساسية هى : الاصلاح والاستخلاص من الزيت الخفيف الناتج أثناء تكويك الفحم والتفكك الحرارى ونزع الألكيل ونزع الألكيل بالهيدروجين ونزع تحليق الهكسان بالهيدروجين (طريقة قيد الدراسة) .

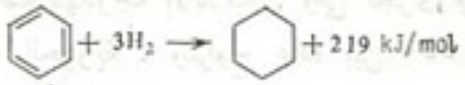
ويتلخص مبدأ نزع الألكيل بالهيدروجين فى تحويل المشتقات الألكيلية للأرينات الى أرينات خالية من السلاسل الجانبية والى ألكانات أيضا . وغالبا ما يحضر البنزول من التولوين بهذه العملية وكذلك النفثالين من ميثيل أو ثنائى ميثيل النفثالين :

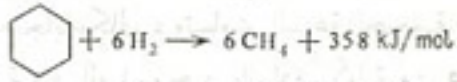


واذا تعرض الجزء البترولى لنزع الألكيل بالهيدروجين تم فى آن واحد تفكك المركبات النتروجينية والكبريتية .

والتفاعلان الثانويان الرئيسيان هنا هما تكاثف الحلقات العطرية والهدرجة العميقة للأرينات . ويؤدى تفاعل التكاثف الى خفض مردود الناتج

المطلوب وتكويك الحفاز . وفى تفاعلات الهدرجة لا تستهلك الأرينات والهيدروجين فحسب ، بل وتنطلق كمية من الحرارة تجعل من المستحيل أحيانا التحكم بالعملية .





$$C_6H_{14} + 5H_2 \longrightarrow 6CH_4 + 313\ kJ/mol$$

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 - 85\ kJ/mol$$

وللحيلولة دون حدوث عملية الهدرجة يجرى التفاعل فى درجة حرارة عالية (أعلى من ٥٤٠°م) حيث تكون الأرينات أكثر ثباتا ثرموديناميكيا من هيدروكربونات الفصائل الأخرى .

ويتطلب القضاء على تفاعلات تشكل الكوك أن يكون الضغط الجزئى للهيدروجين عاليا . ولكن ، فى حال تحقيق ذلك يزداد الاحتمال الثرموديناميكى لهدرجة الحلقات العطرية . ويؤدى الأخذ بهذه العوامل كلها الى أن الحد الأعلى للضغط لا يتجاوز عادة ٧ — ٨ ميجاباسكال .

وفى الصناعة تتحقق عملية نزع الألكيل بالهيدروجين بطريقتين احداهما حرارية والأخرى حفزية .

وتتم الطريقة الحرارية لنزع الألكيل بالهيدروجين فى حوالى الدرجة ٧٠٠ م وتحت ضغط قدره ٣ — ١٠ ميجاباسكال . ويجرى تحول التولوين الى بنزول كتفاعل من الدرجة الأولى وبطاقة تنشيط تبلغ ٢٠٩ — ٣٢٠ كيلوجول/مول . وتساوى نسبة التحول هنا ٩٨٪ . وتكون آلية التفاعل متسلسلة شقية :

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + H\bullet$$

$$C_6H_5CH_3 + H\bullet \longrightarrow \dot{C}_6H_5 + CH_4$$

$$\dot{C}_6H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H\bullet$$

$$\dot{C}_6H_5 + H\bullet \longrightarrow C_6H_6$$

وبنتيجة نزع الميثيل بالهيدروجين من التولوين تنتشر كمية من الحرارة تبلغ حوالى ٥٤٢ كيلوجول لكل كيلوجرام من المادة الأولية . وللحيلولة دون

تشكل مركبات ذات جزيئات كبيرة يضاف الى وسط التفاعل بخار الماء بنسبة ١٠ — ١٥٪ .

تعتبر الطريقة الحفزية لنزع الألكيل بالهيدروجين من التولوين وميثيل النفثالين حالة خاصة للهدرجة الاتلافية . وهى تجرى فى درجة حرارة أقل منها عند الطريقة الحرارية ، وتتراوح عادة بين ٥٥٠ و ٦٥٠°م . ويبلغ الضغط هنا ٤ — ٨ ميجاباسكال ، وتساوى السرعة الحجمية ٠,٥ — ١ ساعة$^{-1}$ ، وتتراوح النسبة المولية بين الهيدروجين والمادة الأولية من ٥ : ١ الى ١٠ : ١ .

وتجرى تفاعلات نزع الألكيل بالهيدروجين بشكل أكمل وأكثر انتقائية (أكثر من ٩٥٪) فى وجود حفازات أكسيدية تحوى الموليبدنوم والكوبلت والكروم ومحمولة على أكسيد الألومنيوم . ولمنع تفاعلات تشكل الكوك التى تحدث غالبا على المراكز الفعالة الحمضية ، يضاف الماء أو تضاف مركبات الفلزات القلوية الى الحفاز . فالماء يتصف بقابلية عالية للانتشاف الكيميائى على أكاسيد من النوع Al_2O_3 . وهو ، على ما يبدو ، يطرد المركبات ذات الجزيئات الكبيرة من على سطح الحفاز مانعا بذلك تشكل الكوك . ويحتمل أيضا أن يتفاعل بخار الماء مع كربون الترسبات الفحمية مكونا أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكربون .

والملاحظ أن استخدام حفاز زيوليتى HNaX مع اضافات من مركبات الموليبدنوم والكوبلت يسمح باجراء عملية نزع الألكيل بالهيدروجين حوالى الدرجة ٥٠٠ م وتحت ضغط قدره ٣ ميجاباسكال .

نزع الألكيل بواسطة بخار الماء . يمكن نزع الألكيل من التولوين والأرينات الأخرى بواسطة بخار الماء عند درجة حرارة أخفض من الدرجة السابقة (حوالى ٣٧٥°م) وتحت الضغط الجوى العادى وفى وجود حفاز من النيكل أو النيكل والكروم معا . ويتكون البنزول فى هذه العملية حسب المعادلتين التاليتين :

$$C_6H_5CH_3 + 2H_2O \rightleftarrows C_6H_6 + CO_2 + 3H_2$$
$$C_6H_5CH_3 + H_2O \rightleftarrows C_6H_6 + CO + 2H_2$$

وتمتاز هذه العملية بأن الهيدروجين لا يلزم هنا لنزع الألكيل ، وانما ينطلق نتيجة التفاعل . وهذا ، بلا شك ، أمر هام بالنسبة الى التطبيق العملى للتفاعل . والى جانب التفاعل الرئيسى هنا ، تجرى تفاعلات ثانوية هى :

$$C_6H_5CH_3 + 14H_2O \rightleftarrows 7CO_2 + 18H_2$$
$$C_6H_5CH_3 + 10H_2O \rightleftarrows 7CH_4 + 5O_2$$
$$C_6H_5CH_3 \rightleftarrows 7C + 4H_2$$

ان الشروط المثلى للعملية هى : درجة الحرارة ٣٥٠ — ٧٠٠ م والضغط حتى ٣ ميجاباسكال والنسبة الجزيئية بين الماء والتولوين ٣ — ٤ . ويشكل مردود البنزول ٤٠ — ٥٠٪ (جزيئيا) من كمية التولوين الأصلية ويبلغ ٩٠٪ من كميته المتحولة .

ويعتبر التولوين المادة الأولية المثلى للحصول على البنزول بنزع الألكيل بالهيدروجين . وهو يحضر من نواتج الاصلاح الحفزى . هذا وينتظر أن تلعب النواتج السائلة للتفكك الحرارى للمادة الأولية البترولية دورا هاما كمادة أولية لانتاج البنزول .

ونذكر أخيرا أن الأجزاء ذات العطرية العالية والمحضرة من قطارات الاصلاح الحفزى والتكسير والتفكك الحرارى ، وكذلك النواتج الأخرى الحاوية أساسا على أرينات ثنائية الحلقة يمكن أن تستخدم كمادة أولية للحصول على النفثالين .

الباب الخامس عشر

تنقية المنتجات البترولية

١٥ – ١ . طرائق التنقية وأهدافها

تحتوى المواد الناتجة أثناء التقطير الأولى للبترول وعمليتى التكسير الحرارى والحفزى على شتى الشوائب التى انتقلت اليها من البترول الخام أو تكونت أثناء معالجته . والواقع أن وجود هذه الشوائب يجعل الأجزاء البنزينية والكيروسينية والديزلية والزيتية غير صالحة للاستعمال فيما بعد . ولهذا تعرض المنتجات البترولية للتنقية بغية فصل الشوائب منها وتحسين لونها ورائحتها وخفض نسبة الراتينجات والأسفلتينات فيها .

وتعتمد طرائق التنقية وأهدافها على طبيعة المنتج البترولى والمجال الذى سيستخدم فيه فيما بعد . ونورد أدناه عرضا للطرائق الأساسية المتبعة فى تنقية المنتجات البترولية :

١ – تحتوى القطارات المتكونة أثناء التقطير الأولى لبعض أنواع البترول على أحماض نفثينية وفنولات ومركبات أكسيجينية أخرى تؤثر تأثيرا ضارا عليها . ويستعان بطريقة التنقية القلوية لفصل هذه المركبات .

٢ – توجد المركبات الكبريتية (مثل كبريتيد الهيدروجين والمركبتانات والكبريتيدات وغيرها) فى جميع الأجزاء الناتجة من معالجة أنواع البترول الكبريتى . وتتصف هذه المركبات بنشاط تآكلى كبير . وقد قدمنا فى الباب العاشر عرضا مفصلا لخصائص المركبات الكبريتية الموجودة فى البترول ومنتجاته . والمفروض أن تنقى المنتجات البترولية من هذه المكونات الضارة للتخفيف من تلف الأجهزة ومنع تلوث الوسط الخارجى بمنتجات احتراق المركبات الكبريتية .

ويستعان بالقلويات ومختلف الماصات والأملاح المازات لتنقية الغازات التى تحتوى أساسا على كبريتيد الهيدروجين والمركبتانات الدنيا . وتنقى

الأجزاء السائلة من كبريتيد الهيدروجين والمركبتانات بالطريقة القلوية وعملية نزع المركبتان المؤكسد (عملية « ميروكس ») . أما فصل المركبات الكبريتية الأكثر تعقيدا ، مثل الثيوفنات والكبريتيدات وثنائى الكبريتيدات والمركبتانات العليا ، فيتم بواسطة التنقية الهيدرولية (راجع الباب الرابع عشر) .

٣ – عندما يراد استعمال المنتجات البترولية (كالكيروسين ووقود الديزل وزيوت التشحيم) فى درجات الحرارة المنخفضة ، كان تخصص مثلا للعمل فى محركات الطائرات أو فى مناطق القطب الشمالى ، فانه لابد من أن تكون درجة تجمدها منخفضة ما أمكن . ولخفض درجة تجمد المنتجات البترولية تفصل منها الألكانات العادية جزئيا أو كليا . ويتم ذلك (نزع البارافين) بواسطة مازات (مصاف أو مناخل جزيئية) ومذيبات انتقائية مختلفة (كالأسيتون وميثيل اثيل الكيتون وثنائى كلور الايثان وثانى أكسيد الكبريت السائل والبروبان وغيرها) وكرباميد بلورى وفى محلول مائى أو كحولى .

٤ – عند تحضير أنواع البنزين المستعملة كمذيبات ، والبارافينات السائلة التى تعتبر مادة أولية فى الصناعة البيوكيميائية ، وأنواع الكيروسين المستعملة للاضاءة ، وبعض الزيوت الخاصة لا بد من تنقية النواتج الوسطية من المركبات العطرية . ويتم فصل الأرينات بواسطة حمض كبريتيك عالى التركيز أو الأوليوم أو ثالث أكسيد الكبريت أو باستخدام مازات ومذيبات انتقائية .

٥ – تحتوى أنواع البنزين الناتجة من عمليتى التكسير والتفكك الحرارى على ألكادينات ومركبات حلقية غير مشبعة تتبلمر بسهولة مكونة راتينجات . وللتخلص من هذه المركبات تستعمل طريقة التنقية بحمض الكبريتيك ، كما يستعان لهذا الغرض بحفازات ومذيبات مختلفة .

٦ – تطبق مجموعة من مختلف طرائق التنقية بغية الحصول من البترول الخام على زيوت عالية الجودة . والغاية من التنقية هنا هى التخلص من المواد الراتينجية الأسفلتية والهيدروكربونات المتعددة الحلقة وذات القابلية العالية على التحول الى كوك والبارافينات والمركبات الكبريتية وغير المشبعة . هذا

وتتم تنقية البترول الخام أثناء تحضير الزيوت بالاستعانة بطرائق الاستخلاص والامتزاز والهدرجة .

١٥ — ٢ . طرائق التنقية الكيميائية

التنقية بحمض الكبريتيك

انتشرت التنقية بحمض الكبريتيك بشكل واسع فى الفترة الأولى من تطور صناعة معالجة وتكرير البترول . فبواسطتها كانت تفصل من الأجزاء البترولية المواد الراتينجية الأسفلتية وبعض المركبات الكبريتية . وكان يعتمد عليها فى تحسين ثبات ولون ورائحة المنتجات البترولية . ولكن استخدام حمض الكبريتيك يرافقه تشكل نفايات يصعب استغلالها والاستفادة منها (أنواع القطران الحمضية) كما يؤدى الى ضياع كمية من المواد الناتجة بسبب بلمرتها أو ذوبانها فى الحمض . ولهذا كله فقد حلت محل هذه الطريقة طرائق أخرى لا تخلف وراءها النفايات (مثل طرائق الاستخلاص والامتزاز والهدرجة) وان كانت طريقة التنقية بحمض الكبريتيك لم تفقد نهائيا مكانتها الخاصة حتى يومنا هذا .

تفاعلات حمض الكبريتيك مع الهيدروكربونات . لا تتفاعل الألكانات العادية والألكانات الحلقية مع حمض الكبريتيك فى درجة حرارة الغرفة . فبالرغم من خلط المزيج جيدا وبقاء حمض الكبريتيك المدخن فترة طويلة على تماس مع الألكانات الا أنه (اى حمض الكبريتيك) لا يمتص منها سوى كمية قليلة تزداد تبعا لزمن التماس ودرجة الحرارة وتركيز الحمض ودرجة تفرع الهيدروكربون .

لا تتفاعل الأرينات مع حمض الكبريتيك ذى التركيز المنخفض نسبيا فى الشروط العادية ، فى حين أن حمض الكبريتيك المركز المأخوذ بكمية فائضة وكذلك الأوليوم يتفاعلان معها حيث تتكون عندئذ أحماض سلفونية وسلفونات تذوب فى حمض الكبريتيك :

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_2OH + H_2O$$
$$C_6H_5SO_2OH + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5SO_2C_6H_5 + H_2O$$

يختار نظام العملية عندما لا تتطلب التنقية فصل الأرينات بحيث يستثنى فيه تفاعل حمض الكبريتيك مع هيدروكربونات هذه السلسلة .

يدخل حمض الكبريتيك فى تفاعلات ضم مع الألكنات . وأسهل تفاعل هنا هو تفاعل الحمض مع الألكنات الحاوية على ذرة كربون ثالثية . فمثلا ، يذوب الايسوبيوتيلين فى حمض الكبريتيك ذى التركيز ٦٣ ٪ فى درجة حرارة الغرفة . أما الألكنات الثانوية ، فلا تتفاعل الا مع حمض كبريتيك ذى تركيز أعلى . وهكذا نرى أن البروبيلين يتفاعل مع حمض تركيزه ٦٥ — ٧٠ ٪ فى درجات حرارة مرتفعة وتحت الضغط بينما يستعمل حمض تركيزه ٨٠ — ٩٠ ٪ لامتصاص البيوتيلينات والأميلينات . ولا يتفاعل الاثيلين الا مع حمض تركيزه ٩٤ — ٩٨ ٪ .

يتكون أثناء التفاعل مع الألكنات نوعان من نواتج الضم هما الاثيرات الحمضية (كبريتات الألكيل الحمضية والكبريتات الأحادية الألكيل) والاثيرات المحايدة (كبريتات ثنائية الألكيل) :

$$RCH_2 = CH_2 + HOSO_3H \longrightarrow RCH_2CH_2OSO_3H$$
$$2RCH_2 = CH_2 + HOSO_3H \longrightarrow RCH_2CH_2OSO_2OCH_2CH_2R$$

وتتكون الاثيرات الحمضية عند درجات حرارة منخفضة نسبيا . وهى تتصف بطبيعة حمضية وتذوب فى الماء وتعطى أملاحا موافقة أثناء تعديلها بالقلويات . وقد تتحلمأ الاثيرات الحمضية بفعل الماء أو المحاليل المائية للقلويات مكونة كحولات موافقة :

$$RCH_2OSO_3H + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + RCH_2OH$$

ويؤدى تسخين الاثيرات الحمضية الى تشكيل اثيرات محايدة :

$$2RCH_2OSO_3H \longrightarrow H_2SO_4 + RCH_2OSO_2OCH_2R$$

وتتركز الاثيرات الحمضية المتكونة أثناء تنقية الاجزاء البترولية بحمض الكبريتيك فى القطران الحمضى بينما تفصل بقايا هذه الاثيرات من الناتج المنقى بعملية غسل اضافية .

تتكون الاثيرات المحايدة عند درجات حرارة مرتفعة (أعلى من ٤٠°م) ونتيجة لتسخين الاثيرات الحمضية . وهى لا تذوب فى الماء ، ولكنها تذوب جيدا فى الهيدروكربونات والمذيبات العضوية . وقد تتحلمأ الاثيرات المحايدة بفعل الماء أو محلول مائى لمادة قلوية ، فيتكون من جراء ذلك فى البداية كحول وكبرينات الألكيل الحمضية ثم يتكون الكحول وحمض الكبريتيك :

$$RCH_2OSO_2OCH_2R + 2H_2O \longrightarrow 2RCH_2OH + H_2SO_4$$

وتجرى حلمأة الاثيرات المحايدة بين الدرجتين ٦٠ و ٧٠ م .

ويعتبر تشكل الاثيرات المحايدة أثناء التنقية بحمض الكبريتيك أمرا غير مرغوب فيه . ولتفادى حدوث ذلك ، تجرى عملية التنقية المذكورة عند درجة حرارة منخفضة .

التفاعلات الثانوية للهيدروكربونات . تشترك الهيدروكربونات فى وجود حمض الكبريتيك ، الى جانب تفاعلاتها الأساسية ، فى تفاعلات ثانوية تخفض فاعلية عملية التنقية ، ومنها : ألكلة الأرينات بالألكنات والبلمرة والبلمرة بالهدرجة ونزع الهيدروجين (يسمى هذا التفاعل أحيانا بالبلمرة المزدوجة) .

وتتكون الهيدروكربونات الألكيلية العطرية (عملية الألكلة) نتيجة تفاعل الاثيرات الحمضية لحمض الكبريتيك مع المركبات العطرية :

$$C_6H_6 + RCH_2OSO_3H \longrightarrow C_6H_5CH_2R + H_2SO_4$$

وتترصص الألكنات أثناء البلمرة مكونة ديمرات وتريمرات وتترامرات تذوب فى الناتج المنقى وتؤثر تأثيرا سيئا على لونه . وتتبلمر الألكاديينات والألكنات الحلقية مكونة مواد راتينجية ذات جزيئات كبيرة وتنتقل بأكملها تقريبا الى القطران الحمضى .

اكتشف الأكاديمى ناميوتكين تفاعل البلمرة المزدوجة وأجرى عليه دراسة مفصلة . وقد أثبت أنه تحدث الى جانب بلمرة الهيدروكربونات غير المشبعة ، وتحت تأثير حمض الكبريتيك المركز ، هدرجة للبوليمرات الناتجة ، كما يتم فى الوقت نفسه نزع الهيدروجين من جزىء الهيدروكربون غير المشبع المجاور . وتتكون نتيجة لذلك بوليمرات ذات طبيعة مشبعة وغير

مشبعة (ديينية) . وهى مواد راتينجية غليظة القوام تتركز فى القطران الحمضى وغير مدروسة جيدا بعد .

ونشير أخيرا الى أن تفاعلات الألكنات مع حمض الكبريتيك تجرى ، بوجه عام ، حسب الآلية الكربوكاتيونية (راجع الباب الثانى عشر) .

تفاعلات المركبات الكبريتية . يتأكسد كبريتيد الهيدروجين مكونا عنصر الكبريت وثانى أكسيد الكبريت :

$$H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + H_2SO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_3 \longrightarrow SO_2 + H_2O$$

$$H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow S + SO_2 + 2H_2O$$

يذوب الكبريت فى الناتج المراد تنقيته ، ويتفاعل أثناء التقطير مرة ثانية مع الهيدروكربونات مكونا من جديد كبريتيد الهيدروجين . ولهذا ينبغى ، قبل التنقية الحمضية ، فصل كبريتيد الهيدروجين من الناتج المراد تنقيته وذلك بواسطة الغسل بمادة قلوية مثلا .

يجرى تفاعل المركبتانات مع حمض الكبريتيك على ثلاث مراحل ، ويعطى فى نهاية الامر كبريتيدات ثنائية تذوب بسهولة فى حمض الكبريتيك ، كما ويتكون ثانى أكسيد الكبريت أيضا :

$$RSH + H_2SO_4 \longrightarrow \begin{matrix} RS \\ OH \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + H_2O$$

$$RSH + \begin{matrix} RS \\ OH \end{matrix}\!\!>\!SO_2 \longrightarrow \begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!\!>\!SO_2 \longrightarrow RSSR + SO_2$$

$$2RSH + H_2SO_4 \longrightarrow RSSR + SO_2 + 2H_2O$$

وتتكون بتأثير حمض الكبريتيك المركز على الثيوفن أحماض ثيوفن السلفونيك وكمية قليلة من ثانى أكسيد الكبريت .

لا تتفاعل الكبريتيدات الثنائية والكبريتيدات ورباعى هيدروالثيوفنات والسلفونات مع حمض الكبريتيك ولكنها تذوب جيدا فيه ، وبخاصة عند

درجات حرارة منخفضة . وطالما أن ذوبانية هذه المركبات فى حمض الكبريتيك تنخفض كلما ازدادت كتلها الجزيئية ، لذا ينصح بعدم استخدام حمض الكبريتيك لتنقية الأجزاء العالية الغليان من المركبات الكبريتية .

تفاعلات حمض الكبريتيك مع المركبات النتروجينية والأكسيجينية . تتفاعل المركبات النتروجينية (كالقواعد النتروجينية والمركبات النتروجينية المحايدة) مع حمض الكبريتيك مكونة كبريتات تتحول فيما بعد الى قطران حمضى . أما الأحماض النفثينية ، فيذوب قسم منها فى حمض الكبريتيك ، ويتسلفن القسم الآخر ، علما أن المجموعة الكربوكسيلية فى هذه الأحماض لا تتفكك أثناء السلفنة . وقد ثبت أن نواتج تفاعل حمض الكبريتيك مع الأحماض النفثينية تضعف تأثير حمض الكبريتيك على المركبات الأخرى . ولهذا ينصح بفصل هذه الأحماض من المواد المراد تنقيتها قبل الشروع بعملية التنقية بواسطة حمض الكبريتيك .

شروط عملية التنقية . تركيز الحمض . غالبا ما يستعمل هنا حمض تركيزه ٩٣ ٪ . ويخصص هذا الحمض لفصل الراتينجات من زيوت التشحيم ولنزع التعطير من كيروسين الاضاءة وللتخلص من بعض المركبات الكبريتية . وعندما يتطلب الأمر اجراء تنقية عميقة للتخلص من الأرينات فانه يستخدم عندئذ حمض تركيزه ٩٨ ٪ ، أو يستخدم الأوليوم أيضا . أما التنقية الخفيفة لأنواع البنزين والمخصصة لتحسين لونها أو فصل المركبات النتروجينية منها ، فتجرى بحمض تركيزه ٨٥ ٪ أو أقل من ذلك . ومن الأفضل أن يستخدم الحمض المخفف عندما يكون ذلك ممكنا نظرا لأن عمليات البلمرة تضعف فيه ، كما يتكون القطران الحمضى فيه بكميات أقل .

درجة حرارة العملية . تجرى التنقية بحمض الكبريتيك فى معظم الحالات بين الدرجتين ٣٠ و ٤٠ م وذلك لأن الظروف هنا تساعد على الاقلال من تشكل القطران الحمضى . وعندما يكون من الضرورى نزع التعطير بنسبة كبيرة من الاجزاء البترولية (أنواع البنزين المذيبات وأنواع كيروسين الاضاءة والزيوت الطبية وزيوت العطور) ترفع عندئذ درجة الحرارة الى الدرجة ٥٠ — ٨٥ م . وتجرى عند درجة حرارة مرتفعة تنقية زيوت التشحيم بواسطة حمض

الكبريتيك . ففى هذه الحالة لا بد من التسخين لخفض لزوجة المادة الأولية وتحسين شروط الفصل بين الناتج المنقى والقطران الحمضى .

زمن التلامس . عند اختيار زمن التلامس لا بد من اعتبار عاملين أساسيين أولهما هو أن تلامس الناتج فترة طويلة مع الحمض يؤثر تأثيرا سيئا على لون وثبات الجزء المنقى . والعامل الثانى هو أن الحمض لا يستعمل بأكمله عندما يكون زمن التلامس قصيرا جدا . ونشير الى أن درجة تشتت الحمض فى الناتج ، وكذلك الزمن اللازم لاستقرار القطران الحمضى يلعبان دورا هاما فى تحديد زمن التلامس .

استهلاك الحمض . ينبغى ، عند تقدير الكمية اللازمة من الحمض ، أن يؤخذ بعين الاعتبار أن استخدام كمية كبيرة من الحمض يسىء الى لون الناتج ويؤدى الى حدوث خسارة فى الهيدروكربونات العطرية وغير المشبعة . هذا ويبلغ استهلاك الحمض أثناء تنقية القطارات الفاتحة ١٥ — ١٠٠ كجم لكل طن من الناتج وقد يصل الى ٢٠٠ كجم للطن الواحد عند تنقية الزيوت .

ونشير أخيرا الى أن العملية التكنولوجية للتنقية بحمض الكبريتيك تجرى فى وحدات تعمل باستمرار ودوريا .

التنقية بالقلويات

تستخدم التنقية بالقلويات لفصل المركبات الأكسيجينية (كالفنول والأحماض النفثينية) وبعض المركبات الكبريتية (مثل كبريتيد الهيدروجين والمركبتانات الدنيا) من المنتجات البترولية . ويستفاد منها لتعديل حمض الكبريتيك ونواتج تفاعله مع الهيدروكربونات أيضا (الاثيرات الحمضية لحمض الكبريتيك والأحماض السلفونية العطرية والأحماض السلفونفثينية) .

التفاعلات الحادثة أثناء التنقية القلوية . تتفاعل الأحماض الحرة الموجودة فى المنتجات البترولية ، بغض النظر عن طبيعتها ، مع القلويات مكونة أملاحا تتجمع أساسا فى المحلول القلوى :

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

ويتفاعل الفنول مع القلويات مكونا الفنولات :

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

وتتصبن الاثيرات المحايدة لحمض الكبريتيك بفعل المواد القلوية متحولة الى أملاح موافقة تنتقل الى المحلول القلوى :

$$(C_6H_5O)_2SO_2 + 2NaOH \longrightarrow 2C_6H_5OH + Na_2SO_4$$

ولكن قسما من هذه الأملاح يبقى فى المنتج البترولى . فللتخلص منه ، تغسل بالماء القطارة التى عولجت بالمادة القلوية ، كما تجرى عملية غسل بالماء قبل تقلية القطارة التى تعرضت للتنقية بحمض الكبريتيك ، وذلك لتحريرها من بقايا حمض الكبريتيك والاثيرات الحمضية .

وتفاعل تعديل الأحماض النفثينية والفنولات بالقلويات ذو طابع عكوس . وتتحلمأ النفثينات والفنولات فى وجود الماء مشكلة النواتج الأصلية . وتتعلق درجة الحلمأة بشروط العملية . فهى تزداد بارتفاع درجة الحرارة وتنخفض بازدياد تركيز محاول المادة القلوية . ويستحسن اجراء التنقية القلوية عند درجات حرارة غير مرتفعة وباستخدام المحاليل المركزة . ولكن ، تتكون فى مثل هذه الظروف المثالية للتعديل مستحلبات ثابتة من نوع « زيت حمضى فى قلوى مائى » يشكل الماء فيها الطور الخارجى (المستمر) وتسمى بالمستحلبات الهيدروفيلية (المحبة للماء hydrophilies) .

وتساعد نواتج التعديل نفسها مثل الأملاح الصوديومية للأحماض النفثينية والأحماض السلفونية على ظهور المستحلبات . وعليه ، فان المستحلبات الهيدروفيلية الثابتة غالبا ما تتكون أثناء معالجة النواتج الحاوية على الكثير من الأحماض النفثينية وبخاصة أثناء التنقية القلوية للزيوت . وللحيلولة دون تشكل المستحلبات يعمد الى اجراء التنقية القلوية للزيوت بمحاليل قلوية منخفضة التركيز وفى درجات حرارة مرتفعة .

يرافق التنقية القلوية فى بعض الحالات تشكل مستحلبات من نوع آخر هى المستحلبات الهيدروفوبية التى يلعب فيها الزيت دور الوسط الخارجى . وتعتبر المواد الاسفلتية وأملاح الكالسيوم والمغنسيوم والحديد

للأحماض النفثينية مستحلبات (emulsifiers) هيدروفوبية وتظهر هذه الأملاح فى المحاليل عندما يستخدم الماء العسر فى تحضير المحلول القلوى . وأحيانا يعيق تواجد المستحلبات الهيدروفوبية والهيدروفيلية معا فى المحاول تشكل المستحلبات أثناء التقلية .

يتفاعل كبريتيد الهيدروجين مع القلويات مشكلا أملاحا حمضية ومعتدلة :

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

ويتكون كبريتيد الصوديوم عند وجود فائض من القلوى ، بينما يتشكل الملح الحمضى عند نقص هذه المادة .

وتعطى المركبتانات عند تفاعلها مع القلويات المركبتيدات :

$$RSH + NaOH \rightleftarrows RSNa + H_2O$$

ويصعب جدا فصل المركبتانات بغسلها بالقلويات . وتتلاشى تدريجيا الخواص الحمضية للمركبتانات كلما ازداد طول السلسلة الكربونية . ويؤدى ذلك الى أن المركبتانات العليا لا تنفصل بواسطة القلويات الا بصعوبة بالغة . وعلاوة على ذلك ، فان المركبتيدات تتحلمأ بسهولة . هذا وتحدث الى جانب تفاعلات تشكل المركبتيدات فى وجود أكسيجين الهواء أكسدة المركبتانات وتشكل الكبريتيدات الثنائية من جراء ذلك :

$$2RSH + O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O_2$$
$$2RSH + H_2O_2 \longrightarrow RSSR + 2H_2O$$
$$\overline{4RSH + O_2 \longrightarrow 2RSSR + 2H_2O}$$

والكبريتيدات الثنائية لا تذوب فى الماء وانما تنتقل الى القطارة المراد تنقيتها الأمر الذى يعرقل أكثر فأكثر عملية استخلاص المركبتانات .

التنقية فى وجود المقويات . تطبق عمليات التنقية القلوية فى وجود المقويات بغية رفع درجة نقاوة القطارات واستخلاص المركبتانات العليا منها بأعلى نسبة ممكنة . وكعامل تقوية هنا يستخدم مزيج الفنول مع الكريزول

والأحماض النفثينية ، كما تستعمل ايسوبوتيرات أو ألكيل فنولات البوتاسيوم والتانين والكحول الميثيلى وفروسيانيد الصوديوم لهذه الغرض أيضا . وفى جميع هذه العمليات ينقى الناتج أولا من كبريتيد الهيدروجين بواسطة القلويات ثم يعالج بالكاشف المناسب (مزيج المادة القلوية مع المقوى) . وعندها تتحول المركبتانات الى مركبتيدات . وبعد ذلك يتم تجديد المحلول الحاوى على المركبتيدات .

التنقية بالمحاليل الماصة

تستعمل المحاليل الماصة بشكل واسع لتنقية الغازات من كبريتيد الهيدروجين . فهذه المحاليل تمتص كبريتيد الهيدروجين عند درجات الحرارة المنخفضة ، بينما يتم تجديد المحلول الماص ومج (desorpion) كبريتيد الهيدروجين عند درجات حرارة مرتفعة أو عن طريق نفخ الهواء داخل وسط التفاعل . وأكثر الطرائق انتشارا فى هذا المجال هى الطرائق التى تعتمد على محاليل اثانول الأمين وفنولات الصوديوم وفوسفات البوتاسيوم حيث تجرى التفاعلات العكوسة التالية :

$$2NH_2(CH_2CH_2OH) + H_2S \rightleftarrows (CH_2CH_2OHNH_3)_2S$$

أحادى اثانول الأمين

$$C_6H_5ONa + H_2S \rightleftarrows C_6H_5OH + NaHS$$

فنولات البوتاسيوم

$$K_3PO_4 + H_2S \rightleftarrows K_2HPO_4 + KHS$$

فوسفات البوتاسيوم

وتمتص محاليل اثانول الأمين الى جانب كبريتيد الهيدروجين ثانى أكسيد الكربون أيضا :

$$NH_2(CH_2CH_2OH) + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (CH_2CH_2OHNH_3)HCO_3$$

وتستعمل محاليل أحادية اثانول الأمين فى الفترة الأخيرة لتنقية الغازات الممزوجة من كبريتيد الهيدروجين أيضا .

ولتنقية الغازات الحاوية على أكسيد وثانى أكسيد الكربون من كبريتيد الهيدروجين تطبق طريقة أخرى تقوم على الزرنيخ والصودا .

١٥ — ٣ . طرائق التنقية الامتزازية والحفزية

التنقية الامتزازية

يستفاد أثناء تكرير ومعالجة البترول من أن بعض أنواع الغضار الطبيعى والألومينوسليكات الاصطناعية والسليكاجل وغيرها تستطيع أن تمتز على سطحها مكونات وشوائب مختلفة . وتعتبر هذه المواد مازات (adsorbents) قطبية تتألف جزيئاتها أساسا من أكاسيد السليكون والألومنيوم ، كما تدخل فى تركيب المازات الطبيعية أكاسيد لفلزات أخرى أيضا .

وقد تطرقنا فى الباب الخامس الى الأسس الكيميائية الفيزيائية لعملية الامتزاز .

تستعمل المازات فى مصانع معالجة البترول للأغراض التالية : التنقية الاضافية للاجزاء البترولية التى عولجت مسبقا بمذيبات انتقائية وتم نزع البارافين منها ، والتنقية الاضافية للبارافينات السائلة والصلبة ، وتنقية الأجزاء الزيتية من المكونات غير المرغوب فيها ، وتنقية بعض الهيدروكربونات العطرية من المركبات غير المشبعة ، وتجفيف الغازات الهيدروكربونية والأجزاء البترولية . وتعتبر عمليات الامتزاز الانتقائى مع استخدام الزيوليتات الاصطناعية من أهم العمليات فى هذا المجال .

تعتمد فى التنقية الاضافية الامتزازية للأجزاء الزيتية طريقتان هما التنقية التلامسية وطريقة الوشل (التخلل أو النضح percolation) . وفى التنقية الاضافية تنفصل من الأجزاء الزيتية شوائب مختلفة مثل حمض الكبريتيك والقطران الحمضى وأملاح الأحماض النفثينية والآثار المتبقية من المذيبات الانتقائية والراتينجات .

وفى التنقية التلامسية يمزج الزيت مع الماز ويسخن المزيج ثم يحافظ عليه فى درجة حرارة معينة . وبعدها يفصل الزيت بالترشيح . والتسخين هنا لا بد منه لخفض لزوجة الزيت وتأمين نفوذه الى المسامات الداخلية فى الماز . وتستخدم مختلف أنواع الغضار الطبيعية والألومنيوسليكات الاصطناعية كمازات فى هذه الطريقة . ويؤخذ الماز هنا وهو فى حالة تشتت دقيقة

ويبلغ قطر جسيماته حوالى ٠,١ ملم علما أن ٨٥ ٪ منه يجب أن يمر خلال منخل يحوى ١٨٠ — ٢٠٠ ثقبا بطول ٢٥ ملم . ولا يستحسن أن تكون جسيمات الماز أصغر من ذلك خوفا من أن تسوء عملية فصل الناتج المنقى من الماز .

وتتراوح درجة حرارة التنقية من ١٠٠ الى ٣٥٠°م وهى تتعلق بلزوجة الزيت وفاعلية الماز . وتتعين الكمية المستهلكة من الماز بخواص الزيت والنسبة المطلوبة من التنقية . وهى تشكل من ٣ الى ٢٠ ٪ (كتلة) من المادة الأولية الخاضعة للتنقية . ومن عيوب التنقية التلامسية أن كمية كبيرة من الزيت تضيع مع الغضار المستهلك وأن فاعلية الغضار منخفضة هنا ومن الصعب تجديده أيضا .

وفى طريقة الوشل ترشح الزيوت والبارافينات خلال طبقة ثابتة من الماز ، ويتم ذلك بين الدرجتين ٢٠ و ١٠٠°م . وقبل الترشيح ، تذاب المواد العالية اللزوجة فى البنزين أو الليفروين . وتستعمل فى هذه الطريقة مازات يتراوح قطر حبيباتها من ٠,٣ الى ٢ ملم . ونشير الى أن عيوب هذه الطريقة هى : دورية العملية وضخامة الوحدات الصناعية واستمرار العمليات المساعدة وقتا طويلا (مثل شحن وتفريغ الماز وكذلك عملية تجديده) . وتحل فى الوقت الحاضر التنقية الاضافية بالهدرجة محل التنقية الاضافية للزيوت بطريقة التلامس وطريقة الوشل .

والغرض من التنقية الاضافية الامتزازية للبارافينات الصلبة هو التخلص من المواد غير الثابتة والملونة والفواحة . وهى تجرى بالطرائق نفسها المستخدمة فى التنقية الاضافية للزيوت (طريقتا التلامس والوشل) .

وتطبق عملية التنقية الامتزازية للزيوت من المكونات غير المرغوب فيها بدلا من التنقية الانتقائية لها وهى تهدف الى التخلص من الراتينجات والمكونات العطرية والمتعددة الحلقة . وهناك أشكال مختلفة لوحدات التنقية الامتزازية ولكن أكثرها انتشارا هى الوحدات التى تستعمل فيها طبقة متحركة من الماز مع مذيب أيضا . وهنا تذاب المادة الأولية المراد تنقيتها فى الجزء البنزينى وتصل الى جهاز على شكل البرج حيث تدخله من أسفله صاعدة الى الأعلى

فى مواجهة الماز الهابط من الأعلى الى الأسفل . وكماز هنا تستعمل الألومينوسليكات الاصطناعية التى يبلغ قطر حبيباتها ٠,٢٥ — ٠,٥٠ ملم .

وتعطى التنقية الامتزازية مردودا من الزيت أعلى منه فى العملية الانتقائية وذلك لأنه أثناء الامتزاز تنفصل فقط المكونات غير المرغوب فيها وتبقى الهيدروكربونات الهامة على حالها . وتحضر فى وحدات التنقية الامتزازية زيوت المحولات والزيوت الهيدرولية وبعض أنواع زيوت المحركات . ويتكون هنا ناتج ثانوى هو زيت ذو عطرية عالية يمكن استخدامه كمادة حشو فى الكاوتشوك الاصطناعى وكملين للمطاط .

تطبق عمليات الامتزاز الانتقائى التى تستخدم فيها الزيوليتات الاصطناعية (المناخل الجزيئية) فى صناعة البارافينات السائلة . والمادة الأولية فى هذه العمليات هى الاجزاء البنزينية وأجزاء الكيروسين وزيت الغاز . أما الناتج المطلوب فيها فهو n — الألكانات التى تستعمل فى صناعة المواد البروتينية والمنظفات ونواتج الاصطناع البتروكيميائى الأخرى . ويتكون من n — الألكانات فى آن واحد مزيج من الهيدروكربونات الحلقية والايسوبارافينية . هذا وتختلف العمليات الصناعية للاستخلاص الامتزازى لـ n — الألكانات (« مولكس » و « ايسوسيف » و « باركس ») عن بعضها البعض بالحالة الطورية للمادة الأولية الموجهة الى عملية الامتزاز وبتصميم الجهاز الرئيسى وبنوع الماج (desorbent) المستعمل .

فعملية « مولكس » تجرى فى الطور السائل . والماج المستخدم فيها هو n — ألكانات و يكون عدد الذرات الكربونية فيها أقل بثلاث أو أربع ذرات مما هو فى أصغر ألكان من n — ألكانات المادة الأصلية . أما العمليتان « ايسوسيف » و « باركس » ، فتجريان فى الطور الغازى ، ويستخدم n — الهكسان أو غاز النشادر كماج فى وحدات عملية « ايسوسيف » بينما يستعمل غاز النشادر فقط لهذا الغرض فى وحدات عملية « باركس » . ونشير أخيرا الى أن عمليات الامتزاز الانتقائى على الزيوليتات تطبق فى الاتحاد السوفييتى وبلدان أخرى لاستخلاص بارا الزايلين من مزيج الزايلينات ايضا .

تنتشر فى الصناعة الطرائق التالية للتنقية الحفزية : أ) التنقية من المركبات الكبريتية تحت ضغط الهيدروجين وفى وجود حفازات من الألومنيوم والكوبلت والموليبدنوم أو الألومنيوم والنيكل والموليبدنوم (التنقية الهيدرولية) ، ب) التنقية من الهيدروكربونات غير المشبعة بواسطة الألومينوسليكات ، ج) العملية الحفزية لنزع المركبتان (عملية ميروكس) .

وقد درسنا بالتفصيل عمليات التنقية الهيدرولية فى الباب الرابع عشر .

تخضع عادة أنواع البنزين الناتجة من عملية التكسير الحفزى لتنقية حفزية من الهيدروكربونات غير المشبعة وذلك بتمرير أبخرة البنزين خلال طبقة من الحفاز الألومينو سليكاتى . وتجرى التنقية فى وحدات التكسير الحفزى نفسها دون تغييرها أو ابدال الحفاز فيها . وقد بنيت فى بعض مصانع معالجة وتكرير البترول مجمعات تتألف من ثلاث وحدات للتكسير الحفزى تستخدم فيها مادة حفازة متحركة . وتخصص وحدتان منها لتحويل الأجزاء الثقيلة الى أجزاء خفيفة ، بينما تخصص الوحدة الثالثة للتنقية الحفزية للبنزين . وتبلغ درجة حرارة العملية ٤٢٥ — ٤٧٥°م . ففى هذه الدرجة لا تتحول أو تخضع للتحول سوى الهيدروكربونات غير المشبعة . والتفاعلات الرئيسية هنا هى قطع الروابط الكربونية والتحول الايسومرى والبلمرة وكذلك اشباع الروابط الثنائية وتشكل الأرينات . وبنتيجة التنقية تنخفض نسبة الهيدروكربونات غير المشبعة وتزداد نسبة الهيدروكربونات العطرية ، كما يزداد العدد الأوكتانى للبنزين بمقدار ٥ — ٧ نقاط .

وتستعمل عملية نزع المركبتان الحفزى لتنقية الغازات المميعة والأجزاء البترولية من المركبتانات . وقد بنيت لهذا الغرض ألف وحدة صناعية تقريبا فى الاتحاد السوفييتى وبلدان أخرى . والحفاز المستعمل هنا هو فتالوسيانين الكوبلت أو غيره من المركبات الشيلاتية للفلزات . فهذه المركبات تحفز تفاعل أكسدة المركبتانات الذى يعطى كبريتيدات ثنائية حسب المعادلة التالية :

$$4RSH + O_2 \longrightarrow 2RSSR + 2H_2O$$

ولتنقية النواتج الخفيفة (الغازات المميعة والبنزين) الحاوية على مركبتانات ذوابة فى القلويات يستعمل الحفاز على شكل محلول قلوى . وعند تلامس المادة المراد تنقيتها مع الحفاز تتكون فى البداية مركبتيدات تتحول بالأكسدة الى كبريتيدات ثنائية . ولن تؤثر الكبريتيدات الثنائية المتبقية فى المواد المنقاة على جودة هذه المواد . وفى حال احتواء المادة الخام على مركبتانات أثقل غير ذوابة فى القلويات ، فانه تستخدم عندئذ طريقة الأكسدة المباشرة التى تجرى على حفاز صلب مشبع بأملاح الكوبلت . واذا احتوى الجزء المراد تنقيته على كبريتيد الهيدروجين وجب أن يستخلص منه هذا الكبريتيد ، بواسطة اثانول الأمين مثلا ، قبل ارساله الى عملية التنقية . فهذا التدبير يخفض استهلاك المادة القلوية والحفاز أيضا .

١٥ — ٤ . طرائق التنقية باستخدام المذيبات الانتقائية

غالبا ما تطبق فى تنقية المنتجات البترولية طرائق تعتمد على ذوبانية مكونات المادة الخام فى مختلف المذيبات . والمعروف أن ذوبان مادة فى أخرى يحدث عندما تكون قوى التجاذب بين الجزيئات التى تؤمن الارتباط بين جسيمات المادة النقية أقل من قوى التجاذب بين جزيئات المادة الغريبة (المادة المذابة أو المذيب) .

وتقسم المواد العضوية واللاعضوية حسب قدرتها على اذابة الهيدروكربونات الى فئتين .

وتمتزج مذيبات الفئة الأولى مع الهيدروكربونات السائلة بجميع النسب فى درجة حرارة الغرفة ، بينما تخضع ذوبانية الهيدروكربونات الصلبة فيها للنظرية العامة للذوبان . وتنتمى الى مذيبات هذه الفئة المركبات اللاقطبية (الألكانات ذات الجزيئات الصغيرة) والمركبات التى يكون عزم ثنائى القطب فيها صغيرا (الاثير الاثيلى ورابع كلوريد الكربون وغيرها) .

وتتعلق ذوبانية مكونات البترول الخام فى مذيبات الفئة الثانية بدرجة الحرارة والنسبة بين المذيب والمادة المذابة . وتسمى المذيبات التى تظهر اختلافا فى قدرتها على الاذابة بالنسبة الى مختلف مكونات المادة الخام

البترولية بالمذيبات الانتقائية . وتدخل فى عداد مذيبات الفئة الثانية المركبات العضوية التى يكون عزم ثنائى القطب فيها كبيرا (الفنول والفورفورول والكيثونات وجليكول الاثيلين وغيرها) .

وتطبق طريقة التنقية بواسطة المذيبات الانتقائية بشكل واسع فى صناعة زيوت التشحيم . ذلك أن التكنولوجيا الحديثة للحصول على الزيوت من معظم أنواع البترول المستخرجة فى العالم تتضمن عدة مراحل للتنقية تستخدم فيها المذيبات الانتقائية مثل : نزع الاسفلت وما يسمى بالتنقية الانتقائية ونزع البارافين . وتستخدم فى عملية التنقية الانتقائية مذيبات تذيب جيدا الشوائب والمكونات غير المرغوب فيها ، دون أن تتعرض بتاتا (أو قد تذيب نسبة قليلة جدا) لتلك المركبات التى يجب أن تبقى فى تركيب الزيوت التجارية . وعلى العكس من ذلك فانه تستخدم فى عمليتى نزع الاسفلت والبارافين مذيبات تذيب جيدا المكونات المطلوبة بينما تترسب الشوائب والمكونات غير المرغوبة من المحلول .

ومن ناحية أخرى تستخدم المذيبات الانتقائية فى عمليات فصل الهيدروكربونات العطرية (كالبنزول والتوليوين والزايلينات) من نواتج الاصلاح والتفكك الحرارى وفى عمليات تحضير المادة الأولية لصناعة الكربون التكنيكى أى السناج (راجع الباب الخامس) . ونورد فيما يلى الشروط والمواصفات العامة الواجب توفرها فى المذيبات :

١ — يجب أن يتصف المذيب بذوبانية انتقائية واضحة تماما فى مجال واسع من درجات الحرارة .

٢ — لتسهيل عملية الفصل بين الأطوار يجب أن يكون الفرق بين كثافتى المذيب والمادة الأولية كبيرا .

٣ — يجب أن تكون درجة غليان المذيب أقل بكثير من درجة غليان الزيت وذلك لتحسين عملية تجديده .

٤ — يفضل ، لخفض استهلاك الطاقة ، أن تكون حرارة تبخر المذيب منخفضة .

وتؤثر قطبية المذيب ، وكذلك بناء الشق (الجذر) الهيدروكربونى فى

المجموعة الوظيفية تأثيرا واضحا على قدرته على الاذابة . هذا وتتعين قيمة التأثير المتبادل التشتتى بين الجزيئات أثناء الذوبان ببناء الشق الهيدروكربونى أيضا .

وعند مزج المذيب مع المادة الخام تذوب أولا فى الجزء البترولى كمية قليلة من المذيب . وما أن تزداد النسبة بين المذيب والمادة الخام حتى تنشأ جملة ذات طورين يوجد فى أحدهما الناتج البترولى مع كمية قليلة من المذيب ويحوى الطور الثانى المذيب مع المواد المستخلصة من المادة الخام . وبعد أن يزداد دفع المذيب الى وسط التفاعل تحل اللحظة التى يمتزج عندها المذيب كليا مع المادة الخام .

تلعب درجة الحرارة دورا كبيرا فى عمليات التنقية باستخدام المذيبات الانتقائية . اذ يؤدى ارتفاع درجة الحرارة أثناء المضاعفة الثابتة لدفع المذيب الى زيادة نسبة المكونات الذوابة . ونصل فى نهاية الأمر الى درجة حرارة تستطيع فوقها المادة الخام الامتزاج كليا مع المذيب ، وتصبح الجملة عندئذ وحيدة الطور . وتسمى درجة الحرارة هذه بدرجة الذوبان الحرجة .

وتحتل الخواص المرتبطة بالطبيعة الكيميائية للمذيب ، مثل الانتقائية والقدرة على الاذابة ، مركزا هاما بين خواص المذيب . فالانتقائية تسمح بتقدير مدى دقة انفصال احدى مكونات المادة الخام عن الأخرى بواسطة المذيب . وتؤثر كل من قيمة عزم ثنائى القطب وطبيعة الشق الهيدروكربونى تأثيرا واضحا على انتقائية المذيب . اذ تزداد الانتقائية بازدياد عزم ثنائى القطب بشرط أن يبقى الشق الهيدروكربونى نفسه دون تغيير . وتعبر القدرة على الاذابة عن نسبة ذوبان المكونات المراد استخلاصها من المادة الخام ، وهى تتأثر بعزم ثنائى القطب وبنية الشق الهيدروكربونى أيضا .

ويلجأ فى الصناعة الى استخدام مذيبات مختلطة عندما يكون المذيب ذا قدرة جيدة على الاذابة ولكن انتقائيته ضعيفة ، أو العكس . وهكذا نرى ، مثلا ، أنه لرفع القدرة على الاذابة عند ميثيل اثيل الكيتون المستعمل فى عملية نزع البارافين تضاف اليه مذيبات عضوية لا قطبية مثل البنزول والتولوين .

وطرائق الاستخلاص على أنواع منها الطريقة الوحيدة المرحلة والطريقة الدورية العديدة المرحلة وطريقة التيارات المضادة . ففى الطريقة الوحيدة المرحلة تمزج المادة البترولية مع كمية المذيب كلها ثم يحول المزيج للتجزئة حيث يفصل المذيب بالتقطير من طورى التكرير والاستخلاص المتكونين . وتقوم الطريقة الدورية العديدة المرحلة على معالجة المادة الخام بعينات مستقلة من المذيب بحيث تضاف كل عينة بعد فصل الطور الاستخلاصى . وتكون درجة النقاوة فى هذه الطريقة أعلى منها فى الطريقة الوحيدة المرحلة .

وتتميز طريقة التيارات المضادة بفعالية أعلى من ذلك . ففيها تتحرك المادة الخام باستمرار باتجاه معاكس لحركة المذيب وكلما اتسع نطاق تلامس المادة الخام مع المذيب تحررت هذه المادة من المكونات غير المرغوبة أكثر فأكثر وارتفعت درجة ذوبانها الحرجة . وبالتالى ، فان استخلاص ما تبقى فى ناتج التكرير من مكونات مرغوبة يحتاج الى درجة حرارة أعلى . ولهذا ينبغى أن تكون درجة حرارة المذيب لدى دخوله الى جهاز الاستخلاص أعلى من درجة حرارة المادة الخام المراد تنقيتها . ويسمى الفرق بين درجتى حرارة المذيب والمادة الخام بالتدرج الحرارى للاستخلاص .

نزع الاسفلت من القطران

يستعمل القطران المتبقى بعد تقطير البترول تحت التفريغ كمادة أولية فى صناعة الزيوت المتخلفة الأساسية وهو يحتوى ، الى جانب الهيدروكربونات الهامة ذات الجزيئات الكبيرة ، على مواد راتينجية أسفلتية ينبغى التخلص منها عندما يراد الحصول على زيوت تشحيم عالية الجودة . وكانت سابقا تطبق طريقة حمض الكبريتيك لنزع الأسفلت من القطران . ولكن استهلاك حمض الكبريتيك يزداد فجأة ، كما تزداد كمية القطران الحمضى غير المفيد عند تنقية الأجزاء المأخوذة من أنواع البترول الحاوية على نسبة عالية من المواد الراتينجية . وللتخلص من المواد الراتينجية الأسفلتية تطبق فى الوقت الحاضر طريقة نزع الأسفلت بالألكانات المميعة ذات الجزيئات

الصغيرة (مثل البروبان ومزيج البروبان مع البوتان والجزء الخفيف من البنزين) كما تستخدم هذه الطريقة أثناء الحصول من الأجزاء الثقيلة على المادة الأولية للتكسير الحفزى والهدرجة الاتلافية .

وغالبا ما يستعمل هنا البروبان السائل الذى لا يذيب عند درجات حرارة قريبة من الدرجة الحرجة (٩٦,٨ م) الراتينجات والأسفلتينات المترسبة . ويعزى ذلك الى أن كثافة البروبان تنخفض فجأة ويزداد حجمه المولى كلما اقتربت درجة حرارته من الدرجة الحرجة فى حين أن هاتين الخاصتين لا تتغيران الا قليلا عند الهيدروكربونات ذات الجزيئات الكبيرة . ونتيجة لذلك تضعف قوى التجاذب بين جزيئات المذيب والهيدروكربونات مما يؤدى الى ترسب المواد الراتينجية الأسفلتينية .

وتجرى عملية نزع الأسفلت فى أبراج الاستخلاص وفى أجهزة تلامس دورانية قرصية (RDC) تحت ضغط يفوق ضغط الأبخرة المشبعة للبروبان المميع . ويخرج من أعلى البرج أو الجهاز RDC محلول الناتج الخالى من الأسفلت ، وهو الكمية الأساسية من البروبان مع الاجزاء الزيتية المذابة فيه ، ويخرج من أسفله محلول الأسفلت فى البروبان .

ان ارتفاع درجة الحرارة فى أعلى البرج أو الجهاز يسمح بالحصول على ناتج خال من الأسفلت أكثر صفاء وأقل قابلية على التحول الى كوك . ولكن مردود الناتج الخالى من الأسفلت ينخفض نظرا لأن التحول الى أسفلت عند اقتراب درجة الحرارة من الدرجة الحرجة لا يقتصر على الراتينجات والأسفلتينات ، وانما يسرى على الأرينات المتعددة الحلقة أيضا . ولدى بلوغ درجة الحرارة للمذيب تنفصل جميع الهيدروكربونات من المحلول . ويؤدى خفض درجة الحرارة الى رفع قدرة البروبان على الاذابة و لا تبقى فى المحلول عندئذ الأرينات والألكانات الحلقية فحسب ، بل وتبقى فيه المركبات الراتينجية الاسفلتية أيضا .

ويلاحظ عند درجة الحرارة المعطاة للعملية أن زيادة كمية البروبان تؤدى فى البداية الى تحسين الترسيب من المادة الأولية للمركبات الراتينجية الأسفلتية . ولكن عندما تزيد كمية البروبان عن قيمة معينة تبدأ الراتينجات

بالذوبان فى البروبان وتنتقل الى الناتج الخالى من الأسفلت حيث ترفع لزوجته وقابليته على التحول الى كوك . وتتراوح النسبة الحجمية بين البروبان والمادة الخام من ٤ : ١ الى ١٠ : ١ . ونشير هنا الى أن هذه النسبة يجب أن تكون أعلى من ذلك عند أنواع البترول الفقيرة بالراتينجات .

التنقية الانتقائية

تهدف التنقية الانتقائية للزيوت الى فصل الهيدروكربونات غير المشبعة والمركبات الكبريتية والنتروجينية والهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقة والحاوية على سلاسل جانبية قصيرة والمواد الراتينجية من الأجزاء الزيتية المقطرة مباشرة والقطران الخالى من الأسفلت . ويكون من نتيجة التنقية الانتقائية للزيوت أن تتحسن مقاومتها للأكسدة وخواصها اللزجة الحرارية وتنخفض فى الوقت نفسه كثافة ولزوجة وحمضية المادة الأولية . ويتكون أثناء التنقية الانتقائية محلول مكرر يحوى أساسا الألكانات العادية والحلقية ومحلول استخلاصى تتركز فيه الراتينجات والأرينات .

وينصح عند اختيار المذيب لعملية التنقية الانتقائية للزيوت باتباع القواعد التالية التى وضعها العالمان السوفييتيان تشيرنوجوكوف وبينكفيتش : أ) تنخفض درجة الذوبان الحرجة للمادة المراد تنقيتها كلما ازدادت فيها كمية الهيدروكربونات العطرية غير المشبعة ، ب) ترتفع درجة الذوبان الحرجة للقطارة المأخوذة من نوع واحد من البترول كلما ارتفعت درجة غليانها ، جـ) يتصف الناتج المنقى بمذيب معين لدرجة ذوبان حرجة أعلى منها عند المادة الأولية ، د) يزداد الفرق بين درجتى الذوبان الحرجتين للمادتين المنقاة وغير المنقاة كلما ازداد عمق التنقية .

وكان ثانى أكسيد الكبريت ونيترو البنزول يستعملان فى السابق كمذيبين فى التنقية الانتقائية للزيوت . أما فى الوقت الحاضر ، فيستعمل الفنول والفورفورول بشكل أساسى لهذا الغرض .

تتغير ذوبانية مكونات الزيوت فى المذيبات القطبية واللاقطبية عند اضافة مواد مختلفة اليها . اذ نرى مثلا أن اضافة الماء الى الفنول تؤدى الى

رفع انتقائيته وخفض قدرته على الاذابة . ويمكن أن يعزى فعل الماء هذا الى تشكل الروابط الهيدروجينية فى الجملة . وكما بينت الأبحاث ، فان اضافة الماء الى الفنول (٦ — ٨ ٪) ترفع مردود الناتج المكرر ولا تخفض الا قليلا معامل اللزوجة ، مما يعتبر دليلا واضحا على استخلاص الهيدروكربونات المتعددة الحلقة بنسبة كافية وعلى تحسن الخواص الانتقائية للفنول أيضا .

نزع البارافين من الزيوت وأجزاء الديزل

ان الغرض من تنقية الزيوت وأجزاء الديزل من البارافينات هو خفض درجة تجمد المواد المراد تنقيتها . وتعتبر الألكانات الصلبة والسائلة المنفصلة أثناء التنقية مادة أولية كيميائية هامة . ونورد فيما يلى الطرائق المستعملة فى نزع البارافين : تبلور الهيدروكربونات الصلبة أثناء انخفاض درجة حرارة المادة الخام ، وتبلور الهيدروكربونات الصلبة أثناء تبريد محلول المادة الخام فى مذيبات انتقائية ، ونزع البارافين بالكرباميد واستغلال خاصية هذا الأخير (الكرباميد) فى تشكيل معقدات غير ذوابة وصلبة مع الألكانات ، ونزع البارافين الامتزازى باستخدام الزيوليتات التى تستخلص انتقائية الألكانات العادية من الأجزاء البترولية ، ونزع البارافين الميكروبيولوجى القائم على قدرة بعض الكائنات الميكروئية على أكسدة الألكانات انتقائيا ونزع البارفين الحفزى القائم على تفاعلات التحول الايسومرى المهدرج ونزع العطرية بالهيدروجين من الألكانات .

وأكثر هذه الطرائق انتشارا فى تنقية الأجزاء الزيتية هى طريقة التبلور باستخدام المذيبات . ولكى تستخلص البارافينات الصلبة كليا من نواتج تكرير التنقية الانتقائية لا بد من تبريد المادة الأولية جيدا . ولكن الملاحظ أثناء التبريد أن لزوجة الناتج المكرر تزداد بوضوح الأمر الذى يعرقل نمو بلورات البارافينات . وقد ثبت أن اضافة المذيب تسمح بتبريد المادة الأولية جيدا دون رفع لزوجتها وبالتالى يتأمن فصل البارافينات على أكمل وجه .

وتستعمل فى عملية نزع البارافين مذيبات لا قطبية مثل البروبان والجزء

البنزينى الضيق (النفثا) ، ومذيبات قطبية مثل الأسيتون وميثيل اثيل الكيتون وثنائى كلور الايثان . فالمذيبات اللاقطبية تذيب كليا القسم السائل من الزيت بينما لا تذيبه المذيبات القطبية الا قليلا . كما أن الهيدروكربونات الصلبة تذوب بشكل أفضل فى المذيبات اللاقطبية . ولرفع قدرة المذيبات القطبية على الاذابة تضاف اليها هيدروكربونات عضوية لا قطبية . فالمذيبات القطبية مثل الأسيتون وميثيل اثيل الكيتون وثنائى كلور الايثان لا تستعمل الا ممزوجة مع البنزول والتولوين أو مع التولوين فقط . ولم تتوضح نهائيا حتى الآن آلية تأثير البنزول والتولوين على قدرة المذيبات القطبية على الاذابة . ويعتقد أن جزيئات المذيب العطرى تكتسب تحت تأثير المجموعة القطبية فى المذيب الأساسى عزما ثنائى القطب حثيا فتتفاعل توجيهيا مع جزيئات المذيب القطبى مما يؤدى الى اشتداد عزم ثنائى القطب للجملة . وفى الوقت نفسه يشتد التأثير المتبادل التشتتى فى وجود النواة البنزولية .

وتتعلق درجة تبريد الجزء الزيتى بدرجة تجمد الزيت الخالى من البارافين وبقدرة المذيب على الاذابة أيضا . وبما أن ذوبانية الهيدروكربونات الصلبة تتعين بطبيعة المذيب ، لذا فانه ينبغى لبلوغ درجة التجمد المطلوبة أن تختلف درجة تبريد المزيج الخاضع لعملية نزع البارافين . ويسمى الفرق بين درجتى عملية نزع البارافين وتجمد الزيت الناتج الخالى من البارافين الأثر الحرارى لعملية نزع البارافين . وليس هذا الأثر كبيرا عند المذيبات القطبية . فهو يساوى عند الأسيتون ٨ — ٩°م ويتراوح من ٢ الى ٣°م عند ميثيل اثيل الكيتون ويساوى الصفر عند ميثيل ايسوبوتيل الكيتون ويبلغ هذا الأثر الحرارى ٢٠ — ٢٥°م أثناء نزع البارافين بالبروبان أو النفثا . هذا وتدل القيمة الكبيرة للأثر الحرارى على عدم اقتصادية المذيب المعنى نظرا لأن الأمر هنا يتطلب اجراء تبريد شديد للمحلول المراد نزع البارافين منه .

الباب السادس عشر

تركيب الأنواع الأساسية للوقود والزيوت وخواصها الاستهلاكية

١٦ — ١ . تصنيف المنتجات البترولية

يمكن شرطيا تقسيم منتجات معالجة البترول الى الفئات التالية التى تختلف فى التركيب والخواص ومجالات الاستعمال : ١) الوقود ؛ ٢) الزيوت البترولية ؛ ٣) البارافينات والسيروزينات ، ٤) الهيدروكربونات العطرية ؛ ٥) البتيومينات البترولية ؛ ٦) الكوك البترولى ؛ ٧) مواد تشحيم لدنة ؛ ٨) منتجات بترولية أخرى ذات تطبيقات مختلفة .

الوقود

ينتمى الى هذه الفئة : ١) وقود محركات السيارات والطائرات ؛ ٢) الوقود النفاث ؛ ٣) وقود الديزل ؛ ٤) وقود التوربينات (العنفات) الغازية ؛ ٥) وقود الأفران ؛ ٦) وقود المراجل ، ٧) الغازات المميعة للاستعمالات المنزلية .

ويتألف وقود السيارات من أجزاء بترولية منخفضة ومتوسطة الغليان ومن النواتج الخفيفة للمعالجة الثانوية . وتستخدم الغازات الهيدروكربونية المميعة كوقود لهذه المحركات أيضا .

ويحضر الوقود اللازم لمحركات الطائرات ذات المكربن (بنزين الطائرات) من الأجزاء البنزينية الناتجة اثناء التكسير الحفزى والاصلاح ومن الألكيلات وغيرها من المكونات ذات العدد الأوكتانى المرتفع والتى تضاف اليها مواد مضادة للأكسدة والفرقعة .

ويحضر وقود محركات السيارات (بنزين السيارات) بمزج أنواع البنزين الناتجة من التقطير المباشر والتكسير الحفزى والاصلاح والتكسير

الحرارى والتكويك والتفكك الحرارى مع الألكيلات والنواتج المكررة من الفصل الاستخلاصى للأرينات والمواد الناتجة من التحول الايسومرى وبلمرة الهيدروكربونات الخفيفة .

ويحضر أساسا الوقود النفاث (كيروسين الطائرات) اعتمادا على الاجزاء البترولية المقطرة مباشرة كما تستخدم نواتج الهدرجة الاتلافية والتكسير الحفزى لهذا الغرض أيضا . وتحضر أنواع من الوقود للطائرات التى تقل سرعتها عن سرعة الصوت وللطائرات التى تفوق سرعتها سرعة الصوت . ويحصل من الأجزاء المقطرة مباشرة والتى تغلى بين الدرجتين ١٥٠ و ٣٠٠ م على الكيروسين المستعمل للاضاءة .

يتألف وقود الديزل المستعمل فى المحركات ذات الاشتعال الناجم عن الانضغاط من الأجزاء المقطرة الوسطى التى تغلى بين الدرجتين ١٨٠ و ٣٥٠ م ، ومن زيوت الغاز الخفيفة الناتجة من التكسير الحفزى والحرارى والتكويك والهدرجة الاتلافية ومن نواتج عمليتى الفصل الامتزازى للبارافينات السائلة ونزع البارافين بالكرباميد . أما وقود الأفران (أو الغلايات) ، فيخصص للاستعمال المنزلى ويحضر من قطارات التقطير المباشر والعمليات الثانوية . وهو يشبه فى خواصه وقود الديزل الى حد كبير .

ويحضر وقود التوربينات (العنفات) الغازية اعتمادا على قطارات التكويك والتكسير الحرارى والأجزاء المقطرة مباشرة والتى تغلى بين الدرجتين ١٨٠ — ٥٠٠ م . وهو يستعمل فى التوربينات الغازية الموضوعة فى المحطات الكهربائية الثابتة والمتنقلة والبواخر النهرية والبحرية والقاطرات والسيارات .

ويستعمل وقود المراجل (المازوت) للمراجل البخارية فى المحطات الكهربائية الحرارية والأفران الصناعية المختلفة . وهو يتألف من بقايا التقطير المباشر للبترول وبقايا التكسير وزيوت الغاز الثقيلة الناتجة من التكسير الحفزى والتكويك ونفايات معالجة الزيوت (كالمستخلصات والأسفلت والشمع الرخو) والاصطناع البتروكيميائى (الراتينجات الثقيلة) . وتصنع عدة أنواع من وقود المراجل منها مازوت الغلايات والمازوت البحرى ومازوت أفران مارتن .

وتحضر الغازات المميعة المخصصة للاستعمالات المنزلية على أساس البروبان والبوتان الناتجين من التقطير الأولى للبترول ومن عمليات الاصلاح الحفزى والتكسير والتجزئة الغازية والألكلة والبلمرة .

الزيوت البترولية

الزيوت البترولية عبارة عن أجزاء لزجة عالية الغليان تمت تنقيتها من المكونات غير المرغوبة . وتستخدم للتزييت والتزليق فى مختلف الآلات والمحركات ولأغراض صناعية أخرى . وتؤدى المعالجة المباشرة للأجزاء البترولية الى الحصول على زيوت أساسية تضاف اليها اضافات (additions) مختلفة بغية تحسين مواصفاتها وخواصها الاستهلاكية . وتشكل الزيوت الاصطناعية مجموعة خاصة بين هذه الزيوت . وهى تحضر من مركبات عضوية مستقلة عن طريق اصطناع عضوى متعدد المراحل .

وتصنف الزيوت البترولية اما حسب طريقة استخلاصها من البترول (كالزيوت القطارية المتكونة على أساس القطارات المحضرة تحت التفريغ والزيوت المتبقية المتكونة على أساس القطران المتبقى من تقطير البترول تحت التفريغ والزيوت المختلطة) أو حسب طريقة تنقيتها (زيوت التنقية الحمضية القلوية وزيوت التنقية الانتقائية وزيوت التنقية الامتزازية) أو حسب مجالات تطبيقها (زيوت التشحيم أو التزليق والزيوت الخاصة) .

وتقسم زيوت التشحيم أو التزليق الى زيوت صناعية وزيوت التوربينات وزيوت الضواغط وزيوت المحولات وزيوت الآلات وزيوت المحركات .

ويدخل فى مجموعة الزيوت الصناعية ما يلى :

أ) زيوت للاستعمال العام ، وتستخدم لتزييت آلات النسيج وآلات قص المعادن والمحامل وأجهزة التحكم والقياس ، كما تستعمل كسوائل عمل فى الوحدات الهيدرولية المختلفة ولأغراض تكنولوجية أخرى (كتشحيم الجلود وتحضير مواد التشحيم اللدنة ومراهم التجميل وما شابه ذلك) . وهذه الزيوت لا تحوى مواد اضافية وتتراوح لزوجتها من ٤ — ٥ الى ٩٠ — ١١٨ ملم٢/ثانية .

ب) زيوت صناعية للاستعمال العام وحاوية على اضافات ؛ وتتراوح لزوجة هذه الزيوت ضمن مجالات واسعة وتستخدم لتزييت مجموعات الارسال والتروس المسننة والدودية واللولبية ومكنات القطع المختلفة .

ج) زيوت مخصصة لتزييت وتشحيم وحدات دلفنة المعادن ، وتتراوح لزوجة هذه الزيوت من ١٣ الى ٤٠ ملم٢/ثانية فى الدرجة ١٠٠ م .

د) زيوت التفريغ وتستخدم كسوائل عمل فى مضخات التفريغ وتتميز هذه الزيوت بتركيب تفاصلى أو جزئى ضيق وقابلية ضعيفة على التبخر وضغط منخفض للأبخرة المشبعة .

هـ) زيوت المكابس وتخصص لتزييت الأجزاء الشاحنة فى الآلات البخارية . ففى الآلات التى تعمل على البخار المشبع تستعمل زيوت خفيفة لزوجتها ١٠ — ٢٥ ملم٢/ثانية فى الدرجة ١٠٠ م . أما فى الآلات التى يعتمد عملها على بخار مفرط التسخين ، فتستعمل زيوت تبلغ لزوجتها ٣٨ — ٥٢ ملم٢/ثانية .

و) زيوت لأدوات توجيه الانزلاق فى الآليات الصناعية وزيوت أجهزة الارسال البرقى وزيوت الفرازات .

وتستخدم زيوت التوربينات لتزييت وتبريد المحامل فى التوربينات (العنفات) البخارية والهيدرولية والغازية والمضخات التوربينية والضواغط التوربينية وفى وحدات التحكم بالمجموعات التوربينية . ولما كان تبديل الزيت المستهلك فى هذه الآلات عملية صعبة لذا يجب أن تتصف زيوت التوربينات بمقاومة عالية للأكسدة وألا تعطى نواتج التآكل . وتتراوح لزوجة هذه الزيوت من ٢٠ الى ٦٠ ملم٢/ثانية فى الدرجة ٥٠ م . وهى تصنع خالية من الاضافات أو مع اضافات خاصة .

وتخصص زيوت الضواغط لتزييت وتشحيم الاسطوانات والصمامات فى آلات الضغط كما تستخدم كمادة حشو أثناء تبطين وتكتيم غرفة الانضغاط . وتكون زيوت الضواغط على تماس دائم مع مختلف عوامل التبريد والأوساط ذات الدرجة العالية من الحرارة . ولهذا يطلب منها أن تكون ذات ثبات كيميائى

وحرارى مرتفع وأن تتمتع بدليل لزوجة عال وحركية جيدة فى درجات الحرارة المنخفضة .

وتستعمل زيوت أجهزة نقل الحركة لتزييت وتزليق المسننات فى علبة السرعة وعلبة المرافق والمحور الخلفى ووحدة القيادة فى السيارات ووسائط النقل الأخرى . وتوجد هذه الزيوت هنا فى ظروف احتكاك أقسى منها فى الاليات الأخرى ، وفى مجال واسع من درجات الحرارة يتراوح من — ٥٠°م الى ١٥٠ — ٢٠٠°م . وتصنع أنواع من هذه الزيوت خالية من الاضافات تستعمل فى الأجهزة الصناعية وأنواع أخرى تحوى اضافات ضد التلف والتشقق كما وتصنع منها زيوت لتزييت مختلف المسننات فى السيارات الشاحنة والسياحية .

وتخصص زيوت الأجهزة لتزييت أجهزة التحكم والقياس والآلات التحليلية الحاسبة والساعات والمحركات الكهربائية الميكروئية .

وتشكل الزيوت الخاصة بمحركات السيارات والجرارات والطائرات أكبر مجموعة بين مجموعات زيوت التشحيم . وتقسم زيوت المحركات حسب مجالات تطبيقها فى الاتحاد السوفييتى الى المجموعات والفئات التالية :

A — المحركات ذات المكربن ومحركات الديزل غير المسرعة

— Б

$Б_1$ — المحركات ذات المكربن المسرعة قليلا

$Б_2$ — محركات الديزل المسرعة قليلا

— В

$В_1$ — المحركات ذات المكربن المسرعة وسطا

$В_2$ — محركات الديزل المسرعة وسطا

— Г

$Г_1$ — المحركات ذات المكربن المسرعة كثيرا

$Г_2$ — محركات الديزل المسرعة كثيرا

Д — محركات الديزل المسرعة كثيرا والتى تعمل فى أحوال وظروف قاسية

E — محركات ديزل تتصف بعدد دورات قليل ، وتحوى وحدة تشحيم آلية ، وتعمل على وقود ثقيل يحوى نسبة من الكبريت قدرها ٣,٥٪

ويعتمد فى الاتحاد السوفييتى منذ عام ١٩٧٢ تصنيف جديد لزيوت المحركات حسب اللزوجة والخواص الاستهلاكية (الجدول ١٦ — ١) . فالحرف M فى الجدول يرمز الى زيت المحركات وترمز الأرقام ٦ و٨ ... آلخ الى اللزوجة فى الدرجة ١٠٠ م مقدرة بالملم٢/ثانية وترمز الأحرف A و $Б$ و B و آلخ الى الفئة التى ينتمى اليها الزيت من حيث خواصه الاستهلاكية . وعلاوة على ذلك ، فقد يصادف عند تمييز الزيوت عن بعضها بعضا الحرفان $И$ و $П$ اللذان يشيران الى أن الزيت المعنى يحوى مواد اضافية وطنية ($П$) أو مستوردة ($И$) . ويرمز الحرفان C و K الى طريقة تنقية الزيت (انتقائية أو حمضية) . وترمز الحروف $Л$ و $З$ و $\overline{С}$ الى أن الزيت يستعمل فى فصل الصيف أو الشتاء أو فى المناطق الشمالية . وثمة فئة أخرى خاصة بالزيوت الغليظة القوام (يشار اليها بالحرف «З») وتحضر بمزج الزيت العادى مع بوليمر معين . ولهذه الزيوت علامة كسرية تعبر أرقامها الواقعة فى المقام (المخرج) عن قيمة اللزوجة فى الدرجة — ١٨°م .

وتنتج الزيوت المخصصة لمحركات السيارات ذات المكربن اعتمادا على الزيوت القطارية أو المختلطة الناتجة من التنقية الانتقائية . ويحضر تبعا لظروف العمل نوعان من زيوت المحركات أحدهما للاستعمال فى فصل الصيف والآخر يستعمل فى فصل الشتاء . وتمتاز زيوت الديزل بتنوعها الكبير ، وتتغير مواصفاتها الاستهلاكية تبعا للظروف التى تستخدم فيها فى مجال واسع : اذ تتراوح اللزوجة فى الدرجة ١٠٠ م من ٦ الى ٢٠ ملم٢/ثانية وتتراوح درجة التجمد من الصفر الى — ٤٣°م .

وتقسم زيوت الطائرات الى نوعين أحدهما يستعمل فى المحركات ذات المكابس والآخر فى المحركات التوربينية الغازية . ففى المحركات ذات المكابس تستعمل الزيوت الناتجة من التنقية الانتقائية والحمضية بينما تستعمل فى المحركات التوربينية الغازية زيوت التنقية الانتقائية والزيوت الاصطناعية المؤلفة أساسا من استرات الأحماض الدهنية .

وتشمل مجموعة الزيوت الخاصة (غير المخصصة للتزييت) الزيوت التالية : زيوت العزل الكهربائى (زيوت المحولات والمكثفات والكابلات)

الجدول ١٦ — ١

تصنيف زيوت المحركات

فصيلة اللزوجة	لزوجة، ملم٢/ث في الدرجة ١٠٠° م	لزوجة، ملم٢/ث في الدرجة — ١٨° م	دليل اللزوجة لا أقل من	التصنيف حسب الخواص الاستهلاكية									
				А	Б		В		Г		Д	Е
					$Б_1$	$Б_2$	$В_1$	$В_2$	$Г_1$	$Г_2$		
6	6±0,5	—	90	—	M-6$Б_1$	—	M-6$В_1$	—	M-6$Г_1$	—	—	—
8	8±0,5	—	90	M-8А	M-8$Б_1$	M-8$Б_2$	M-8$В_1$	M-8$В_2$	M-8$Г_1$	M-8$Г_2$	M-8Д	—
10	10±1	—	90	M-10А	M-10$Б_1$	M-10$Б_2$	M-10$В_1$	M-10$В_2$	M-10$Г_1$	M-10$Г_2$	M-10Д	—
12	12±0,5	—	90	—	—	M-12$Б_2$	—	M-12$В_2$	M-12$Г_1$	M-12$Г_2$	M-12Д	M-12E
14	14±1	—	90	—	—	M-14$Б_2$	—	M-14$В_2$	—	M-14$Г_2$	M-14Д	M-14E
16	16±1	—	90	—	—	M-16$Б_2$	—	M-16$В_2$	—	M-16$Г_2$	M-16Д	M-16E
20	20±1	—	90	—	—	M-20$Б_2$	—	M-20$В_2$	—	M-20$Г_2$	M-20Д	M-20E
4з/6	6±0,5	1300—2600	125	—	M-4з/6$Б_1$	—	M-4з/6$В_1$	—	M-6з/10$Г_1$	M-6з/10$Г_2$	—	—
4з/8	8±0,5	1300—2600	125	—	M-4з/8$Б_1$	M-4з/8$Б_2$	M-4з/10$В_1$	M-4з/8$В_2$	—	—	—	—
4з/10	10±0,5	1300—2600	125	—	—	—	M-6з/10$В_1$	M-4з/10$В_2$	—	—	—	—
6з/10	10±0,5	2600—10400	125	—	—	—	—	M-6з/10$В_2$	—	—	—	—

وتقوم بدور وسط عازل وماص للحرارة ، وزيوت الوحدات الهيدرولية التى تتمتع بخواص السوائل المقاومة للاحتكاك بالاضافة الى درجات تجمدها المنخفضة ومقاومتها العالية للأكسدة ، والزيوت البيضاء (زيوت العطور والزيوت الطبية) وتستعمل فى صنع المعاجين المختلفة والمراهم وأحمر الشفاه وما شابه ذلك ، وهى تحضر بالاستعانة بطريقتى التنقية الامتزازية والتنقية بواسطة حمض الكبريتيك .

البارافينات والسيروزينات

تتضمن هذه الفئة :

أ — البارافينات السائلة وتحضر بنزع البارافين من الأجزاء الديزلية سواء بالطريقة الامتزازية أو بواسطة الكروميد . وتستعمل فى تحضير المواد البروتينية الاصطناعية والأحماض الدهنية الاصطناعية والمواد الفعالة سطحيا .

ب — البارافينات البترولية الصلبة ويحصل عليها بنزع البارافين من الزيوت ومن ثم تنقيتها بالطريقة الحمضية أو القلوية أو الامتزازية أو المهدرجة مستخدمين لذلك المذيبات الانتقائية . وتستعمل البارافينات الصلبة فى صناعة العطور وانتاج الأحماض الدهنية ومواد التشحيم والمواد التى تضاف الى الزيوت وفى أغراض تكنيكية أخرى . وتنتج أنواع مختلفة من البارافينات الصلبة منها النقية جدا ، وتتراوح درجات انصهارها من ٥٠ — ٥٥ الى ٥٦ — ٥٨ م ، ومنها التجارية والعالية الانصهار والمخصصة لعمليات الاصطناع .

جـ — البارافينات الصلبة الغذائية وتطلى بها العبوءات والعلب المخصصة لحفظ المواد الغذائية .

د — السيروزينات وتحضر بنزع البارافين من الأجزاء الزيتية المتبقية وتستعمل فى صناعة مواد التشحيم وأنواع الفازيلين والمعاجين وكمادة عازلة أيضا .

الهيدروكربونات العطرية

يتم فى وحدات الاصلاح الحفزى والتفكك الحرارى انتاج هيدروكربونات عطرية تجارية تستعمل كمذيبات وتعتبر مواد أولية كيميائية هامة ومنها البنزول والتولوين والزايلين التجارى وبارا و أورتو الزايلين . وبالاضافة لذلك ،

فانه يحصل أثناء التفكك الحرارى على زيت أخضر هو مزيج من هيدروكربونات أغلبها متعددة الحلقات وذات جزيئات كبيرة ويستعمل كمادة أولية فى انتاج الكربون الصناعى .

البتيومينات

تحضر البتيومينات البترولية من البقايا البترولية الثقيلة بطريقتى التركيز العميق (البتيومينات المتبقية) والأكسدة (البتيومينات المؤكسدة) . والبتيومينات مواد صلبة أو سائلة لا تذوب فى الماء . وتستعمل على نطاق واسع فى تعبيد الطرق وبناء المؤسسات الصناعية ومختلف المنشآت الأخرى وفى صناعة مواد التسقيف والورنيش وأصبغة المطابع . وتصنّع منها الأنواع التالية : أ) بتيومينات للطرق لزجة وتختلف فى درجة تلينها ومدى تغلغل أو نفوذ (عمق) الابرة فيها ، ب) بتيومينات للطرق سائلة ، جـ) بتيومينات للبناء ، د) بتيومينات للتسقيف ، هـ) بتيومينات عازلة ، و) بتيومينات عالية الانصهار ، ز) بتيومينات خاصة .

الكوك البترولى

الكوك البترولى كتلة صلبة مسامية يتراوح لونها من الأسمر الى الأسود ويتألف من هيدروكربونات ذات جزيئات كبيرة وعلى درجة عالية من العطرية . ويحضر الكوك من القطران وبقايا التكسير وراتينجات التفكك الحرارى بالتكويك فى الغلايات والغرف غير المسخنة . وتنتج عدة أنواع من الكوك تختلف بنسبة الكبريت والرماد ونوع المادة الأولية المستعملة أثناء التكويك (كوك التكسير أو كوك التفكك الحرارى أو كوك الغلايات أو كوك التكويك البطىء) .

مواد التشحيم اللدنة

تستعمل مواد التشحيم اللدنة لتشحيم مراكز الاحتكاك عندما يكون استعمال الزيوت العادية أمرا غير ممكن نظرا لعدم وجود احكام جيد يمنع تسربها من هناك أو لصعوبة ملء المركز المراد تشحيمه بها . كما وتستخدم هذه المواد لحماية سطح المعادن من التآكل فى الهواء ولتشحيم الوصلات أو المفاصل الثابتة والمتحركة . وهى عبارة عن زيوت بترولية تم تغليظها بمغلظ

(thickener) ما . وتصنف حسب قوامها الى نصف سائلة ولدنة وصلبة ، أو تصنف حسب وظيفتها الى مواد مقاومة للاحتكاك ومواد حماية ومواد تغليف وحشو . وأخيرا تصنف حسب نوع المغلظ المستعمل فيها الى مواد هيدروكربونية (المغلظ هنا هو السيروزين أو البارافين) وصابونية (على أساس صابون الأحماض الدهنية العليا) ولا عضوية (المغلظ هنا هو السناج والسليكاجل والبنتونيت) وعضوية (المغلظ هو الصباغ والكازيين وما شابه ذلك) . ويصنع أكثر من ١٤٠ نوعا من هذه المواد تختلف بلزوجتها وحد متانتها واختراقها ودرجة تنقيطها وقابليتها على التبخر ومقاومتها للأكسدة وغيرها من الخواص الأخرى .

منتجات بترولية ذات تطبيقات متنوعة

ثمة منتجات بترولية أخرى لم تدخل فى المجموعات السابقة وهى :

١) أنواع الكيروسين المستعملة للاضاءة . والدليل الأساسى على جودة هذه الأنواع هو ارتفاع اللهب الصافى غير المدخن .

٢) المذيبات البنزينية وتستعمل فى صناعة المطاط والدهانات وفى تحضير الصموغ وعند استخلاص الزيوت والدهون من البذور والأوراق والعظام .

٣) مواد تشحيم وتبريد وتستعمل أثناء قص المعادن وفى ازالة الشحوم من على سطح الأدوات المعدنية وفى أغراض أخرى .

٤) الأحماض البترولية وأملاحها وتستعمل فى صناعة الصابون والدهانات وفى صباغة النسيج وغيرها .

٥) مواد نزع الاستحلاب من المستحلبات البترولية : الملامس الأسود المتعادل والأحماض الدهنية الأوكسى اثيلية والاحماض السلفونية البترولية (ملامس بتروف) وبعض المواد التجارية الأخرى .

١٦ – ٢ . وقود المحركات ذات المكربن

تعمل جميع السيارات الخاصة السياحية فى الاتحاد السوفييتى ومعظم السيارات الشاحنة والهليكوبترات وقسم من طائرات النقل بمحركات مكبسية

ذات احتراق داخلى ويحدث الاشتعال فيها من الشرارة . وتقسم هذه المحركات حسب طبيعة الوقود المستعمل فيها الى محركات الوقود السائل ومحركات غازية كما تقسم حسب طريقة املاء الاسطوانة بشحنة طازجة الى محركات رباعية الأشواط وثنائية الأشواط .

ولتحويل الوقود السائل الى أبخرة ثم مزجها مع الهواء فى محركات الاحتراق الداخلى ذات الاشتعال الآتى من الشرارة تستعمل عملية الكربنة التى تقوم على تحويل الوقود السائل الى رذاذ ثم خلطه جيدا مع الهواء وتبخيره . ويسمى الجهاز الذى تجرى فيه هذه العملية بالمكربن (carburettor) وتسمى المحركات المكبسية التى يحدث الاشتعال فيها من الشرارة بالمحركات ذات المكربن .

بقى البنزين المحضر بالتقطير المباشر للبترول يعتبر لفترة طويلة المكون الأساسى فى وقود المحركات ذات المكربن . ولكنه بدأ يتراجع ، نظرا لخواصه الاستهلاكية المنخفضة ، أمام بنزين الاصلاح الحفزى . اذ تبلغ نسبة ناتج الاصلاح فى تركيب بنزين السيارات حوالى ٥٠٪ . وعلاوة على ذلك ، توجد فيه كمية كبيرة من نواتج التكسير الحفزى والتكويك ونواتج التحول الايسومرى للأجزاء البنزينية الخفيفة كما يحتوى على ألكيلات وغازات هيدروكربونية مميعة (مثل البيوتان والجزء البيوتانى البيوتيلينى) وراتينج خفيف من نواتج التفكك الحرارى وغيرها .

وقد ظهر فى السنوات الأخيرة اهتمام خاص بالوقود المحضر على أساس مكونات غير هيدروكربونية . وبدأت تظهر فى تركيب أنواع بنزين السيارات كميات لابأس بها من الميثانول والاثير الميثيلى ثلاثى البيوتيل واثيرات وكحولات أخرى . وتمتاز هذه المكونات بخواص جيدة ضد الفرقعة (antidetonating) .

وتحوى أنواع بنزين الطائرات عددا أقل من المكونات . وتستخدم ، كأنواع أساسية منها بشكل عام ، أنواع البنزين الناتجة من التكسير الحفزى الثنائى المرحلة . وتستخدم فى بعض الحالات نواتج الاصلاح الحفزى أيضا . وتضاف الألكيلات والتولوين وألكيل البنزول والبيروبنزول الى هذه الأنواع بغية تحسين خواصها الاستهلاكية .

الجدول ١٦ — ٢

التركيب الهيدروكربونى الأنواع البنزين التجارية مقدرا بالنسب المئوية الكتلية

أنواع البنزين	أرينات	ألكانات حلقية	ألكانات	ألكنات
بنزين التقطير المباشر				
من بترول تاتاريا	٣ — ١٠	٢٠ — ٣٠	٦٠ — ٨٠	١ — ٢
من بترول غرب سيبيريا	٧ — ١٢	٢٢ — ٣٥	٥٥ — ٧٠	١ — ٢
من بترول باكو	٢ — ١٠	٤٠ — ٦٥	٢٥ — ٥٠	—
بنزين الاصلاح الحفزى				
بالطريقة اللطيفة	٤٠ — ٥٠	٥٠ — ٦٠		١ — ٢
بالطريقة القاسية	٦٠ — ٧٠	٣٠ — ٣٨		١ — ٢
بنزين التكسير الحفزى				
أحادى المرحلة	٢٠ — ٣٥	٥٥ — ٦٥		٨ — ١٢
ثنائى المرحلة	٢٥ — ٣٧	١٣ — ٢٩	٣٤ — ٦٠	١ — ٣
بنزين التكسير الحرارى	١٥ — ٣٥	٥٠ — ٦٠		١٥ — ٢٥
بنزين التكويك	٢٠ — ٢٥	٢٥ — ٣٥		٤٥ — ٦٠
ألكيلات	—	—	١٠٠	—

ونورد فى الجدول ١٦ — ٢ التركيب الهيدروكربونى لأنواع البنزين التجارية . ونشير هنا الى أن التركيب الهيدروكربونى يؤثر على الخواص الاستهلاكية لأنواع الوقود التجارية .

ويجب أن تؤمن المواصفات الاستهلاكية لأنواع البنزين عملا طبيعيا للمحركات فى مختلف الأحوال . والدلائل الأساسية على جودة وقود المحركات هى المقاومة للفرقعة والتركيب الجزئى والثبات الكيميائى والفيزيائى ونسبة الكبريت . وفى حالة أنواع بنزين الطائرات تضاف الى هذه الدلائل خصائص أخرى مثل درجة التبلور ونسبة المواد الراتينجية وحرارة الاحتراق العالية .

المقاومة للفرقعة . الفرقعة (detonation) نظام خاص لاحتراق الوقود فى المحرك . وتحدث عندما يحترق قسم من الوقود فقط بعد اشتعال مزيج الوقود مع الهواء . وفورا يشتعل ذاتيا المتبقى من الوقود (حتى ٢٠٪)

وعندئذ تصل سرعة انتشار اللهب الى ١٥٠٠ — ٢٥٠٠م/ثانية عوضا عن ٢٠ — ٣٠م/ثانية ويزداد الضغط على شكل قفزات مما يؤدى الى تشكل موجة فرقعة تصطدم بجدران اسطوانة المحرك . والدلائل المميزة لحدوث الفرقعة هى سماع صوت طرق معدنى ناجم عن الانعكاس المتكرر لموجات الفرقعة وارتدادها عن جدران الاسطوانة وظهور سحب من الدخان الأسود فى الغاز العادم وارتفاع مفاجىء فى درجة حرارة جدران الاسطوانة . ويؤدى الاحتراق المفرقع للوقود الى ازدياد استهلاك الوقود وانخفاض قوة المحرك وتحميته أكثر من اللازم واحتراق المكابس وتكون النتيجة فى نهاية الأمر أن يتخرب المحرك ويتوقف عن العمل .

وتعزى ظاهرة الفرقعة الى الخصائص التى تتصف بها تفاعلات احتراق وأكسدة هيدروكربونات الوقود . فعند الامتصاص والانضغاط تشرع هيدروكربونات الوقود بالدخول فى تفاعل أكسدة مع أكسيجين الهواء مكونة هيدروبيروكسيدات . وتتفكك هذه الهيدروبيروكسيدات معطية شقوقا حرة تتفاعل مع جزيئات جديدة من الهيدروكربونات ويأخذ التفاعل عندئذ طابعا متسلسلا . وبعد اشتعال المزيج من الشرارة تتعجل تفاعلات الأكسدة أكثر فأكثر نظرا لارتفاع درجة الحرارة وازدياد الضغط . ويزداد تركيز أكسيد الكربون والبيروكسيدات وغيرها من الجسيمات الفعالة فى ذلك الجزء من المزيج الذى لم يحترق . وعندما يصل تركيز هذه الجسيمات الفعالة جدا حدا معينا فانها تتفاعل بسرعة الانفجار ويشتعل فورا الجزء الذى لم يحترق من الوقود ويحدث عندئذ الاحتراق المفرقع .

ويتحقق التركيز الحدى ويظهر الاحتراق الانفجارى بسرعة أكبر كما يتحول الانتشار العادى للهب الى انتشار مفرقع كلما ازدادت سرعة تشكل البيروكسيدات فى مزيج الوقود مع الهواء . ولكن ميل الهيدروكربونات الى الأكسدة ليس واحدا ولهذا ، فان أهم عامل يؤثر على حدوث الفرقعة وشدتها هو التركيب الكيميائى للوقود : اذ كلما ازداد فى الوقود عدد الهيدروكربونات التى تشكل فى ظروف الأكسدة ما قبل اللهب عددا كبيرا من البيروكسيدات تشبع المزيج بسرعة بالجسيمات الفعالة وظهرت الفرقعة فى أسرع ما يمكن .

وبالاضافة الى التركيب الكيميائى ، فان بعض الخصائص فى تصميم المحرك وظروف عمله تساعد على حدوث الفرقعة أيضا . فازدياد نسبة الانضغاط ، أى النسبة بين الحجم الكلى لاسطوانة المحرك وحجم غرفة الاحتراق ، يؤدى الى ارتفاع درجة الحرارة والضغط فى المحرك ، وهذا بدوره يساعد على حدوث الفرقعة .

يعبر عن المقاومة للفرقعة عند الهيدروكربونات وأنواع الوقود المختلفة بالعدد الأوكتانى . والعدد الأوكتانى و حدة شرطية لقياس المقاومة للفرقعة . وتساوى هذه الوحدة شرطيا النسبة المئوية (الحجمية) للايسوأوكتان (٢ ، ٢ ، ٤ — ثلاثى ميثيل البنتان) فى مزيجه مع الهبتان بشرط أن يوافق هذا المزيج من حيث المقاومة للفرقعة الوقود المعنى فى شروط اختباره القياسية . وقد اتفق على أن تكون المقاومة للفرقعة عند الايسوأوكتان مساوية ١٠٠ وأن تساوى الصفر عند الهبتان . فاذا تبين مثلا أثناء التجارب أن البنزين المدروس يكافىء من حيث مقاومته للفرقعة مزيجا مؤلفا من ٨٠٪ ايسواوكتان و ٢٠٪ هبتان ، كان العدد الأوكتانى لهذا البنزين مساويا ٨٠ . ويطلق على العدد الأوكتانى اسم آخر هو خاصية منع الفرقعة عند الوقود .

وثمة عدة طرائق لتعيين الأعداد الأوكتانية تختلف فى كيفية اجرائها . وأكثرها انتشارا طريقة المحرك والطريقة الاختبارية . ويطلق تعبير حساسية الوقود على الفرق بين العددين الأوكتانيين المعينين بالطريقة الاختبارية وطريقة المحرك .

وتعطى طريقة المحرك وصفا أفضل للخواص المقاومة للفرقعة عند البنزين وذلك عندما يعمل المحرك فى حالة مسرعة . أما الطريقة الاختبارية ، فتعطى وصفا أدق لهذه الخواص عندما يستعمل المحرك فى ظروف السير داخل المدينة (حيث تكون حركة السير بطيئة ويصحبها توقف متكرر) .

تزداد المقاومة للفرقعة عند البنزين عندما تضاف اليه مواد خاصة ضد الفرقعة . ويعتبر رباعى اثيل الرصاص أكثر هذه المواد انتشارا فى العالم .

تتعلق المقاومة للفرقعة عند الهيدروكربونات ببنائها الكيميائى . ونورد فى الجدول ١٦ — ٣ معطيات حول العدد الأوكتانى ونوعية الهيدروكربونات المختلفة

الجدول ١٦ — ٣

المقاومة للفرقعة عند الهيدروكربونات

الهيدروكربونات	العدد الأوكتانى			
	طريقة المحرك		الطريقة الاختبارية دون اضافة رباعى اثيل الرصاص	النوعية مع اضافة ١٫٦ جم/لتر من رباعى اثيل الرصاص
	دون اضافة رباعى اثيل الرصاص	مع ١٫٦ جم/لتر من رباعى اثيل الرصاص		
الألكانات				
البوتان	٩٢	—	٩٤	١٥٠
الايسوبوتان (٢ - ميثيل البروبان)	٩٩	—	١٠١	١٦٠
البنتان	٦٢	٨٣	٦٢	٢
الايسوبنتان (٢ - ميثيل البنتان)	٩٠	—	٩٢	١٤٢
الهكسان	٢٥	—	٢٥	١٠٠—
الايسوهكسان (٢، ٢ - ثنائى ميثيل البوتان)	٩٤	١١٠	٩٢	١٥٢
٢، ٣ - ثنائى ميثيل البوتان	٩٥	١١٠	١٠٢	٢٠٥
٢ - ميثيل البنتان	٧٣	٩١	٧٣	٦٦
الهبتان	صفر	٤٧	صفر	٢٠٠—
٢، ٤ - ثنائى ميثيل البنتان	٩٣	١١١	٩٣	١٤٣
التريبتان (٢، ٢، ٣ - ثلاثى ميثيل البوتان)	١٠٢	١١٢	١٠٦	٢٥٥
الأوكتان	٢٠—	٢٨	صفر	٢٢٠—
الايسوأوكتان (٢، ٢، ٤ - ثلاثى ميثيل البنتان)	١٠٠	١١٢	١٠٠	١٥٤
٢، ٥ - ثنائى ميثيل الهكسان	٥٤	٨٣	٥٥	٤٤
الألكنات				
البروبن	٨٥	—	١٠١	—
٢ - البتن	٨٠	—	٩٨	—
٢ - الهكسن	٧٨	—	٨٩	—
٢ - ميثيل - ٢ - الهكسن	٧٩	—	٩٠	—

تابع الجدول ١٦ – ٣

الهيدروكربونات	العدد الأوكتانى			النوعية مع اضافة ٠,١ جم/لتر من رباعى اثيل الرصاص
	طريقة المحرك		الطريقة الاختبارية دون اضافة رباعى اثيل الرصاص	
	دون اضافة رباعى أثيل الرصاص	مع ٠,١ جم/لتر من رباعى اثيل الرصاص		
٢، ٤، ٤ - ثلاثى ميثيل - ١ - البنتن	٨٦	–	١٠٣	–
٢ - الأوكتن	٥٦	–	٥٦	–
الألكانات الحلقية				
حلقى البنتان	٨٧	٩٥	١٠٠	٣١٥
ميثيل حلقى البنتان	٨١	٩٣	٩١	٢٠٠
اثيل حلقى البنتان	٦١	٨١	٦٧	١١٥
حلقى الهكسان	٧٧	٨٧	٨٣	١٨٨
ميثيل حلقى الهكسان	٧٢	٨٦	٧٥	١٢٠
الديكالين	٣٨	–	–	٧٠–
التترالين	٦٥	–	–	٢١٥
الأرينات				
البنزول	١٠٧	–	١١٣	٢٢٠
التولوين	١٠١	١٠٤	١١٢	٢٥٠
اثيل البنزول	٩٧	١٠٢	١٠٣	٢٥٠
او رثو - الزايلين	١٠٠	١٠١	١٠٠	١٥–
ميتا - الزايلين	١٠٣	١٠٥	١٠٠	٢٦٥
بارا - الزايلين	١٠٣	١٠٥	١٠٠	٢٦٥
الكومول (ايسوبروبيل البنزول)	٩٩	١٠٢	١٠٨	٢٨٠

وتقبلها لرباعى اثيل الرصاص . ويسمح تحليل هذه المعطيات بالتوصل الى الاستنتاجات التالية :

١ – تتمتع الألكانات العادية التى يصل فيها عدد ذرات الكربون الى أربع ذرات بأعداد أوكتانية عالية (من ٩٠ حتى ١٠٠) ، أما البنتان والهيدروكربونات

العليا من هذه الفصيلة ، فتتميز بمقاومة ضعيفة جدا للفرقعة . وحساسية الألكانات العادية ليست عالية أيضا ولكنها تتقبل جيدا رباعى اثيل الرصاص . هذا وتعزى المقاومة الضعيفة للفرقعة عند هذه الهيدروكربونات الى أنها تتأكسد بسهولة معطية بيروكسيدات فى ظروف الأكسدة ما قبل اللهب .

٢ – تتمتع الألكانات المتفرعة بمقاومة للفرقعة أعلى منها عند الهيدروكربونات العادية . وتوجد هنا أعلى الأعداد الأوكتانية عند الايسومرات التى ترتبط فيها ذرة كربونية واحدة بمجموعتين ميثيليتين (النيوهكسان والتريبتان والايسوأوكتان المعيارى) . وحساسية الألكانات المتفرعة ليست عالية كما أن تقبلها لرباعى اثيل الرصاص جيد .

٣ – ان العدد الأوكتانى للألكنات أعلى منه عند الألكانات الموافقة . ويؤدى اقتراب الرابطة الثنائية من مركز الجزىء الى رفع العدد الأوكتانى وتتمتع الألكنات ذات السلسلة المتفرعة بأعداد أوكتانية أعلى منها عند الألكنات العادية . وتقبل الألكنات لرباعى اثيل الرصاص ضعيف . والملاحظ أن بيروكسيدات الألكنات غير ثابتة وتتفكك بسهولة حتى فى غياب مادة مضادة للفرقعة .

٤ – تتصف أرينات السلسلة البنزولية بأعداد أوكتانية عالية (≈ ١٠٠) ونوعية جيدة (أعلى من ٢٠٠) . ويعزى تقبلها الضعيف لرباعى اثيل الرصاص الى تشكل كمية قليلة من البيروكسيدات فى فترة الأكسدة ما قبل اللهب . ونشير الى أن حساسية هذه الهيدروكربونات عالية جدا .

٥ – تتصف الأفراد الدنيا فى سلسلة الألكانات الحلقية (حلقى البنتان وحلقى الهكسان) بمقاومة للفرقعة لا بأس بها وبتقبل كبير لرباعى اثيل الرصاص . وتكون الأعداد الأوكتانية منخفضة عند الألكانات الحلقية ذات السلاسل الجانبية . علما أن المقاومة للفرقعة تسوء كثيرا كلما ازداد طول السلسلة . والملاحظ أن تفرع السلاسل الجانبية وازدياد عددها يساعدان على رفع قيمة العدد الأوكتانى .

ونشير أخيرا الى أن المقاومة للفرقعة عند أنواع البنزين التجارية تتعلق بتركيب هذه الأنواع ، كما أن العدد الأوكتانى والنوعية والحساسية والتقبل

لرباعى اثيل الرصاص تتعين جميعها بالبناء الكيميائى للمكونات .

التركيب الجزئى . تتعلق ظروف تشغيل المحرك وفترة تسخينه ومقاومته للتلف وكمال احتراق الوقود بالتركيب الجزئى للوقود المستعمل فى المحركات ذات المكربن . والدلائل الأساسية على التركيب الجزئى هى درجة تقطير البنزين ذى التركيز ١٠٪ و ٥٠٪ و ٩٠٪ وكذلك نهاية غليان البنزين .

وتعبر درجة تقطير البنزين ذى التركيز ١٠٪ عن الخواص التشغيلية للوقود ، بينما تؤثر درجة تقطير البنزين ذى التركيز ٥٠٪ على سرعة تسخين المحرك ونوعية تشكل مزيج الوقود مع الهواء فى المحرك الساخن وسرعة انتقال المحرك من نظام عمل الى آخر وانتظام توزع الوقود فى اسطوانات المحرك . أما كمال احتراق الوقود ، فيتعين بدرجة تقطير البنزين ذى التركيز ٩٠٪ وبنهاية غليانه .

تختلف ظروف تشغيل محركات السيارات فى فصلى الخريف والشتاء عما هى عليه فى فصل الصيف . ولهذا فقد وضعت مواصفات فصلية للتركيب الجزئى . واعتمد أن تكون أنواع البنزين المخصصة للاستعمال فى فصل الصيف ذات ضغط أبخرة أكثر انخفاضا . ولكى يعمل البنزين التجارى حسب الأصول يجب أن تدخل فى تركيبه مكونات خفيفة (كالجزء المقطر مباشرة وبدء غليانه فى الدرجة ٦٢° م والايسوبنتان والألكيلات) بنسبة تصل الى ٣٠٪ . أما الضغط اللازم للابخرة المشبعة ، فيتأمن عن طريق اضافة البوتان . هذا وتحوى عادة أنواع البنزين المستعملة فى فصل الصيف ٢ — ٣٪ بوتان بينما تصل نسبته الى ٥ — ٨٪ من أنواع البنزين الشتوية .

الثبات الكيميائى . يحتمل أن يطرأ تغير على التركيب الكيميائى لوقود السيارات أثناء حفظه أو نقله أو استعماله . وينجم هذا التغير بالدرجة الأولى عن تفاعلات الأكسدة والبلمرة .

ويعبر عن الثبات الكيميائى الأنواع بنزين السيارات بمدة فترة الحث المعينة فى شروط قياسية وبنسبة الراتينجات فيها . أما تعيين الثبات الكيميائى لبنزين الطائرات ، فيعتمد على نسبة الراتينجات وفترة الثبات .

وتتصف أنواع البنزين المقطرة مباشرة وبنزين الاصلاح الحفزى

والألكيلات الخالية من الألكنات بثبات كيميائى عال . وعلى العكس من ذلك ، فان الألكنات توجد بكميات لا بأس بها فى بنزين التكويك وبنزين التكسير الحرارى وبنزين التكسير الحفزى الأحادى المرحلة . فعند حفظ ونقل البنزين تتأكسد هذه المكونات بسهولة معطية الراتينجات . فلرفع الثبات الكيميائى عند هذه الأنواع من البنزين الحاوية على مكونات من منشأ ثانوى ، تضاف اليها مواد مضادة للأكسدة مثل بارا — هيدروكسى ثنائى فنيل الأمين وثنائى بوتيل - بارا - الكريزول وغيرها .

نسبة الكبريت . تسبب المركبات الكبريتية الفعالة (مثل كبريتيد الهيدروجين والمركبتانات الدنيا) تآكلا شديدا فى وحدة الاحتراق فى المحرك وفى خزانات حفظ ونقل البنزين . ولهذا ينبغى أن ينقى البنزين ويحرر نهائيا من هذه المواد . وللتأكد من كمال تنقية البنزين تجرى عملية تحليل له على صفيحة نحاسية . أما المركبات الكبريتية غير الفعالة (مثل الثيوفنات ورباعى هيدرو الثيوفنات والكبريتيدات والكبريتيدات الثنائية والمركبتانات العليا) ، فلا تسبب التآكل . ولكن تتكون أثناء احتراقها أكاسيد الكبريت (SO_2 و SO_3) التى تسبب تلفا سريعا لقطع المحرك وتخفض قوته . هذا ويستعان بمختلف طرائق التنقية (راجع البابين الرابع عشر والخامس عشر) بغية خفض نسبة الكبريت فى وقود المحركات ذات المكربن .

١٦ — ٣ . وقود المحركات النفاثة

تزود معظم وسائل الطيران فى الوقت الحالى بمحركات توربينية غازية (توربينية مروحية وتوربينية نفاثة) . ففى هذه المحركات يتم احتراق الوقود فى غرف احتراق يرد اليها الهواء المضغوط بضاغط توربينى ويحقن فيها الوقود السائل . ويتحقق اشتعال الوقود بشرارة كهربائية . ونشير هنا الى أن وصول الهواء والوقود واحتراق الوقود وتشكل تيار ساخن من الغازات تحدث جميعها فى المحركات التوربينية الغازية فى دفق موحد باستمرار وفى آن واحد . ويختلف استخدام الغازات المتشكلة فى المحركات التوربينية المروحية والمحركات التوربينية النفاثة : ففى المحركات التوربينية المروحية تتمدد

الغازات فى التوربينة التى تدير كلا من الضاغط المخصص لضغط الهواء والمروحة الهوائية التى تؤمن السحب (أو الشفط) الأساسى للغازات . ويتم التمدد النهائى للغازات فى الفوهة النفاثة علما أن تيارات الغازات الخارجة من الفوهة تؤمن سحبا اضافيا (٨ — ١٢٪ من السحب الكلى) . وفى المحركات التوربينية النفاثة تتمدد غازات الاحتراق أولا فى التوربينة التى تدير الضاغط ومن ثم فى الفوهة النفاثة . وتتم عملية السحب أو الشفط نتيجة خروج الغازات من الفوهة . وفى المحركات التوربينية النفاثة الحديثة تتوجه الغازات بعد التوربينة الى غرفة احتراق لاحق يحترق فيها اضافيا قسم من الوقود . وتصل الغازات قادمة من هذه الغرفة الى الفوهة النفاثة بسرعة أكبر وبدرجة حرارة أعلى مما يساعد على زيادة قوة سحب الغازات .

وكيروسين الطائرات هو الوقود الذى يستعمل فى هذه المحركات . ونشير الى أن المواصفات الأساسية لجودته هى الكثافة وحرارة الاحتراق والتركيب الجزئى واللزوجة ودرجة بدء التبلور ونسبة الأرينات والكبريت والمركبات الكبريتية الفعالة والراتينجات والمركبات غير المشبعة فيه والثبات الحرارى .

تعبر كثافة الوقود النفاث وحرارة احتراقه عن امكاناته الطاقية . فكلما ازدادت كثافته أمكن شحن كمية أكبر منه فى خزان الطائرة وبالتالى تزداد مسافة الطيران دون التوقف للتزود بالوقود . وعندما يستعمل وقود ذو حرارة احتراق عالية ، فان كمية أكبر من الطاقة تنطلق من وحدة الكتلة أو الحجم وتزداد سرعة خروج الغازات من الفوهة وبالتالى تشتد عملية السحب أو الشفط .

وتتعلق حرارة احتراق الهيدروكربونات بنسبة الهيدروجين فى الجزىء ، وبالنسبة بين الكربون والهيدروجين . اذ ترتفع حرارة الاحتراق كلما ازداد عدد ذرات الهيدروجين فى الجزىء . هذا وتكون حرارة الاحتراق أكبر ما يمكن (بالحساب الى وحدة الكتلة) عند الألكانات وأصغر ما يمكن عند الارينات .

وتتوقف كل من فعالية وكمال احتراق وقود المحركات النفاثة على تركيبه الكيميائى . فعند احتراق الأرينات ، وبخاصة الهيدروكربونات الثنائية الحلقة (النفتالين ومشتقاته) ، يتكون السناج وهباب الفحم اللذان يتوضعان على جدران أنابيب التسخين فى غرف الاحتراق ورشاشات المرذاذ . ويحدث ذلك خللا

فى ايروديناميكية تيار الغازات فى غرفة الاحتراق ويغير شكل تدفق الوقود وشكل الشعلة أيضا . ويؤدى كل هذا فى نهاية الأمر الى اعوجاج جدران أنابيب التسخين من الداخل . وعلاوة على ذلك ، تظهر فى غازات الاحتراق ، عند استعمال وقود معطر ، حبيبات متوهجة من الكربون فيشتد عندئذ اشعاع اللهب مما يجعل جدران غرفة الاحتراق تسخن أكثر من اللازم . والملاحظ أن هباب الفحم يزداد عند ارتفاع درجة حرارة نهاية الغليان وكثافة الوقود وفى حال وجود نسبة مرتفعة من المركبات الكبريتية والراتينجات فى الوقود .

ولهذه الأسباب جميعها تتحدد نسبة الهيدروكربونات العطرية والراتينجات فى المواصفات القياسية الخاصة بالوقود النفاث . فنسبة الأرينات فى الوقود الخاص بالطائرات التى تقل سرعتها عن سرعة الصوت يجب ألا تزيد عن ٢٠ — ٢٢٪ و ١٠ — ١٦٪ فى وقود الطائرات التى تفوق سرعتها سرعة الصوت . ويعتبر ارتفاع اللهب غير المدخن وعدد القياس الضيائى دليلين على فعالية احتراق الوقود النفاث أيضا . فارتفاع اللهب غير المدخن يجب ألا يقل عن ٢٠ — ٢٥ ملم عند وقود الطائرات كما لا يجوز أن يقل عدد القياس الضيائى عن ٥٥ نقطة . وتتعين أعداد القياس الضيائى بطريقة المقارنة مع أنواع وقود أخرى قياسية . وقد أخذ النترالين والأوكتان كمادتين عياريتين هنا حيث اتفق على أن يكون عدد القياس الضيائى لهما مساويا الصفر والمئة على التوالى .

ويؤثر كل من التركيب الجزئى وضغط الأبخرة المشبعة للوقود النفاث الى حد كبير على شروط تشكل مزيج الوقود مع الهواء واحتراقه . اذ تتحسن قابلية الوقود على التبخر كلما ازداد ضغط الأبخرة .

ويؤثر انخفاض لزوجة الوقود تأثيرا ملائما على عملية رش الوقود نظرا لانخفاض حجم القطرات عندئذ . ولكن لا يجوز خفض اللزوجة كثيرا لأن ذلك يسئ الى عمل الأجهزة ويسبب تلف القطع التى تحتك مع بعضها . ويجب ألا تقل لزوجة الوقود النفاث فى الدرجة ٢٠ م عن ١,٠٥ — ١,٥ ملم ٢/ثانية . وتعتبر درجة بدء التبلور عنصرا هاما بين المواصفات الاستهلاكية لوقود المحركات النفاثة . فالمعروف أن الوقود فى خزانات الطائرات التى

تقل سرعتها عن سرعة الصوت ببرد بشدة أثناء الطيران . فالحيلولة دون تجمده ينبغى ألا تعلو درجة بدء التبلور على — ٦٠°م .

واذا كان الوقود يبرد بشدة فى خزانات الطائرات ، فانه ، على العكس من ذلك ، يسخن حتى الدرجة ١٥٠ — ٢٥٠° م فى دورة امداد الوقود ؛ وعند هذه الدرجات تبدأ الألكنات والراتينجات والمركبتانات بالتفكك مكونة رواسب لا تذوب فى الوقود وتسد الثقوب فى المرشحات والرشاشات وتلوث سطح التبريد . ولهذا يشترط أن يكون الوقود النفاث على درجة عالية من الثبات الحرارى . ويتحقق ذلك بتنقيته واضافة مواد خاصة اليه .

١٦ — ٤ . وقود الديزل

تعتبر محركات الديزل نوعا من أنواع المحركات ذات الاحتراق الداخلى . فاشتعال الوقود فيها يحدث أثناء حقنه فى هواء مسخن حتى درجة حرارة عالية نتيجة انضغاطه بالمكبس . وتتصف هذه المحركات بأنها اقتصادية جدا . فاستهلاك الوقود فيها أقل منه فى المحركات ذات المكربن كما أن معامل الفعل المفيد فيها أعلى منه فى المحركات المذكورة . وتركب محركات الديزل فى الجرارات والقاطرات والبواخر البحرية والنهرية والسيارات الشاحنة والباصات كما وتستخدم من أجل المحطات الكهربائية المتنقلة .

تستعمل أجزاء الكيروسين وزيت الغاز الناتجة من التقطير المباشر للبترول والتكسير الحفزى كوقود لمحركات الديزل . والمواصفات الاستهلاكية الأساسية لهذا الوقود هى : الالتهابية والتركيب الجزئى واللزوجة والقابلية على التكويك ودرجات الوميض والتعكر والتجمد ونسبة الراتينجات والمركبات المسببة للتآكل .

الالتهابية أو الاشتعالية (inflammability) يتم عمل محركات الديزل خلال أربعة أشواط . ففى نهاية الانضغاط تحقن دفعة الوقود خلال فترة معينة فى الهواء المضغوط والساخن . وبعد فترة قصيرة يلتهب الوقود ذاتيا ثم يحترق ؛

ويطلق على الفترة الواقعة بين بداية حقن الوقود والتهابه ذاتيا اسم فترة

التخلف عن الالتهاب الذاتى . وتختلف هذه الفترة من وقود الى آخر . فبعض الأنواع من الوقود تلتهب فورا بعد الحقن ، بينما يلتهب البعض الآخر بعد مرور فترة معينة . ففى الحالة الأولى يتم احتراق الوقود بسرعة ثابتة ويزداد بانتظام ضغط الغازات المتكونة فوق المكبس . أما فى الحالة الثانية ، فتصل الى الاسطوانة كمية كبيرة من الوقود حيث تلتهب مرة واحدة ويأخذ الاحتراق طابع الانفجار ويزداد ضغط الغازات فورا وعلى شكل قفزات . ويطلق على هذه الظاهرة التى تشبه فى مظاهرها الخارجية ظاهرة الفرقعة فى المحركات البنزينية اسم العمل القاسى ؛

وتتعين فترة التخلف عن الالتهاب الذاتى بطبيعة عمليات الأكسدة ما قبل اللهب . اذ تصغر هذه الفترة كلما ازداد تجمع نواتج الأكسدة (كالبيروكسيدات والألدهيدات والكيتونات) فى مزيج الوقود والهواء .

ولكى يشتعل وقود الديزل تلقائيا ودون الاستعانة بمصدر آخر يسبب الاشتعال لا بد من أن تكون درجة التهابه الذاتى أقل من الدرجة (٥٠٠ — ٥٥٠م) التى يبلغها بالتسخين الهواء المضغوط فى الاسطوانات . ونشير هنا الى أن أعلى درجة التهاب ذاتى هى عند الأرينات ذات السلاسل الجانبية القصيرة (≈ ٦٠٠°م) بينما تتمتع الألكانات بأقل درجة التهاب ذاتى .

وينتج مما سبق أن أفضل الخواص الالتهابية تكون عند أنواع وقود الديزل التى تحوى كثيرا من الألكانات وقليلا من الأرينات . وتكون فترة التخلف عن الالتهاب الذاتى وكذلك درجة الالتهاب الذاتى أقل من غيرها عند هذه الأنواع ؛

ويتم تقدير الخواص الالتهابية عند الأنواع المختلفة من وقود الديزل اما بالمقارنة مع خواص وقود قياسى أو حسب التركيب الكيميائى . والطريقة الأكثر انتشارا فى هذا المجال هى طريقة التقدير بواسطة الأعداد السيتانية . ويعرف العدد السيتانى بأنه النسبة المئوية (بالحجم) للسيتان (الهكساديكان) $C_{16}H_{34}$ فى مزيج له مع α — ميثيل النفثالين يكافئ من حيث الالتهاب الذاتى الوقود قيد الدراسة أثناء مقارنتهما فى شروط قياسية . ولقد اتفق على اعتبار العدد السيتانى للهكساديكان مساويا المئة ومساويا الصفر عند α — ميثيل النفثالين .

ونورد أدناه قيم الأعداد السيتانية للهيدروكربونات الداخلة فى تركيب وقود الديزل بمختلف أنواعه :

الألكانات

C_{12}

الدوديكان	٧٢
٣ - اثيل الديكان	٤٦,٥
٤ ، ٥ - ثنائى اثيل الأوكتان	٢٠,٢

C_{13}

٢ ، ٥ - ثنائى ميثيل الأونديكان	٥٨
٤ - بروبيل الديكان	٣٩,٥

C_{16}

الهكساديكان (السيتان)	١٠٠
٧ ، ٨ - ثنائى ميثيل التراديكان	٤٠,٥

C_{15}

٧ ، ٨ - ثنائى اثيل التراديكان	٦٧,٥
٩ - ميثيل الهبتاديكان	٦٦
٥ ، ٦ - ثنائى بيوتيل الديكان	٢٩,٨

C_{20}

٩ ، ١٠ - ثنائى ميثيل الأوكتاديكان	٥٩,٥

C_{21}

٨ - هكسيل البنتاديكان	٨٣,٠

C_{24}

٩ - هبتيل الهبتاديكان	٨٧,٥
٩ ، ١٠ - ثنائى بروبيل الأوكتاديكان	٤٧,٣

الألكنات

C_{14}

التترادتسين	٧٩

C_{16}

٥ - بيوتيل - ٤ - الدودتسين	٤٥,٦
٨ - بروبيل البنتادتسين	٢٨

C_{21}

٨ - هكسيل البنتادتسين	٤٧,٣

الألكانات الحلقية

ميثيل دودتسيل حلقى الهكسان	٧٠
حلقى هكسيل ثنائى ميثيل دودتسيل الميثان	٥٧

ألكانات ثنائية الحلقة

الديكالين	٤٨,٢
بيوتيل الديكالين	٣١,٦
أوكتيل الديكالين	٣٠,٧

قرائن التترالين

ثنائى أوكتيل التترالين	٢٥,٤
ثالثى – بيوتيل التترالين	١٦,٦
بروبيل التترالين	٧,٩

قرائن البنزول

دودتسيل البنزول	٥٨
بروبيل أوكتيل فنيل الميثان	٤٢
فنيل ثنائى هكسيل الميثان	٤٠,٣
هبتيل البنزول	٣٥
أوكتيل البنزول	٣١,٦
هكسيل البنزول	٢٦,٣
نونيل البنزول	٤,٤

قرائن النفثالين

أوكتيل النفثالين	١٧,٥
ثنائى ميثيل أوكتيل نفتيل الميثان	١٧,٥
ميثيل ثنائى بوتيل نفتيل الميثان	١٢,٣
بوتيل النفثالين	٦,٢
β -ثالثى - بوتيل النفثالين	٣,٥
α - ميثيل النفثالين	صفر

يتبين من المعطيات الواردة أعلاه أن أعلى الأعداد السيتانية هى عند الألكانات العادية . وتكون الأعداد السيتانية أقل عند الألكانات المتفرعة ، علما أنها تقل كلما ازداد عدد السلاسل الجانبية . ويقل العدد السيتانى فى حال وجود رابطة ثنائية فى الجزىء أيضا . وأسوا خواص التهابية نجدها عند الهيدروكربونات الثنائية الحلقة ، أى قرائن النفثالين وتكون الأعداد السيتانية عند قرائن البنزول أعلى نوعا ما منها عند قرائن النفثالين . هذا وتحتل الألكانات الحلقية والألكانات الثنائية الحلقة من حيث الخواص الالتهابية مكانا وسطا بين الألكانات والأرينات .

ويتأمن تشغيل محركات الديزل وعملها بشكل جيد عندما تستخدم وقودا لا يقل عدده السيتانى عن ٤٥ . ولرفع العدد السيتانى عند أنواع وقود الديزل تضاف اليها مواد مختلفة تعجل الأكسدة ما قبل اللهب وتقصر فترة التخلف عن الالتهاب الذاتى . وتقترح لهذا الغرض مختلف البيروكسيدات ومشتقات النيترو ، وأكثرها انتشارا الايسوبروبيل نترات والأميل نترات . وباضافة هذه المواد يزداد العدد السيتانى بمقدار ١٥ — ٢٠ وحدة .

وتتوفر أفضل الخواص الالتهابية عند أنواع الوقود الحاوية على نسبة عالية من الألكانات . ويعبر عن بارافينية الوقود بمعاملين هما نقطة الأنيلين والكثافة . فبمعرفة قيمتى نقطة الأنيلين والكثافة يمكن ، بواسطة معادلة تجريبية ، تعيين ما يسمى بدليل الديزل (د . د) . وتزداد قيمة هذا الدليل كلما ارتفعت نقطة الانيلين وانخفضت الكثافة . وفيما يلى المعادلة التجريبية لتعيين دليل الديزل :

$$(\text{د. د}) = 2{,}367\,(t + 17{,}8)\left[\frac{1{,}076}{\rho_4^{20} + 0{,}004} - 1\right] \quad \text{أو} \quad \text{(D.I)}$$

حيث t نقطة الأنيلين مقدرة بالدرجات المئوية و ρ_4^{20} الكثافة .

التركيب الجزئى . يؤثر التركيب الجزئى لوقود الديزل على درجة اكتمال الاحتراق وشروط الرش وتدخين العادم ونسبة تشكل السناج . والملاحظ أن ضغط الاحتراق يزداد ويقسو عمل المحرك فى حال وجود نسبة عالية من الأجزاء الخفيفة فى الوقود . وفى الوقت نفسه ، فان تثقيل الوقود (أى احتوائه

على أجزاء ثقيلة) يسئ الى شروط الرش ويخفض سرعة تشكل مزيج الاحتراق ، كما يؤدى الى ارتفاع نسبة التدخين وانخفاض اقتصادية المحرك . ويتحدد التركيب الجزئى الأمثل بخصائص تصميم محركات الديزل وشروط عملها . وهكذا اتفق على اعتبار الدرجات التالية لتقطير ٥٠٪ من الوقود أرقاما قياسية لوقود الديزل المخصص لمحركات الجرارات والقاطرات والبواخر : درجات لا تزيد عن ٢٨٠°م بالنسبة للوقود الصيفى ودرجات لا تزيد عن ٢٥٠°م بالنسبة للوقود الشتوى ودرجات لا تزيد عن ٢٤٠°م بالنسبة للوقود المستعمل فى المناطق القطبية .

اللزوجة ونقطتى التجمد والتعكر . تعين هذه الخواص شروط دفع الوقود الى اسطوانات المحرك . وبالاضافة الى ذلك ، تحدد اللزوجة شروط الرش أيضا . ويتصف وقود الديزل الضعيف اللزوجة والمنخفض التجمد بسيوبة (fluidity) جيدة فى الأنابيب والمرشحات والمضخات والرشاشات حتى فى درجات الحرارة السالبة . وهذا الوقود أكثر تجانسا ويعطى رذاذا دقيقا مما يحسن شروط التبخر والاحتراق ويساعد على تشكل المزيج بسرعة . ولكنه يخشى عند استعمال وقود ضعيف اللزوجة جدا من أن يتخرب المحرك بسرعة . وعليه يجب أن تتراوح لزوجة وقود الديزل فى الدرجة ٢٠ م من ١,٨ الى ٦ ملم٢/ثانية . ولكن تستعمل أنواع منه أكثر لزوجة فى محركات الديزل الثابتة والتى يكون عدد الدورات فيها قليلا حيث يمكن تسخين الوقود قبل دفعه الى عملية الاحتراق .

وثمة دليلان هامان بالنسبة الى المحركات التى تعمل خارج الأبنية وفى الهواء الطلق وهما نقطة التجمد وتعبر عن فقدان الحركية كليا عند الوقود ونقطة التعكر وعندها تظهر أولى بلورات البارافين فى الوقود . ويخشى عند استخدام وقود ذى نقطة تعكر عالية من أن تسد بلورات البارافين ثقوب المرشحات التى يمرر خلالها الوقود لتنقيته من الشوائب الميكانيكية . هذا ويجب ألا تزيد درجة تجمد أنواع وقود الديزل لمحركات الجرارات عن — ١٠°م عند الوقود المخصص للاستعمال فى فصل الصيف و — ٣٥°م للوقود المخصص

للعمل فى فصل الشتاء و ــ ٥٥°م للوقود المخصص للاستعمال فى المناطق القطبية .

القابلية على الترشيح . انتشر فى السنوات الأخيرة استخدام مرشحات ورقية للتنقية الدقيقة فى محركات الديزل . ولهذا السبب وضعت شروط أقسى أمام نقاوة وقود الديزل وأدخل مفهوم معامل القابلية على الترشيح . ويتعين هذا المعامل فى جهاز خاص ، وذلك بقياس تغير قدرة المرشح على امرار حجوم معينة من الوقود . وهو يساوى النسبة بين مدة ترشيح مليلترين من الوقود ومدة ترشيح المليلترين السابقين لهما . وتوضع حاليا أمام الصناعة البتروكيميائية مهمة التحول الى انتاج أنواع من وقود الديزل لا يقل معامل القابلية على الترشيح فيها عن ٢ .

نسبة المركبات الكبريتية . عند احتراق وقود الديزل الحاوى على مركبات كبريتية تتكون أكسيد الكبريت (SO_2 و SO_3) التى تسبب فى وجود الرطوبة تآكلا شديدا لحلقات المكابس وبطانة الاسطوانات . وبالاضافة الى ذلك ، يساعد ثانى أكسيد الكبريت على حدوث بلمرة المكونات غير الثابتة فى زيت التشحيم مما يؤدى الى تشكل توضعات وترسبات صلبة على القطع الساخنة من المحرك ويسبب لصب (seizing) حلقات المكابس . هذا وقد كان من نتيجة تطبيق عملية التنقية الهيدرولية على مختلف أنواع وقود الديزل أن انخفضت نسبة الكبريت فيها حتى ٠,٢ ــ ٠,٥ ٪ .

١٦ ــ ٥ . وقود المراجل

تستخدم أنواع المازوت المؤلفة من بقايا التقطير المباشر للبترول وبقايا التكسير والمنتجات الثانوية لصناعة الزيوت (كالمستخلصات والأسفلت والقطران) كوقود فى وحدات المراجل الثابتة والمراجل المستخدمة فى البواخر والأفران ، فى صناعة التعدين وصناعة الزجاج والاسمنت والصناعة الكيميائية . واذا كان من الضرورى خفض لزوجة وقود المراجل فانه تضاف الى المتبقيات حتى ٢٠ ــ ٢٥ ٪ من الأجزاء الديزلية .

ولاعطاء فكرة عامة عن الخواص الاستهلاكية لوقود المراجل تعتمد الدلائل

التالية : الكثافة واللزوجة ودرجة الوميض والمحتوى الرمادى ونسبة الكبريت . فاللزوجة تعبر عن شروط رش الوقود وكمال احتراقه . واعتمادا على المعطيات الخاصة بلزوجة المازوت تتخذ التدابير اللازمة لتأمين تدفق الوقود وايصاله الى مكان الاحتراق . هذا ويجب ألا تزيد لزوجة وقود المراجل (فى الدرجة ٨٠° م) عن ٦ ــ ١٦° BY (BY وحدة قياس اللزوجة الشرطية فى الاتحاد السوفييتى) وعن ٥ ــ ١٢° BY (فى الدرجة ٣٠° م) عند مازوت البواخر .

ويتعلق المحتوى الرمادى للوقود بالشروط التكنولوجية لانتاجه ، أى بنسبة نزع الملح من البترول أثناء تحضيره فى الحقول والمصانع وبدرجة تنقية البقايا من الغبار الحفازى والمواد الأخرى . ويحوى رماد وقود المراجل السائل أملاح الفاناديوم والنيكل وغيرها من الفلزات الثقيلة الأخرى وهو يتراكم على سطوح المراجل والمقتصدات (economizers) والأجهزة الأخرى فيقصر فترة عملها من تصليح الى آخر .

هذا ويجب ألا يتجاوز المحتوى الرمادى لأنواع المازوت المختلفة ٠,٠٥ ــ ٠,١٤ ٪ .

١٦ ــ ٦ . الزيوت البترولية

ان الهدف الأساسى من استعمال الزيوت البترولية هو خفض الاحتكاك بين السطوح الصلبة للاجزاء المتحركة فى مختلف الآليات والمحركات والماكينات ، وبالتالى الحيلولة دون تلف هذه الأجزاء . وعند التزييت يتحول الاحتكاك الجاف بين السطوح المعدنية الى احتكاك بين طبقات السائل اللزج . والمعلوم أن قوة التماسك بين جزيئات الزيت ومادة السطح المزيّت أكبر من قوة التماسك المتبادل بين جزيئات الزيت نفسه . ولهذا تتكون على سطح الفلز طبقة متينة من مادة التزييت ، تمنع حدوث الاحتكاك الجاف . وبما أن معامل الاحتكاك بين طبقات مادة التزييت أصغر بعشرات المرات من معامل الاحتكاك الجاف ، لذا تقل كثيرا الطاقة اللازمة للتغلب على قوى الاحتكاك أثناء استعمال مادة التزييت .

ان المواصفات الاستهلاكية الأساسية لمواد التزييت البترولية هى اللزوجة

والعلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة والحركية عند درجات الحرارة المنخفضة والمقاومة للأكسدة .

اللزوجة . تختلف الشروط والمواصفات المطلوبة من اللزوجة من مادة تزييت الى أخرى . فهى تتعلق بطبيعة وسرعة حركة السطوح المحتكة ، وبمقدار الأحمال النوعية المطبقة عليها . فمثلا تبلغ لزوجة زيوت السيارات ٥ — ١٠ ملم٢/ثانية بينما يحتاج تزييت محامل الآلات فى صناعة المطاط الى زيت لزوجته ١٧٥ — ٢٢٠ ملم٢/ثانية (القيمتان مقدرتان فى الدرجة ١٠٠°م) .

تزداد لزوجة الأجزاء الزيتية المحضرة من نوع واحد من البترول كلما ارتفعت درجتى بدء ونهاية غليان هذه الأجزاء . وقد تختلف اللزوجة عند الأجزاء ذات الحدود المتساوية للتقطير والمحضرة من أنواع مختلفة من البترول أو حتى من نوع واحد ولكن تنقيتها تمت بطرائق مختلفة . وتتعلق اللزوجة بالتركيب الهيدروكربونى للأجزاء الزيتية . وهذا ، بدوره ، يتعين بالتركيب الكيميائى للبترول وطريقة فصل المكونات غير المرغوب فيها (أى النفايات) .

والألكانات أقل المواد لزوجة هنا . اذ تبلغ لزوجة الألكانات C_{20} — C_{28} فى الدرجة ٥٠°م ٧ — ٩ ملم٢/ثانية . ويؤدى فصل الألكانات من الأجزاء الزيتية الى زيادة لزوجة الزيوت . ولا تختلف الألكانات المتفرعة فى لزوجتها عن الألكانات العادية الا قليلا .

ولزوجة الألكانات الحلقية والأرينات أعلى من لزوجة الألكانات . كما أن لزوجة أرينات الزيت أعلى من لزوجة الألكانات الحلقية . هذا وتنخفض لزوجة الزيوت بعد فصل الأرينات من الأجزاء الزيتية .

علاقة اللزوجة بدرجة الحرارة . تلعب هذه العلاقة دورا هاما عند الزيوت التى تستعمل فى مجال واسع من درجات الحرارة ، وبخاصة زيوت المحركات . فالمفروض ألا تزداد اللزوجة بحدة عند انخفاض درجة الحرارة. وهذا يعنى أن منحنى علاقة اللزوجة بدرجة الحرارة يجب أن يكون معتدلا فى انحنائه ما أمكن .

وللتعبير عن العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة يستعان بدليلين هما معامل اللزوجة ودليل اللزوجة . ويعرف معامل اللزوجة بأنه النسبة بين قيمتى

اللزوجة الكينماتية للزيت فى الدرجتين ٥٠ و ١٠٠° م أو فى أية درجتين أخريين توافقان القيمتين الحديتين لمجال درجات حرارة عمل الزيت قيد الدراسة . هذا ولا يعكس معامل اللزوجة كليا سير منحنى تغير لزوجة الزيوت تبعا لدرجة الحرارة . ولهذا فلم يحظ بانتشار واسع .

ولكن الطريقة المتعارف عليها فى هذا المجال هى الاستعانة بدليل اللزوجة الذى اقترحه دين وديفيس . وهو يتعين بمقارنة لزوجة الزيت المدروس مع لزوجة زيوت قياسية حسب العلاقة التالية :

$$VI = \frac{L-U}{L-H} 100$$

حيث L لزوجة زيت ردىء من بترول أسفلتى راتينجى اتفق على اعتبار دليل لزوجة الزيوت المحضرة منه مساويا الصفر ؛ و H لزوجة زيت عالى الجودة من بترول بارافينى اتفق على اعتبار دليل لزوجة الزيوت المحضرة منه مساويا ١٠٠ ، و U لزوجة الزيت المراد دراسته .

وتتعين اللزوجة بناء على دليل اللزوجة فى الدرجة ٣٨°م (١٠٠ درجة فهرنهايت) وفى ثوانى سيبولت . والطريقة الأكثر استعمالا هى تعيين دليل اللزوجة من جداول قياسية خاصة تبعا لقيمة اللزوجة فى الدرجتين ٥٠ و ١٠٠° م . ويكون منحنى علاقة اللزوجة بدرجة الحرارة أكثر اعتدالا عند الألكانات العادية ، كما أن دليل اللزوجة عندها يزيد عن ٢٠٠ . وهو أقل من ذلك عند الألكانات ذات السلاسل المتفرعة وينخفض كلما ازدادت درجة التفرع . هذا وتتصف الأرينات الحلقية والألكانات الحلقية بالخصائص التالية :

١) تتحسن علاقة اللزوجة بدرجة الحرارة كلما ازدادت النسبة بين ذرات الكربون فى السلاسل الألكيلية الجانبية وعدد ذرات الكربون فى القسم الحلقى من الجزيئات .

٢) ينخفض دليل اللزوجة عند ازدياد عدد الحلقات فى جزىء الهيدروكربون .

٣) يزداد دليل اللزوجة عند مشتقات البنزول الألكيلية وحلقى الهكسان والنفتالين والديكالين متناسبا مع عدد ذرات الكربون فى الجزىء .

٤) ان الألكانات الحلقية أفضل من الأرينات من حيث العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة .

وللحصول على زيوت جيدة فى هذا المجال ، ينبغى أن تفصل من الأجزاء الزيتية أكبر كمية ممكنة من المواد الراتينجية والأسفلتينية وأن تستخلص منها (جزئيا وليس كليا) الأرينات المتعددة الحلقات والحاوية على سلاسل جانبية قصيرة . ويجب أن تبقى فى الزيت المشتقات الألكيلية للألكانات الحلقية والأرينات وكذلك الأرينات مع الألكانات الحلقية الحاوية على عدد كبير من ذرات الكربون فى السلسلة الجانبية .

الحركية عند درجات الحرارة المنخفضة . تفقد الزيوت حركيتها عند درجات الحرارة المنخفضة لسببين أولهما الارتفاع الحاد للزوجة الزيت وثانيهما ظهور بنى مؤلفة من بلورات الهيدروكربونات الصلبة فى الزيت . ففى الحالة الأولى يحافظ السائل على جميع خواص السائل النيوتونى بالرغم من أنه يصبح ساكنا عمليا . وفى الحالة الثانية يكتسب الزيت خواص الجمل المشتتة (غير النيوتونية) : اذ تبدأ لزوجته بالاعتماد على سرعة الانزياح وزمن تطبيق الثقل .

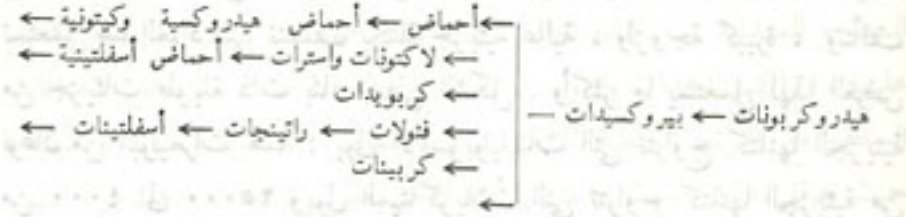
ودرجة التجمد هى الدليل الضابط لحركية الزيوت فى درجات الحرارة المنخفضة . فهى يجب أن تتراوح من — ٣٠ الى — ٦٠°م عند زيوت الأجهزة والطائرات والمحولات . وتحضر الزيوت المنخفضة التجمد بفصل الألكانات الصلبة والأرينات المتعددة الحلقات والأرينات ذات السلاسل القصيرة من الأجزاء .

القدرة على التزييت . لا يتسنى غالبا تكوين طبقة تزييت ثابتة وذات ثخن معين عندما تستعمل زيوت التشحيم تحت أثقال كبيرة وعند سرعات صغيرة . وهنا تكون المهمة الأساسية هى خلق طبقة تزييت رقيقة جدا (٠,١ — ١ ميكرون) ومتينة على سطح المعدن . ويسمى هذا النوع من مواد التزييت بمواد التزييت الفاصلة كما يخصص تعبير القدرة على التزييت للزيوت القادرة على تكوين مثل هذه الطبقة .

الثبات الكيميائى بالنسبة الى أكسيجين الهواء . تعتبر مقاومة الزيت

للاكسدة بأكسيجين الهواء من أهم المواصفات الخاصة بالزيوت التى تضخ مرات عديدة خلال مناطق الاحتكاك فى التوربينات والضواغط والمحركات وغيرها . وأكسدة مكونات الزيت عملية معقدة يتوقف نموها على التركيب الكيميائى ، وبخاصة الهيدروكربونى ، للزيوت ، وعلى الظروف التى تستخدم فيها أيضا .

وقد ثبت أن النواتج الأولية لاكسدة الهيدروكربونات هى الهيدروبيروكسيدات التى تتفكك فيما بعد وتتحول الى مركبات أكسيجينية أخرى . ويحتمل هنا ظهور اتجاهين أساسيين لاكسدة الهيدروكربونات الموجودة فى زيوت التشحيم :



ان تراكم المركبات الأكسيجينية فى الزيت يؤثر تأثيرا ضارا على خواصه التشغيلية .

ولقد تعرضنا بالتفصيل فى الباب الثالث عشر الى قضايا أكسدة الهيدروكربونات ذات الجزيئات الكبيرة . وتبين لدينا عندئذ أن الألكانات الحلقية والأرينات والهيدروكربونات الهجينة ذات السلاسل الفرعية الطويلة هى أفضل الهيدروكربونات من حيث الثبات الكيميائى .

وتعبر المواصفات التالية عن مقاومة الزيوت لفعل الأكسيجين : ميل الزيوت بشكل عام الى الأكسدة ، والنشاط التآكلى للزيوت ، والميل نحو تشكيل الدهانات ، والميل نحو تشكيل راسب فى محركات الاحتراق الداخلى . ولقد اقترحت لتعيين هذه المواصفات جملة طرائق من التجارب المخبرية وغيرها .

تحسين جودة الزيوت بالاضافات . ان تنقية الزيوت المعدنية بمختلف الطرائق ، وحتى بأكثرها حداثة ، لا تعطى فى الكثير من الحالات النواتج

التى تلبى تماما جميع الشروط والمتطلبات التى يفرضها المستهلك . وتلبية ذلك لا تتم الا باضافة مواد مختلفة (اضافات) الى الزيت الأساسى (الجزء البترولى المنقى) . وتقسم هذه المواد حسب تأثيرها على زيوت التشحيم الى : ١) ملزجة ؛ ٢) مخفضة ؛ ٣) مقاومة للأكسدة ؛ ٤) مقاومة للتآكل ؛ ٥) مشتتة ومنظفة ؛ ٦) مقاومة للتلف والتشقق ؛ ٧) مقاومة للارغاء .

وتسمى الاضافات التى تحسن فى آن واحد عدة خواص لزيوت التشحيم بالاضافات المتعددة الوظائف .

ان ادخال اضافات ملزجة يرفع لزوجة الزيوت ويسمح بالحصول على زيوت يكون المنحنى الحرارى للزوجتها أكثر تدرجا . وكاضافات ملزجة تستعمل هنا المواد التى تتصف بكتلة جزيئية عالية ، ولزوجة كبيرة ، وتتألف من جزيئات طويلة ذات بناء خيطى الشكل . وأكثر ما يستعمل لهذا الغرض نوعان من البوليمرات هما : بولى الايسوبوتيلينات التى تتراوح كتلتها الجزيئية من ٤٠٠٠ الى ٢٥٠٠٠ وبولى الميتاكريلات التى تتراوح كتلتها الجزيئية من ٣٠٠٠ الى ١٧٠٠٠ .

والاضافات المخفضة تخفض كثيرا درجة تجمد الزيوت وتتوقف آلية عملها على طبيعة المادة المضافة حيث يحتمل هنا حدوث الفعلين التاليين : أ) فعل سطحى وهو عندما تتجمع بلورات البارافين حول جسيم المادة المضافة : ب) فعل حجمى وهو عندما تتحطم بنى بلورات البارافين وينخفض حجم الجسيمات المتبلورة .

وتحول الاضافات المقاومة للأكسدة دون سير تفاعلات الأكسدة . وتقسم مثبطات الأكسدة تبعا لظروف استخدامها الى مثبطات منخفضة الدرجة (أى درجة الحرارة) ، وتضاف الى زيوت التوربينات والمحولات والزيوت الصناعية ، ومثبطات عالية الدرجة تخصص لزيوت المحركات . ومن بين المثبطات المنخفضة الدرجة الفعالة نذكر الايونول (ثنائى بوتيل - بارا - الكريزول) وبارا - هيدروكسى ثنائى فنيل الأمين . وكمثبطات عالية الدرجة تستخدم أملاح الباريوم والزنك لاسترات الأحماض ثنائى ثيوالفوسفورية وملح الكالسيوم لحمض ثنائى ألكيل أريل ثنائى ثيوالفوسفوريك .

ولمنع تآكل السطوح المعدنية الذى تسببه نواتج الأكسدة تضاف الى الزيوت مواد قلوية منظفة تعدل نواتج الأكسدة أو تبطىء تشكل الأحماض والبيروكسيدات . وقد تبين أن أقوى الاضافات المقاومة للتآكل هى المركبات الفوسفورية والكبريتية المختلفة القادرة على تشكيل طبقات كتيمة ثابتة على سطح المعدن .

وتخصص الاضافات المنظفة والمشتتة لخفض كمية الدهانات والرواسب المتكونة فى المحركات . ونشير هنا الى أن الاضافات المنظفة تحوى مجموعات قطبية وسلاسل ألكيلية طويلة تتصف بالفتها الى الزيوت . وتستطيع هذه الاضافات ، بفضل القدرة التفاعلية للمجموعات القطبية فيها ، الامتزاز على السطوح المعدنية ، وبالتالى تحول دون التصاق المواد الراتينجية والهبابية الشكل عليها ، وتراكم الدهانات والرواسب أيضا . وبالاضافة لذلك ، تتفاعل الاضافات المنظفة مع النواتج الوسطية للأكسدة (الأحماض الكيتونية والهيدروكسيلية) حيث تعرقل بذلك حدوث تفاعل تكاثف لاحق يعطى راتينجات ودهان ورواسب .

والاضافات المنظفة هى عبارة عن أملاح للفلزات القلوية الترابية ومركبات ذات سلاسل أليفاتية طويلة تحوى مجموعات قطبية ذات طبيعة حمضية (هيدروكسيلية وكربوكسيلية وسلفونية وفوسفاتية وغيرها) .

تختلف آلية فعل الاضافات المشتتة نوعا ما عما هو عليه عند الاضافات المنظفة . فهى تذوب جيدا فى الزيوت وتتميز بقدرتها على تشتيت كميات كبيرة من الجسيمات الصلبة وابقائها فى حالة معلقة . وتتصف بهذه الخواص بشكل خاص المضافة السوكسينيميدية C — 5A وهى عبارة عن مشتق لحمض السكسنيك .

ولتحسين قدرة الزيوت على التشحيم تضاف اليها مواد مقاومة للتلف وأخرى مقاومة للتشقق . فالاضافات المقاومة للتلف تساعد على تكوين طبقة فاصلة متينة . وهى تحتوى على الفوسفور والكبريت والكلور التى تتفاعل جميعها كيميائيا مع الفلز وتشكل طبقات لاعضوية تشبه السبائك اليوتكتية . ولهذه السبائك درجة انصهار أقل منها عند الفلز نفسه وهى تسيل فى درجات الحرارة العالية على سطح الفلز وكأنها تصقله .

والاضافات المقاومة للارغاء تمنع تشكل الرغوة عند الزيوت نتيجة خلطها الشديد مع الهواء .

وتتميز الاضافات المتعددة الوظائف فى أنها تحل لوحدها محل عدد كبير من الاضافات ذات الوظائف الخاصة . وهى اما مزيج من اضافات مختلفة أو مجرد مركبات عضوية معقدة تحوى مجموعات وظيفية قطبية متنوعة ، كما يوجد فيها الكبريت والفوسفور وبعض الفلزات أيضا .

المحتويات

مقدمة ٥

الباب الأول

معلومات عامة حول صناعة البترول والغاز الطبيعى

١ – ١ . حقول البترول والغاز الطبيعى الرئيسية ٨
١ – ٢ . استخراج البترول والغاز الطبيعى ١٢
اعداد البترول للمعالجة ١٢
١ – ٣ . مراحل تطور صناعة البترول ٢١

الباب الثانى

تصنيف أنواع البترول

٢ – ١ . التصنيفات العلمية ٢٩
٢ – ٢ . التصنيف التكنولوجى ٣٢

الباب الثالث

منشأ البترول

٣ – ١ . فرضيات المنشأ اللاعضوى للبترول ٣٥
٣ – ٢ . نظرية المنشأ العضوى للبترول ٣٧
المادة العضوية الأولية فى البترول ٣٩
تحولات البقايا العضوية ٤٢
النزوح (الهجرة) الأولى للبترول ٤٥
٣ – ٣ . تشكل هيدروكربونات البترول ٤٦
الألكانات ٤٧

الألكانات الحلقية ٥٤
الأرينات ٥٧

الباب الرابع

الخواص الكيميائية الفيزيائية للبترول

٤ – ١ . الخواص الفيزيائية للبترول ومنتجاته ٦٠
الكثافة ٦٠
الكتلة الجزيئية ٦٣
اللزوجة ٦٤
درجات التجمد والتعكر والتبلور ٦٨
درجات الوميض والاشتعال والاشتعال الذاتي ٧٠
الخواص الضوئية ٧٢
٤ – ٢ . التركيب العنصرى والجماعى لأنواع البترول والمنتجات البترولية . . . ٧٦
التركيب العنصرى لأنواع البترول ٧٦
طرائق تعيين التركيب الجماعى للمنتجات البترولية ٧٩
التركيب الجماعى لأنواع البنزين ٨٠
التركيب الجماعى البنيوى للأجزاء الكيروسينية والزيوت . . . ٨٢

الباب الخامس

طرائق فصل المكونات ودراسة تركيب البترول والغاز

٥ – ١ . التقطير ٨٥
٥ – ٢ . تكرير التقطير الازيوتروبى والاستخلاصى ، الاستخلاص ، الامتصاص ٨٧
٥ – ٣ . الامتزاز ٩٤
٥ – ٤ . التبلور ٩٩
٥ – ٥ . الطرائق الانتشارية فى تجزئة الهيدروكربونات ١٠٣
٥ – ٦ . الطرائق الكيميائية فى تجزئة الهيدروكربونات ١٠٦
٥ – ٧ . الطرائق الكروماتوغرافية فى تجزئة وتحليل أنواع البترول والمنتجات البترولية ١٠٨
٥ – ٨ . طريقة تحليل البترول باستخدام طيف الكتلة ١٢٣
٥ – ٩ . طريقة قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء . . . ١٢٨
٥ – ١٠ . الطنين المغنطيسى النووى ١٣٠

الباب السادس

ألكانات البترول

٦ – ١ . النسبة العامة للألكانات فى أنواع البترول والغازات المرافقة . . . ١٣٢
٦ – ٢ . الألكانات الغازية ١٣٤
الغازات الهيدروكربونية ١٣٤
تركيب الغازات المرافقة وغازات مكامن التكاثف الغازى ١٣٦
٦ – ٣ . الألكانات السائلة ١٣٧
هيدروكربونات الأجزاء الخفيفة من البترول ١٣٧
هيدروكربونات الأجزاء الوسطى للبترول ١٤٠
الهيدروكربونات المشابهة للايسوبرن فى البترول ١٤١
٦ – ٤ . الألكانات الصلبة ١٤٦
٦ – ٥ . خواص الألكانات ١٥٠
المعقدات مع الكاربامايد والثيوكاربامايد ١٥٣
المركبات الضمنية للغازات الهيدروكربونية مع الماء ١٥٧
التفاعلات الأساسية للألكانات ١٥٩

الباب السابع

الألكانات الحلقية فى البترول

٧ – ١ . معلومات عامة ١٦٥
٧ – ٢ . الألكانات الأحادية الحلقة ١٦٦
الألكانات الحلقية من فصيلة السيكلوبنتان ١٦٧
الألكانات الحلقية من فصيلة السيكلوهكسان ١٧٠
٧ – ٣ . الألكانات المتعددة الحلقات ١٧٦
٧ – ٤ . خواص الألكانات الحلقية ١٨٦
الكيمياء الفراغية ١٨٧
٧ – ٥ . التفاعلات الأساسية للألكانات الحلقية ٢٠٣
٧ – ٦ . طرائق تحضير الألكانات الحلقية ٢٠٨

الباب الثامن

الأرينات والمركبات الهجينة فى البترول

٨ – ١ . معلومات عامة ٢١٠
٨ – ٢ . الأرينات الألكانية الحلقية الهجينة ٢١٢

٨ – ٣ . خواص الأرينات ٢١٢
٨ – ٤ . استخدام الأرينات فى الاصطناع (التخليق) البتروكيميائى . . . ٢٢١

الباب التاسع

الهيدروكربونات غير المشبعة المتكونة أثناء معالجة البترول

٩ – ١ . معلومات عامة ٢٤٠
٩ – ٢ . خواص الهيدروكربونات غير المشبعة ٢٤١
فصل الألكنات ٢٤٣
الخواص الكيميائية للألكنات ٢٤٦
الخواص الكيميائية للألكاديينات ٢٥٠
فصل الألكاديينات وتصنيفها ٢٥١
خواص الأسيتيلين ٢٥٥
٩ – ٣ . استخدام الألكنات والألكاديينات فى الاصطناع البتروكيميائى . . ٢٥٨

الباب العاشر

المركبات غير المتجانسة والمكونات المعدنية فى البترول

المركبات غير المتجانسة فى البترول ٢٦٥
١٠ – ١ . معلومات عامة ٢٦٥
١٠ – ٢ . المركبات الحاوية على الأكسيجين ٢٦٦
١٠ – ٣ . المركبات الحاوية على الكبريت ٢٧١
١٠ – ٤ . المركبات الحاوية على النتروجين ٢٨٥
١٠ – ٥ . المواد الراتينجية الاسفلتينية ٢٨٩
مكونات البترول المعدنية ٣١١

الباب الحادى عشر

التحولات الحرارية لهيدروكربونات التبرول

١١ – ١ . مبادئ نظرية التفاعلات الحرارية لهيدروكربونات فى الطور الغازى . ٣١٨
ثرموديناميكا العملية ٣١٨
حركية العملية وآليتها ٣٢٠
١١ – ٢ . التحولات الحرارية لهيدروكربونات فى الطور الغازى . . . ٣٢٤
تحولات الألكانات ٣٢٤
تحولات الألكانات الحلقية ٣٢٦

تحولات الألكنات ٣٢٧
تحولات الألكاديينات والألكينات ٣٢٩
تحولات الأرينات ٣٣٠
١١ – ٣ . التفكك الحرارى ٣٣٢
١١ – ٤ . تشكل الكوك البترولى ٣٣٣
١١ – ٥ . خصائص التفاعلات الحرارية فى الطور السائل ٣٣٥
١١ – ٦ . العمليات الصناعية لمعالجة الحرارية للبترول والأجزاء البترولية . . ٣٣٦
التكسير الحرارى ٣٣٦
التفكك الحرارى ٣٣٧
التكويك ٣٣٩

الباب الثانى عشر

التحولات الحفزية الحرارية لهيدروكربونات البترول والغاز

١٢ – ١ . معلومات عامة عن الحفز والمواد الحفازة ٣٤١
آلية عمل المواد الحفازة من النوع المؤكسد المختزل ٣٤٢
الحفز الحمضى ٣٤٣
تفاعلات الكربوكاتيونات ٣٤٤
فاعلية المواد الحفازة وانتقائيتها وثباتها ٣٤٦
١٢ – ٢ . التكسير الحفزى ٣٤٧
تحولات الألكانات ٣٤٨
تحول الألكانات الحلقية ٣٥٠
تحول الألكنات ٣٥٢
تحول الأرينات ٣٥٢
المواد الحفازة فى التكسير الحفزى ٣٥٣
حركية العملية ٣٥٥
التكسير الحفزى فى الصناعة ٣٥٥
١٢ – ٣ . الاصلاح الحفزى ٣٥٧
الأسس الكيميائية للعملية ٣٥٧
المواد الحفازة فى عملية الاصلاح ٣٦٣
حركية الاصلاح وآثاره الحرارية ٣٦٥
الاصلاح الحفزى فى الصناعة ٣٦٦
١٢ – ٤ . اصطناع مكونات الوقود العالية الأوكتان ٣٦٨
التحول الايسومرى للألكانات $C_4 - C_8$ ٣٦٨
الألكلة الحفزية للألكانات المتفرعة بالألكنات ٣٧٣
بلمرة الألكنات ٣٧٨

الباب الثالث عشر
أكسدة هيدروكربونات البترول ومشتقاتها

١٣ – ١ . آلية تفاعل الأكسدة ٣٨٣
١٣ – ٢ . أكسدة الهيدروكربونات ٣٨٨
أكسدة الألكانات ٣٨٨
أكسدة البيوتان وأنواع البنزين المختلفة ٣٩١
أكسدة الألكانات الحلقية ٣٩٨
أكسدة الألكنات ٤٠١
أكسدة الأرينات ٤٠٧

الباب الرابع عشر
عمليات الهدرجة فى معالجة البترول

١٤ – ١ . تصنيف العمليات ٤١٣
١٤ – ٢ . الأسس الكيميائية للعمليات ٤١٤
تصنيف التفاعلات الحفزية مع الهيدروجين ٤١٤
ثرموديناميكا الهدرجة وموادها الحفازة ٤١٤
الهدرجة عند الروابط المضاعفة ٤١٥
هدرجة الأرينات ٤١٦
الهدرجة الاتلافية ٤١٧
١٤ – ٣ . عمليات الهدرجة فى الصناعة ٤٢٧
التنقية الهيدرولية ٤٢٧
الهدرجة الاتلافية ٤٣٣
نزع الألكيل بالهيدروجين من المشتقات الألكيلية للأرينات . . ٤٤٠

الباب الخامس عشر
تنقية المنتجات البترولية

١٥ – ١ . طرائق التنقية وأهدافها ٤٤٤
١٥ – ٢ . طرائق التنقية الكيميائية ٤٤٦
التنقية بحمض الكبريتيك ٤٤٦
التنقية بالقلويات ٤٥١
التنقية بالمحاليل الماصة ٤٥٤
١٥ – ٣ . طرائق التنقية الامتزازية والحفزية ٤٥٥

التنقية الإمتزازية ٤٥٥
التنقية الحفزية ٤٥٨
١٥ – ٤ . طرائق التنقية باستخدام المذيبات الإنتقائية ٤٥٩
نزع الاسفلت من القطران ٤٦٢
التنقية الإنتقائية ٤٦٤
نزع البارافين من الزيوت وأجزاء الديزل ٤٦٥

الباب السادس عشر
تركيب الأساسية للوقود والزيوت وخواصها الاستهلاكية

١٦ – ١ . تصنيف المنتجات البترولية ٤٦٧
الوقود ٤٦٧
الزيوت البترولية ٤٦٩
البارافينات والسيروزينات ٤٧٤
الهيدروكربونات العطرية ٤٧٤
البيتيومينات ٤٧٥
الكوك البترول ٤٧٥
مواد التشحيم اللدنة ٤٧٥
منتجات بترولية ذات تطبيقات متنوعة ٤٧٦
١٦ – ٢ . وقود المحركات ذات المكربن ٤٧٦
١٦ – ٣ . وقود المحركات النفاثة ٤٨٥
١٦ – ٤ . وقود الديزل ٤٨٨
١٦ – ٥ . وقود المراجل ٤٩٤
١٦ – ٦ . الزيوت البترولية ٤٩٥