الفصل الخامس

الخواص الفيزيائية والكيميائية للنفط الخام

ان الحصول على الخواص التفصيلية للنفط الخام مستحيل عمليا لذلك صنف النفط الخام حسب خواصه الفيزيائية والخواص الفيزيائية للنفط الخام والمشتقات النفطية يمكن ايجازها بما يأتي:

١- خواص ميكانيكية اهمها اللزوجة ومعامل اللزوجة والكثافة ومقياس بومي، والشد السطحي، ودرجة معهد البترول الامريكي (API).

٢- خواص ضوئية واهمها معامل الانكسار واللون ومعامل الامتصاصية والفعالية البصرية.

٣- خواص حرارية واهمها درجة الانصهار والضغط البخاري والمحتوى الحراري (ENTHALPY)، والتوصيل الحراري والخواص الحرجة (حرارة وضغط)، ودرجة الوميض، ودرجة الاشتعال، ودرجة الانيلين، ودرجة الاقطاب، ودرجة التضبيب ودرجة الغليان.

٢- خواص كهربائية واهمها التوصيل الحراري (CONDUCTIVITY) وثابت العزل (DIELECTRIC CONSTANT)، والوزن الجزيئي.

وتعتبر الكثافة والوزن النوعي والضغط البخاري، واللزوجة من اهم الخواص التي تؤخذ بنظر الاعتبار عند تصنيف النفط الخام. وسنشرح جزء من الخواص اعلاه وحسب المفردات المنهجية وسناتي على البقية لاحقاً.

١- الكثافة (DENSITY):

تعرف الكثافة بانها كتلة وحدة الحجوم ويعبر عنها رياضيا بالقانون الاتي:

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}}$$

اما وحدات قياس الكثافة في النظام المتري فهي غم / سم^{٣}

٢- الوزن النوعي او الكثافة النسبية (SPESIFIC GRAVITY):

يعرف الوزن النوعي بانه النسبة بين كتلة (الوزن في الفراغ) حجم معين من المادة السائلة البترولية الى كتلة نفس الحجم من الماء المقطر عند نفس درجة الحرارة. بعبارة اخرى:

$$\text{الوزن النوعي} = \frac{\text{كثافة المادة عند درجة حرارة معينة}}{\text{كثافة الماء النقي عند نفس درجة الحرارة}}$$

والوزن النوعي عدد نسبي خالٍ من الوحدات.

ان الكثافة النسبية (الوزن النوعي) للمنتجات النفطية تتراوح ما بين الحدود التقريبية الاتية:

المشتق النفطي	الوزن النوعي
نفط خام	0.80 – 0.97
بنزين الطائرات بأنواعه	0.70 – 0.78
بنزين السيارات بأنواعه	0.78 – 0.79
نفط ابيض (كيروسين)	0.78 – 0.84
زيت الغاز	0.82 – 0.92
زيت الديزل	0.82 – 0.92
زيوت التشحيم	0.85 – 0.95
زيوت الوقود	0.92 – 0.99
الاسفلت بأنواعه	1.00 – 1.10

جدول (5-1) الاوزان النوعية للمشتقات النفطية.

تعتبر كثافة النفط او وزنه النوعي من خصائصه الاساسية، وتعتمد على احتواء البترول على القطفات المنخفضة الغليان والتي تتسم بكثافة منخفضة وعلى احتوائه على الراتنجات ذات الكثافة المرتفعة وكذلك على نوع الهيدروكاربونات السائدة الداخلة في تركيبه. فمن المعروف ان كثافة الهيدروكاربونات البارافينية اقل من كثافة الهيدروكاربونات الاروماتية (العطرية). ومن هذا يتضح ان مقدار كثافة البترول يبين تركيبه بشكل تقريبي مبدئي.

ويدخل الوزن النوعي والكثافة في حسابات الوزن للنفط الخام، اضافة الى ان الوزن النوعي ينعكس على سوقه التجاري، وكما انه يزداد بازدياد الوزن الجزيئي:

$$\text{الوزن النوعي} = \frac{\text{كثافة المادة في درجة حرارة معينة}}{\text{كثافة الماء عند نفس درجة الحرارة}}$$

والوزن النوعي عدد نسبي خالٍ من الوحدات.

ملاحظة:

أ – ان كثافة السائل تتأثر بدرجة الحرارة فقط في حين تتأثر كثافة الغازات بدرجة الحرارة والضغط.

ب-الدرجة الحرارية القياسية المستعملة لإيجاد الكثافة والوزن النوعي في مجال الصناعة النفطية هي 60 فهرنهايت (15.6 درجة مئوية) والكثافة والوزن النوعي خاصيتان مهمتان ولكن في مجال الصناعة النفطية فالمصطلح الاهم هو درجة معهد البترول الامريكي API DEGREE.

٣- درجة معهد البترول الامريكي (API): (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE)

هو نظام حقيقي يعبر بدرجات API عن الوزن النوعي للمنتجات النفطية السائلة وتستخدم لذلك المعادلة الاتية:

$$\text{API DEGREE} = \frac{141.5}{(S.Gr)60\,F^{\circ}} - 131.5$$

هذا الاصطلاح البسيط وجد لتوضيح الفروق البسيطة في كثافة النفوط الخام والمنتجات النفطية لأنها دائما وغالبا ما تكون اقل من واحد وباستعمال المعادلة اعلاه سترتفع بما لا يقل عن عشر درجات.

- توجد عدة طرق مختبرية لقياس الكثافة والوزن النوعي منها:

أ- باستعمال المكثاف الزجاجي (الهيدروميتر)

ASTM : D-1298 / 67
IP : 160/68

وتعتمد الطريقة على قانون ارخميدس والمكثاف هو ابسط الاجهزة المستعملة لتعيين الكثافة.

تتبع هذه الطريقة لتعيين الكثافة في المختبر باستعمال المكثاف الزجاجي (HYDROMETER) للنفط الخام والمنتجات النفطية او مزيج من المنتجات النفطية والمنتجات غير النفطية المتداولة بشكل سائل في الحالات الاعتيادية والتي لها ضغط بخاري يبلغ حوالي (26 psi) وتقاس القيم على المكثاف بدرجة حرارة التجربة وتعدل قراءة المكثاف الى 15.6 م° وذلك باستعمال الجداول القياسية الدولية. وبواسطة هذه الجداول نفسها يمكن تحويل القيم المعينة الى القيم المكافئة لها من الكثافة النسبية (الوزن النوعي) او درجات معهد البترول الامريكي (API).

ان طريقة المكثاف ملائمة جدا لتحديد كثافة السوائل الشفافة القابلة للحركة. ويمكن استعمال طريقة المكثاف للزيوت اللزجة وذلك بفسح الوقت للوصول الى حالة التعادل. و يمكن استعمالها ايضا للزيوت المعتمة باستخدام تصحيح مناسب للسطح الهلالي.

و يتم قياس الكثافة او الوزن النوعي في المنتوج البترولي مباشرة في 15 درجة مئوية و يقرا الوزن النوعي عند تطابق السطح السائل مع تدرج المقياس. و يستعمل لهذا الغرض مجموعة من المكاثيف ذات التدريج المختلف.

مبادئ الطريقة :

يهيأ النموذج بدرجة حرارة معينة ثم يحول الى اسطوانة بدرجة حرارة مساوية لدرجة حرارة النموذج ثم يدلى المكثاف الملائم للنموذج و يترك ليستقر و بعد تعادل درجة الحرارة يقرا تدرج المكثاف و تدون درجة حرارة النموذج . و اذا استدعت الضرورة توضع الاسطوانة و محتوياتها في حمام درجة حرارته ثابتة لتلافي التغيرات الكبيرة في درجات الحرارة اثناء الفحص.

ب- طريقة البكنوميتر (PYCNOMETER) : ASTM : D-1217/941

و تستعمل هذه الطريقة لتعيين الكثافة و الكثافة النسبية للنفط الخام وللمنتجات النفطية الصلبة والسائلة وقد تستعمل لتعيين الكثافة والكثافة النسبية لمنتجات الفحم و القير و بضمنه قير الطرق و القطران و القير الطبيعي او الخليط من هذه الانواع من المنتجات النفطية الاخرى و لا تصلح هذه الطريقة لتعيين الكثافة و الكثافة النسبية للسوائل سريعة التبخر حيث تستخدم طريقة اخرى و هي باستخدام قنينة كثافة LIPKIN.

و تعطي هذه الطريقة دقة كبيرة جدا في تعيين الكثافة و تعتمد على مقارنة وزن حجم معين من المنتوج البترولي في الانبوب الشعري مع وزن لنفس الحجم من الماء النقي و في نفس درجة الحرارة.

يراجع الشكل (5-7) لمعرفة انواع القناني (بكنوميتر) المستعملة في تعيين الكثافة للمنتجات النفطية.

مبادئ الطريقة:

يقارن وزن لحجمين متساويين من النموذج والماء. ويستعمل الحجمان المتساويان بان يوضع الدورق (بكنوميتر) المملوء بالمادة في حمام بدرجة حرارة الفحص حتى يتم الحصول على حالة التوازن.

١- الغاية الاساسية من معرفة الوزن النوعي او API هي:

أ- معرفة ثقل او خفة السائل البترولي.

ب- معرفة تجانس المادة البترولية عند التصفية.

ج- السعر في حال بيع او شراء النفط الخام.

٢- ان المواد التي يكون لها وزن نوعي واحد يكون لها وزن API عشرة والتي اقل من واحد يكون لها وزن API أكثر من عشرة.

٤- مقياس بومي (BAUME SCALE):

هي طريقة فرنسية لإيجاد وزن السائل الاخف من الماء. وتختلف عن درجة المعهد البترولي الامريكي باستعمال ثوابت 130 و 140 بدلا من 131.5 و 141.5.

أ- درجات بومي للسوائل الاخف من الماء:

$$\text{BAUME DEGREE} = 140 / (S.Gr)_{60\,F^\circ} - 130$$

ب- درجات بومي للسوائل الاثقل من الماء:

$$\text{BAUME DEGREE} = 145 - 145 / (S.Gr)_{60\,F^\circ}$$

امثلة:

١- احسب درجة معهد البترول الامريكي API لمنتج نفطي إذا علمت ان الوزن النوعي في 60 °F = 0.8418؟

$$API = \frac{141.5}{(S.Gr)60\,F^\circ} - 131.5$$

$$= \frac{141.5}{0.8418} - 131.5$$

$$= 168.04 - 131.5 = 36.54$$

٢- جد الوزن النوعي لمنتوج نفطي إذا علمت ان درجة معهد البترول الامريكي (API) له تساوي 34.1.

$$API = \frac{141.5}{(S.Gr)60\,F^\circ} - 131.5$$

$$34.1 = \frac{141.5}{S.Gr} - 131.5$$

$$\frac{141.5}{S.Gr} = 34.1 + 131.5 = 165.6$$

$$S.Gr = \frac{141.5}{165.6} = 0.854$$

راجع الجدول (4-5) الذي يبين العلاقة بين API والوزن النوعي وتحويلها الى وزن لكل قدم مكعب.

٥- الوزن الجزيئي MOLECULAR WEIGHT:

يتوقف الوزن الجزيئي للبترول والقطفات البترولية على الوزن الجزيئي للمركبات الداخلة فيها وعلى نسبتها. ويزداد الوزن الجزيئي للقطفات البترولية بارتفاع درجة غليانها. والتركيب الهيدروكاربوني للقطفات المتماثلة من الانواع المختلفة للبترول مختلف ونتيجة لذلك لا تكون اوزانها الجزيئية متساوية.

وعند نفس درجات الغليان تتميز قطفات الانواع البارافينية من البترول بأكبر وزن جزيئي وقطفات الانواع النفثينية بأقل وزن جزيئي وتشغل قطفات انواع البترول ذات القاعدة الاروماتية مكان وسطا ويعين الوزن الجزيئي بصورة اساسية عند تحديد المجموعات الهيدروكربونية الداخلة في تركيب القطفات وعند تحليل وجود الهيدروكاربونات غير المشبعة بواسطة العدد الايودي IODENE والعدد البرومي IODENE NO. وعند تعيين الانكسار الجزيئي. الخ وكثيرا ما يعين الوزن الجزيئي بواسطة صيغ تجريبية منها:

أ- صيغة فوليفوف لحساب الوزن الجزيئي بصورة تقريبية وشكلها كالاتي:

$$(M.Wt)_{AV} = 60 + 0.3t$$

حيث t = درجة الغليان المتوسطة للقطفة البترولية.

$(M.Wt)_{AV}$ = الوزن الجزيئي التقريبي (المعدل)

وهذه الصيغة تغفل الطابع الكيميائي للمخلوط.

ب- ويحسب الوزن الجزيئي لمخلوط القطفات البترولية وكذلك بالجمع كمقدار وزني متوسط وتحدد العلاقة بين الوزن الجزيئي وكثافة القطفات البترولية بالصيغة التجريبية الاتية:

$$M.Wt = 44.29 / 1.3 - P$$

حيث P = كثافة القطفة البترولية عند درجة حرارة ٦٠ فهرنهايت

وكذلك باستعمال الصيغة التجريبية الاتية:

$$M.Wt = T_m / (S.Gr)^{0.46}$$

حيث:

Tm = المعدل الوسطي لدرجة الغليان للمشتق النفطي مقيسا بدرجات رانكن R.

S.Gr = الوزن النوعي في درجة ٦٠ F°

وتستعمل رسوم بيانية (CHARTS) خاصة بذلك، اما الوزن الجزيئي لمقاطع النفط الخام فيعين باستعمال رسوم بيانية تبين العلاقة بين الوزن الجزيئي والمعدل الوسطي لدرجة الغليان او الوزن النوعي، والاولى هي الاكثر اعتمادا واستعمالا حيث تعطي نتائج صحيحة وقريبة للواقع.

اما الابخرة الهيدروكربونية فيعين الوزن الجزيئي لها باستعمال القانون العام للغازات المثالية الذي يعطي العلاقة بين الحجم والضغط ودرجات الحرارة.

PV = nRT

حيث:

n = عدد المولات و هو يساوي

$$n = \frac{\text{الكتلة } (MASS)}{\text{الوزن الجزيئي } (M.Wt)}$$

P = ضغط الغاز

V = حجم الغاز

R = كمية ثابتة (ثابت الغاز) و قيمته تختلف حسب الوحدات المستعملة كما مبين في الجدول التالي:

VALUES OF THE GAS CONSTANT (R) FOR DIFFERENT VALUES OF (P), (V), (T)

(P)	(V)	(T)	(R)
Atmosphere	cc	K	82.1
Atmosphere	Liters	K	0.0821
mm Mercury	cc	K	62369
gm per sq. cm	cc	K	8.315
1 b per sq. in	eu ft	R	10.7
1b per sq. ft	eu ft	R	1515
Atmosphere	eu ft	R	0.73

قيم الثابت العام للغازات حسب الوحدات.

وT = درجة الحرارة المطلقة.

وتنطبق هذه المعادلة بدقة على الغازات المثالية الى ضغط اقصاه 4 جو وعند زيادة الضغط تطبق قوانين الغازات اللامثالية (NON IDEAL) مثل قانون الانضغاطية:

$$PV = ZnRT$$

حيث يشير Z الى معامل الانضغاطية (COMPRESSIBILITY FACTOR) ويعين من رسوم بيانية خاصة.

او قانون فان دير فالس VANDER VAALS

$$RT = P + \frac{a}{v2}(V - b)$$

حيث a,b تشير الى ثوابت خاصة بالغاز

او باستعمال قانون اماكات (AMAGAT) لحساب الحجم الجزيئي وينص على ان حجم الخليط للغازات التي لا يتفاعل بعضها مع بعض كيميائيا يساوي مجموع الحجوم الجزيئية المفردة التي يشغلها كل غاز على حدة إذا شغل نفس الحجم عند نفس درجة الحرارة.

وبمعرفة الحجم الجزيئي يمكن معرفة الوزن الجزيئي حيث:

$$\text{الحجم الجزيئي} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{الكثافة}}$$

وندرج ادناه جدولا يبين فيه الوزن الجزيئي للمشتقات النفطية وعلاقتها بمدى درجة الغليان:

النواتج	الوزن الجزيئي	مدى درجة الغليان ف°
١. الغازات الخفيفة	١٦ – ٥٨	٢٥١ – ٣١
٢. البنزين	٧٢ – ٥٨	٣١ – ٤٣٧
٣. النفط الابيض	١٥٦ – ٢٢٦	٣٥٦ – ٥٢٥
٤. زيت الغاز	٢١٢ – ٢٩٤	٥٠٠ – ٧٠٠
٥. دهون التزييت	٢٦٤ – ٤٩٢	٦٤٠ – ٤٧٥
٦. زيت الوقود	٤٩٢ - ١٢٦٢	٨٧٥ فما فوق

جدول (5-2) يبين فيه الوزن النوعي الجزيئي للمشتقات وعلاقتها بمدى درجة الغليان.

وندرج في ادناه جدولا يبين فيه الوزن الجزيئي والكثافة ودرجة الغليان للهيدروكربونات في الغاز الطبيعي وغازات المصافي

الغاز	الوزن الجزيئي	درجة الغليان تحت ضغط 1 atm		الكثافة في درجة 60 °F وضغط 1 atm	
		C°	F°	g/l	الكثافة
Methane	16.043	-161.5	(-258.7)	0.678 6	0.554 7
Ethylene	28.054	-103.7	(-154.7)	1.194 9	0.976 8
Ethane	30.068	-88.6	(-127.5)	1.279 5	1.046 0
Propylene	42.081	-47.7	(-53.9)	1.805 2	1.475 7
Propane	44.097	-42.1	(-43.8)	1.891 7	1.546 4
1,2-Butadiene	54.088	io.9	(51.6)	2.345 1	1.917 2
1,3-Butadiene	56.108	-4.4	(24.1)	2.349 1	1.920 3
1-Butane	56.108	-6.3	(20.7)	2.444 2	1.998 1
cis-2-Butene	56.108	3.7	(38.7)	2.454 3	2.006 3
trans-2-Butene	56.108	0.9	(33.6)	2.454 3	2.006 3
Iso-Butene	56.104	-6.9	(19.6)	2.444 2	1.998 1
n-Butane	58.124	-0.5	(31.1)	2.532 0	2.069 8
iso-Butane	58.124	-11.7	(10.9)	2.526 8	2.065 6

جدول (3-5) الوزن الجزيئي والكثافة لبعض الهيدروكاربونات الغازية.

وهناك طرق مختبرية دقيقة لتعيين الوزن الجزيئي للغازات والسوائل النفطية.

يتم تعيين الوزن الجزيئي مختبريا للغازات والسوائل والمواد الصلبة القابلة للتبخر بدون تحلل عن طريق معرفة الكثافة النسبية وبالطرق الاتية:

١- طريقة فكتور ماير VICTOR MEYER'S METHOD:

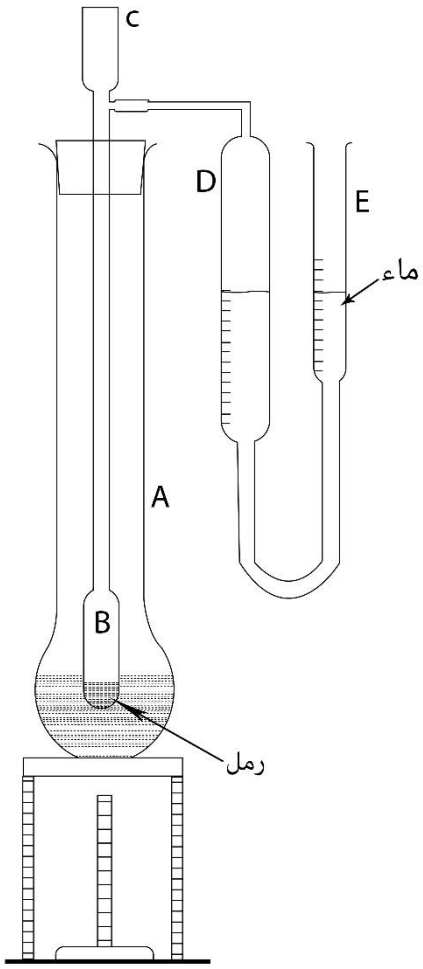
تستعمل هذه الطريقة لتعيين الوزن الجزيئي للمواد المتطايرة في الحالة السائلة وبكميات قليلة 0.5 غم وحسب الخطوات المبينة في ادناه وكما في الشكل (5-1):

١- يوضع في الغلاف الخارجي A سائل درجة غليانه عشر درجات مئوية اعلى من درجة غليان النموذج.

٢- ترفع السدادة C ويسخن السائل داخل الغلاف الخارجي حتى درجة الغليان الى ان يتم طرد جميع الهواء الموجود في الغلاف الداخلي FB وللتأكد من ذلك يتم ارجاع السدادة ويتأكد من عدم انخفاض مستوى السائل في الاسطوانة المدرجة D.

٣- عند ثبات درجة الحرارة ترفع الاسطوانة E حتى ليتساوى المستوى فيها مع مستوى الماء في الاسطوانة D تسجل القراءة للمستوى في D.

٤- توزن انبوبة هوفمان وهي فارغة ثم توزن وهي مملوءة بالسائل المراد تعيين وزنه الجزيئي عن طريق معرفة الكثافة النسبية له ومن ثم معرفة وزن السائل. ترفع السدادة وتدفع انبوبة هوفمان بسرعة الى قعر الغلاف الداخلي FB وتعاد السدادة حالا، ولمنع انكسار الانبوبة توضع كمية قليلة من الرمل في قعر الغلاف الداخلي، ويتبخر السائل النموذج ويزيح حجما مساويا له من الهواء الى الاسطوانة المدرجة D ثم ترفع الاسطوانة حتى يتساوى المستوى في D وE تسجل القراءة ثانية للمستوى في الاسطوانة D ويسجل الفرق ويسجل الفرق في مستوى الماء في الاسطوانة D ويساوي حجم الابخرة تحت الضغط الجوي وفي درجة حرارة الماء في الاسطوانة D.



Victor Mayer's method

شكل (5-1) طريقة فكتور ماير لتعيين الوزن الجزيئي للسوائل المتطايرة.