



دراسات حول جزء المالتين وتحليله ومقارنته ما بين نפט خام كركوك الخفيف ونפט خام القيارة ثقيل المدرس الدكتور روى قاسم يحيى سليمان الأجار الاستاذ الدكتور لطيف حميد علي

الخلاصة

تضمن البحث ازالة الاسفلتين (Asphaltenes) في الخطوة الأولى من النفوط الخام (نفط خام كركوك الخفيف ونפט خام القيارة الثقيل) باستخدام مذيب بارافيني خفيف (الهكسان الطبيعي) ومن ثم اخذ ما تبقى من النفط الخام المتمثل بالمالتين (Maltenes) وتقطيره تقطيرا بسيطا الى (C₆) والنفثا (C₆) وتمت تجزئة المالتين (C₆) حسب طريقة تستند الى "كروماتوغرافيا السائل-صلب" وتتضمن اسلوبين ؛ الاسلوب الاول طريقة "الكروماتوغرافيا فقط" والاسلوب الثاني طريقة "الاستخلاص بالمذيبات- كروماتوغرافيا". استخدم المذيب المثيل ايثيل كيتون لترسيب الشموع من المالتين بالتبريد الى (C₁₇-) في طريقة "الاستخلاص - كروماتوغرافيا"؛ اما الجزء المتبقي والمتمثل بالزيوت (Oils) فقد اخذ لاكمال الفصل بطريقة "الكروماتوغرافيا"؛ وبالاسلوب نفسه المتبع بطريقة الكروماتوغرافيا وحدها باستخدام عمود الكروماتوغرافيا المعبأ بمادة ذات سطح نشط (الومينا منشطة عند درجة حرارة (C₄₀₀) ولمدة (16))، وباستخدام مذيبات مناسبة فيعطي اجزاءا تتباين في قطبيتها وخواصها؛ ولكلا الاسلوبين طريقة "الكروماتوغرافيا فقط" و "طريقة الاستخلاص بالمذيبات كروماتوغرافيا" فقد تم الحصول على الاجزاء الاساسية الآتية :-

- المواد المشبعة (Saturated compounds) باستخدام مذيب بارافيني (الهكسان الطبيعي).

-المواد الأروماتية (Aromatic compounds) باستخدام مزيج (المذيبان الهكسان الطبيعي والتولين).

-المواد القطبية (Polar compounds) باستخدام مزيج المذيبان (الميثانول- ثنائي كلوريد الميثيلين).

تم تعيين النسب المئوية الوزنية لهذه الاجزاء النفطية المستحصلة ودراستها عن طريق قياس الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي (للبروتون والكربون (13)؛ كما تم دراسة المقارنة لبعض النماذج المستحصلة لكل من النفط الخفيف والنفط الثقيل لتقدير نسبة الكربون الأروماتية بطريقة طيفية مطورة اعتمادا على قياس طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للنماذج مقارنة مع نموذج المقارنة القياسي (محضر من مركبات أروماتية مختلفة والذي نجد له قيم (Actual %C_A) نسب المحتوى الكربوني الأروماتي الحقيقي وباجراء علاقة رياضية مع (ΣA) وتمثل محصلة مجموع الامتصاصات المستحصلة لنموذج المقارنة القياسي عند الاطوال الموجية (250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320nm) وتمثل محصلة مجموع الأوزان الناتجة عن القص لاوراق Tracer paper للمساحات المستحصلة من المنطقة الأروماتية تحت منحنى الطيف للأشعة فوق البنفسجية بين (250-320nm) لنموذج المقارنة القياسي، ومن هذه العلاقات نحصل على المنحنى القياسي Calibration (curve) الذي من خلاله سيتم ايجاد قيم (Actual%CA) للنماذج (قيد الدراسة)، ويتم ايجاد قيم (ΣA) و (ΣAUCE) من خلال اجراء القياسات الطيفية باستخدام طيف الاشعة فوق البنفسجية ضمن المدى (250-320 nm).

الكلمات المفتاحية: نفط خام خفيف، نفط خام ثقيل، المالتين، الكروماتوغرافيا، الاستخلاص بالمذيبات-كروماتوغرافيا، المحتوى الكربوني الاروماتي.



Studies on the maltene fraction, its analysis, and comparison between Kirkuk Light and Qayyarah Heavy crude oils

Assistant Professor Dr. Ruwa Qasim Yahya Sulaiman Al-Ajar
Professor Dr. Latif Hamid Ali

Abstract

The research project in this thesis include deasphalting of (Qaiyarah heavy crude oil and Kurkuk light crude oil) Using alight paraffin solvent (n-hexane). The residual maltenes were distilled to remove the solvent and the light naptha up to 120°C.

The Maltenes fraction was fractionated via liquid-solid chromatography. The latter operation further achieved through two sequences:

- a- Direct liquid-solvent chromatography.
- b- A pre-solvent extraction followed by liquid solid chromatography [extrography].

Methyl ethyl ketone was used as a solvent to precipitate the maltene waxes by cooling to (-17°C) in the extrography method.

The part left behind after extraction is called oils which was fractionated by chromatography on Alumina that was activated at (400°C) for (16 h).

The major Sub-fractions were obtained using the following elution sequence:-

- Saturates (S) by n-hexane.
- Aromatics (A) by a mixture of n-hexane and toluene, and
- Polars (P) by a mixture of methanol and methylene di-chloride.

Some spectrometric investigations (IR, UV, NMR) were conducted on sub-fractions in order to throw some light on their nature. The Aromatic content of some of the obtained fractions was determined using a developed spectrophotometric method based on the measurement of the area under the (UV-Vis) spectral curve, and comparison with the absorption spectral curve of a standard mixture of pure aromatic compounds. **Keywords:** Light crude oil, heavy crude oil, maltitating, chromatography, solvent extraction-chromatography, aromatic carbon content.

المقدمة: Introduction

يشغل العراق المرتبة الثانية عالميا في حجم الاحتياطيات النفطية والغاز الطبيعي (Petroleum and gas reserves)، والاحتياطي المثبت في العراق هو حوالي (112.5) بليون برميل. (1-2) و قد تم تحديد عروق



النفط الرئيسية أو مستودعاته في شمال العراق ووسطه.(3) وفي ادناه اهم خواص النفوط العراقية ومواصفاتها:

1- نفط كركوك الخام

ينتج هذا النفط من منطقة بابا كركر بالقرب من مدينة كركوك في شمال العراق ويعد من النفوط الخفيفة وذلك لانه يحتوي على كميات كبيرة نسبيا من الاجزاء الخفيفة والتي يمكن تقطيرها بسهولة ونسبتها تقريبا (30%) وزنا ، لذلك يعد من النفوط الجيدة ويمكن الاستفادة من جميع الاجزاء المختلفة منه حتى مخلفات تقطيره.(3)

2- نفط القيارة الخام

ينتج نفط القيارة الخام من آبار النفط العراقية الشمالية قرب مدينة القيارة التي تقع على بعد (60) كيلومتر جنوب مدينة الموصل وعلى بعد (350) كيلومتر تقريبا شمال مدينة بغداد. ويعد هذا النفط الخام هو من النفوط الثقيلة التي تحتوي على كميات قليلة من المواد المتطايرة حوالي (10%) وكميات كبيرة من الاسفلتين حوالي (10.1%) وذات محتوى كبريتي عال تقريبا (8.0%) (بعضا منه على شكل كبريت حر مذاب في النفط) مما جعله من النفوط غير الجيدة.(3)

لقد تم إجراء بعض الدراسات من لدن باحثين في قسم الكيمياء(4) على نفط القيارة ومنها التجزئة وإزالة الشمع واستخلاص المركبات الأروماتية باستخدام المذيب سلفوكسيد ثنائي الميثيل (DMSO)، كما أجريت دراسات أخرى (5) و (6) على التكسر الحراري للأسفلتين ومخلفات التقطير لنفط القيارة الخام وكذلك عن استخدام طرق تحليلية جديدة في تجزئة النفط الخام وتم اعطاء مفصل للتوزيع الكربوني في جميع الاجزاء والنواتج عن عمليات المعاملة الحرارية، وتبعتها دراسة تكميلية أخرى على نفط القيارة الخام تضمنت دراسة نوعية وكمية لبعض مركبات الكبريت العضوية التي يكثر وجودها في النفط الخام ومشتقاته وكذلك دراسة لعملية لتهدم الحراري للجزء الخفيف من نفط القيارة C (130 - 205)، بهدف إزالة اكبر ما يمكن من الكبريت الموجود فيه وحث مكونات المزيج بواسطة التأثير الحراري على تكوين المركبات الأروماتية الخفيفة ودراسة المتغيرات التركيبية لمعظم أجزاء المزيج فضلاً عن النواتج السائلة من عمليات التهدم الحراري.(7)

- الكروماتوغرافيا والاستخلاص (Chromatographic method and extraction)

الامتزاز ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى أساسها ان المواد الصلبة بإمكانها ان تربط مركبات أخرى على سطحها الواسع ومن الممكن استبدال هذه المواد الممتزة بواسطة مركبات أخرى وبصاحب عملية الامتزاز هذه انخفاض في الطاقة الحرة لجبس (AG) للسطح الذي تحدث عليه؛ تبعا للقانون العام للطاقة ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). (8-9)

في بداية القرن العشرين؛ بصورة عامة فان كل طرائق الكروماتوغرافيا وضعت لتجزئة النفوط الخام (10-11) من خلال ملاحظة الفصل الذي يتم بواسطة الاختلاف في اللون للمكونات المفصولة فمثلا انتقائية الامتزاز للمواد الأروماتية على السليكا جيل؛ (12-13) وهناك عدة دراسات وبحوث أجريت مستخدمة طرائق تحليل كروماتوغرافي لتحليل الاجزاء النفطية مثل الدراسات التي أجريت كطريقة لتقدير (PAHs) باستخدام عمود الكروماتوغرافيا و أخرى أجريت على اجزاء نفطية للخام الثقيل بالاعتماد على طريقة DeSnyder polarities التي تعتمد على قطبية المواد،(14) وعموما هناك طريقتان تعدان أساسيتين في تقنية كروماتوغرافيا العمود (او ما تدعى بالامتزاز الكروماتوغرافي او كولوم الكروماتوغرافيا) وتعد طرق اساسية لتجزئة النفط وقد نالتا اكبر انتباه خلال السنوات العديدة الماضية وهما :- (15)



-United States Bureau of Mines-American Petroleum Institute SBM-API.

-The Saturate-Aromatic-Resin-Asphaltene (SARA) method.

إن الفصل بطريقة سارا (SARA method) يعد مثلاً على التحليل حسب نوع المجموعة (Group type analysis) اعتماداً على الاختلاف في الذوبانية والقطبية، (15-16) وهي طريقة فصل كروماتوغرافية لنموذج منزوع الأسفلتين مسبقاً على سليكا أو ألومينا منشطة مع (n-C₅) أو (n-C₇) (11)، حيث يزال الأسفلتين بخطوة مسبقة (بالترسيب) مع مذيب بارافيني، والنفط يزال الأسفلتين (DAO) يفصل إلى (Aromatics, Resins Saturates) بواسطة الفصل الكروماتوغرافي. (17-18) فعلى سبيل المثال فإن الراتنجات تفصل بهذه التقنية وتستخلص بمذيبات (بازدياد القطبية)، (18) واستخدمت الطريقة في عدة بحوث والعديد من البحوث لا مجال لذكرها. في الحقيقة إن اختيار المادة المازة يكون اعتباطياً (Arbitrary)، (19-21) ومن أهم المواد المستخدمة كمادة مازة (Adsorbent) في عملية الامتزاز السليكا جيل Silica gel و الألومينا Alumina والكربون المنشط Activated carbon. (22-24)

أما الاستخلاص (Solvent extraction) الاستخلاص بالمذيب فهو عملية فصل مكونات مزيج بمساعدة مذيب مختار حيث يتم فصل المواد السائلة حسب قابليتها على الذوبان في طبقة سائلة أخرى غير قابلة للامتزاج بالمادة الأصلية وفي الوقت نفسه يمكن استعادة المذيب بسهولة ونقاوة، والمادة الذائبة قد تكون صلبة أو سائلة، ويعتمد مذيب الاستخلاص على الاختلاف في الإذابة للمواد حيث تعزى قابلية الذوبان إلى طبيعة أو نوع الجزيئة بالدرجة الأولى وإلى حجم الجزيئة بالدرجة الثانية. (9,25) إن تداول ممارسة الاستخلاص بالمذيبات يوضح أهمية الطريقة لفصل التراكيز العالية مثلًا من المواد الأروماتية متبوعاً بتقطير تجزيئي لفصل الأجزاء الأروماتية، وإن الانتقائية العالية للمذيبات المستعملة يخفف تعقيد عمليات التقطير اللاحقة و المذيبات يجب أن لا تسبب التآكل (Non-corrosive) وغير فعالة وثابتة حرارياً وتعد الطريقة الأداة الأكثر تداولاً لاستعادة البنزين والتولوين في حالاتها النقية. (13) يتم تكوين العمود بصورة نهائية عن طريق الغسل المستمر بالمذيب وعندما يمر المذيب خلال المزيج الذي يحتوي على عدة مكونات فإن المكونات المختلفة ستتناسب بسرعة مختلفة مما يؤدي إلى فصلها وفي ظروف مناسبة يمكن أخذها في العمود وجمعها على شكل أجزاء منفصلة. (26)

- استخدام الطرائق الطيفية في إلقاء الضوء على تراكيب الأجزاء النفطية

تعد الطرائق الطيفية من الطرائق التحليلية (27-28) ولقد أثبتت الدراسات الطيفية في منطقة الأشعة (VIS-Ultra violet absorption spectroscopy) أن بعض الانتقالات الإلكترونية قد تتمركز على مجموعة كيميائية معينة في جزيئة وهذا يعني أن الجزيئات المختلفة التي تحتوي على المجموعة الكيميائية نفسها قد تعطي حزم امتصاص الكترونية تظهر بأطوال موجية متقاربة (فمثلاً الأوليفينات Olefins تحتوي على مجموعة إثيلينية C=C- تظهر بصورة مميزة في منطقة الأطوال الموجية 150-200 nm نتيجة لهذه المجموعة الكروموفورية Chromophores)، وهكذا بالنسبة لبقية الأجزاء النفطية الحاوية على مجاميع كروموفورية. (1)

الهدف (Aim)

انصبحت دراسة البحث حول المقارنة للجزء المالتيني في نوعين من النفوط نفط خام كركوك الخفيف و نفط خام القيارة (الثقيل) وكانت الأهداف الأساسية للبحث التقدير الكمي للكربون الأروماتي في المستقطرات النفطية ومخلفات التقطير الجوي بالاستناد إلى "كروماتوغرافيا السائل صلب" ومن ثم دراسة الأجزاء المستحصلة بالطرائق الطيفية المتوفرة. ولم تقتصر الدراسة على الاستنتاجات المبينة في أعلاه، بل تم إجراء قياسات



باستخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية بعد إذابة الأجزاء المستحصلة بكلا طريقتي الفصل (الكروماتوغرافيا والاستخلاص-الكروماتوغرافي) في مذيب مناسب لغرض تشخيصها.

كما قد تناول البحث طريقة مطورة باستخدام الأشعة فوق البنفسجية لتقدير الكربون الأروماتي في نفط كركوك الخفيف ونفط القيارة الثقيل بهدف التوصل الى طرائق - والتي سنتطرق اليها في هذا البحث وتم تثبيتها لفصل الجزء الأروماتي- ذات فائدة ملحوظة في فصل وتعريف وتقدير هذه المركبات المهمة على المستوى الاقتصادي والصناعي وفي الوقت نفسه تعيين نسب وجودها في مقومات البيئة الأساسية.

الأجهزة المستخدمة:

- جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrometer

تم إجراء القياس في جامعة الموصل / كلية التربية ، باستخدام الجهاز : Fourier - Transform (FT-IR) spectrophotometer Tensor/Brucker,2003, (Germany).

- جهاز قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet spectrometer

تم إجراء القياس في جامعة الموصل / كلية العلوم / قسم الكيمياء ، باستخدام الجهاز : Shimadzu, Uv-165 ops,u.v-visile Spectrophotometer (Japan)

- طيف الرنين النووي المغناطيسي: NMR

تم قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^1H NMR) وللكاربون 13 (^{13}C NMR) الجمهورية العربية السورية باستخدام الجهاز ruker - 400 MKZ انتاج الشركة السويسرية الألمانية - سويسرا.

- جهاز الرج الكهربائي (Shaker) (تم فصل الاسفلتينات عن المالتين باستخدام الجهاز Shaker Karlkolb, Scientific technical supplies Buchschiag – Frankfurt/West Germany/Edmund Buhler / Tubingen. و جهاز طرد مركزي (Centerfuge) (تم فصل الاسفلتين المترسب من اضافة مذيب بارافيني خفيف الى النفط الخام باستعمال جهاز Christ - Heraus Gmbh osterooe Am Harz HC 120/ Abofuge. و فرن كهربائي (تم تجفيف النماذج النفطية المستحصلة من طرائق التجزئة باستخدام الجهاز. Hirayama/Drying oven - model Dof-450) و فرن حجري (تم تنشيط الألومينا والسليكا جيل عند العمل باستخدام جهاز Thermoline/ 1200c muffle furnace). (1).

- الطرائق العملية Experimental

- فصل الاسفلتين من النفط الخام بالترسيب:

يتم في الخطوة الأولى ترسيب الاسفلتين باستخدام (n-C_5) كمذيب ترسيب (29) حيث تم إضافة (200 mL) من الهكسان الطبيعي إلى (10 g) من النفط الخام (نفط خام كركوك أو نفط خام (القيارة موزون بدقة إلى ثلاث مراتب بعد الفاصلة في ورق زجاجي مخروطي سعة (1Lt) نظيف وجاف موزون مسبقا وبعد سد المخروط بإحكام يرج المحلول الناتج ميكانيكيا باستخدام جهاز الرج (Flask hacker) ولمدة أربع ساعات في درجة حرارة المختبر. بعدها يفصل راسب الاسفلتين بواسطة جهاز الطرد المركزي (Centrifuge) بسرعة (1000) rpm ولمدة عشر دقائق وبعدها يتم ترشيح محتوى أنابيب الطرد المركزي على ورق ترشيح جاف وموزون (Filter paper) داخل قمع فصل اعتيادي (Funnel) ليتم إجراء عملية ترشيح لما تبقى من الاسفلتين غير المفصول (ترشيحا اعتياديا تحت الضغط الجوي)، ويغسل الراسب في الانابيب



بالهكسان الطبيعي (2x10mL) وكذلك الدورق المخروطي ثم يتم تجفيف الدورق المخروطي وأوراق الترشيح والأنابيب (tubes) ويحسب وزن الاسفلتين فيها. (1)

- استعادة المالتين بعد فصل الاسفلتين:

يتم اخذ المحلول الناتج (المنزوع) (الاسفلتين) ويوضع داخل دورق تقطير (Round bottomed Flask) سعة (500 mL) ويربط مع جهاز التقطير لإجراء تقطير بسيط إلى (120 °C) في حمام زيتي يتم فيه استعادة المذيب المستخدم الهكسان الاعتيادي عند درجة غليانه (68-69 °C) وتجمع النفط العذرية بين (72-120 °C). (1)

- تجزئة المالتين بتقنية كروماتوغرافيا السائل تحت ضغط منخفض ضغط جوي Low Pressure Liquid Chromatography [LPLC]

يُحضر عمودان زجاجيان (columns) بالأبعاد التالية (50) سم طولاً و (22) مم قطراً داخلياً ومجهزة في أسفلها بصنبور زجاجي للسيطرة على سرعة إمرار المذيبات. يوضع أسفل كل منها وعند فتحة الصنبور الزجاجي قطعة من صوف الزجاج (Glass wool) في وتملأ الأعمدة بوزن معين (60 g) من الألومينا منشطة محضرة مسبقاً بأخذ جفنة نظيفة وجافة ويتم وزن حوالي (120 g) من الألومينا المتعادلة (60-120 mesh) فيها وتنقل إلى فرن حجري (Thermoline 1200c muffle furnace) وتنشط حرارياً إلى (400 °C) ولمدة ست عشرة ساعة (30)، وبعد أن يبرد الفرن يتم إخراجها وتضاف بالتساوي إلى العمودين الزجاجيين (60 g) في كل عمود. ويتم تكوين العمود بصورة نهائية عن طريق الغسل المستمر بالمذيب وعندما يمر المذيب خلال المخلوط الذي يحتوي على عدة مكونات فإن المكونات المختلفة ستتناسب بسرعات مختلفة مما يؤدي إلى فصلها وفي ظروف مناسبة يمكن أخذها من العمود وجمعها على شكل أجزاء منفصلة. (26) بعدها يضاف الهكسان الطبيعي إلى العمودين بهدوء شرط أن يكون فوق مستوى سطح الألومينا المنشطة بحوالي (2 cm) ويراعى عدم ترك الأعمدة تجف حتى أثناء الاستخدام عند العمل، كما يجب أن يكون العمود متجانساً خالياً من الفقاعات الهوائية وتكون الحشوة فيه متوازنة. (1)

- تحضير النماذج :-

تمثل النماذج التي أجريت الدراسة عليها بما يأتي:

I- نفط خام كركوك خالٍ من الاسفلتين ومنزوع النفط الخفيفة (120 °C) .

II- نفط خام القيارة خالٍ من الاسفلتين ومنزوع النفط الخفيفة (120 °C) .

- طريقة التجزئة بالكروماتوغرافيا : Column Chromatographic method

يتم وزن 10.000 g من كل من (I) و (II) وبدقة إلى حد ثلاث مراتب بعد الفاصلة ويتم إذابتها في الهكسان الطبيعي (20 mL) ثم تضاف إلى الأعمدة كل على حدة؛ يفتح الصنبور ويجمع الهكسان من أسفل العمود لحين انخفاض المستوى الأعلى إلى حوالي (1 cm) فوق الألومينا وعندها يضاف (200 mL) من المذيب (الهكسان الطبيعي) بالتدرج لفصل الأجزاء المشبعة (Saturated)، ويوضع أسفل العمود دورق مخروطي لجمع الأجزاء المشبعة المفصولة من الجزء المستقطر بواسطة المذيب بعملية المج ويتم ضبط سرعة الانسياب (4-5) قطرة في الدقيقة أي ما يعادل حوالي (0.4mL/min) وعند النهاية سوف نلاحظ أن الهكسان الطبيعي النازل من أسفل العمود نقي وخالي من المواد النفطية بدليل اختفاء اللون، وتستغرق العملية حوالي ثمانية ساعات تقريباً. (1)



ولفصل الأجزاء الأروماتية Aromatics نستمر بعملية المج بإضافة مزيج مكون من (60 mL) من الهكسان الطبيعي مع (140) من التولوين وتنتهي عملية المج للمواد الأروماتية باختفاء اللون لمزيج المذيبين وتستغرق العملية حوالي ست ساعات تقريباً). وأخيراً يتم جمع الأجزاء القطبية (polars) المحتجزة في العمود بإضافة مزيج آخر مكون من (75) mL من الميثانول مع (75 mL) من ثنائي كلوريد الميثيلين وسرعة انسياب (2.0 mL/min) وعند النهاية نلاحظ اختفاء اللون لمزيج المذيبان دلالة على الخلو من المواد النفطية كما ونلاحظ أن الألومينا في العمود قد استعادت لونها تقريباً نسبة لما كانت عليه قبل حصول عمليات المج. اما الأجزاء المشبعة المفصولة بطريقة الاستخلاص كروماتوغرافيا) فيتم جمعها من الجزء المستقطر بواسطة المذيب بعملية المج ويتم ضبط سرعة الانسياب (25) قطرة في الدقيقة أي ما يعادل حوالي (2.5 m/min) وعند النهاية سوف نلاحظ أن الهكسان الطبيعي النازل من أسفل العمود نقي وخال من المواد النفطية بدليل اختفاء اللون، كذلك تجمع الأجزاء الأروماتية Aromatics بعملية المج بإضافة مزيج مكون من (60 mL) من الهكسان الطبيعي مع 140 mL من التولوين وتنتهي عملية المج للمواد الأروماتية باختفاء اللون لمزيج المذيبين ويتم ضبط سرعة الانسياب (25) قطرة في الدقيقة أي ما يعادل حوالي (2.5 mL/min)، وأخيراً يتم جمع الأجزاء القطبية (polars) المحتجزة في العمود بإضافة مزيج آخر مكون من (75 mL) من الميثانول مع (75 mL) من ثنائي كلوريد الميثيلين ويتم ضبط سرعة الانسياب (25) قطرة في الدقيقة أي ما يعادل حوالي (2.5 m/min) وعند النهاية نلاحظ اختفاء اللون لمزيج المذيبان دلالة على الخلو من المواد النفطية كما ونلاحظ أن الألومينا في العمود قد استعادت لونها تقريباً نسبة لما كانت عليه قبل حصول عمليات المج. (1)

وبعد أن يتم جمع الأجزاء القطبية في ورق مخروطي ثالث تبقى مادة في العمود (عادة في قمته) تمثل المخلفات (Residue) يتم تقطير الأجزاء الثلاثة المستحصلة كل على حدة تقطيراً اعتيادياً بسيطاً داخل ورق دائري سعة (500 mL) وتستعاد المذيبات عند درجات غليانها فمثلاً المزيج الحاوي على المواد الأروماتية مع التولوين والهكسان الطبيعي يقطر عند (68-69 °C) وكذلك عند (100 °C) وتمثل مديات غليان الهكسان الطبيعي والتولوين على التوالي. كما قد تم استعادة المذيبات وذلك بإجراء عمليات تقطير تجزيئي لفصل المذيبات الممتزجة كل على حدة وذلك بتقطير كل مذيب عند درجة غليانه. أما الأجزاء النفطية المستحصلة من عمليات المج والتي تشمل الأجزاء الثلاثة (المشبعة والأروماتية والقطبية) فتؤخذ لتجفف داخل فرن كهربائي من نوع (Hirayama/ drying Model. Dof-450) - بحيث لا تتجاوز حرارته (50 °C) وبذلك سنحصل على الأجزاء الآتية: المواد المشبعة Saturated compounds ويرمز لتلك من نفط خام كركوك (K.S1) ومن نفط خام القيارة (Q.S1)، والمواد الأروماتية Aromatic compounds ويرمز لتلك من نفط خام كركوك (K.A1) ومن نفط خام القيارة (Q.A1)، والمواد القطبية Polar compounds ويرمز لتلك من نفط خام كركوك (K.P1) ومن نفط خام القيارة (Q.P1). ويتم وزن المشتقات المستحصلة بدقة لتعيين النسب الوزنية لها ولأعدادها لدراسات لاحقة (1)

طريقة التجزئة بالاستخلاص - كروماتوغرافيا - Solvent Fractionation- Column chromatographic method

يوزن بدقة (10.000 g) (أي إلى حد ثلاث مراتب بعد الفاصلة) من المستقطرات النفطية الخالية من الاسفلتين من نفط خام كركوك أو القيارة ويضاف إليها (100 mL) من مذيب المثل ائيل كيتون ويوضع في وعاء (Beaker) ويتم تسخينه مع التحريك بواسطة محرك مغناطيسي (Magnetic stirrer) لكي تكون الحرارة متجانسة وتضبط درجة الحرارة بحيث لا تتجاوز (50 °C) وتستمر العملية لمدة 15 دقيقة داخل غرفة سحب الأبخرة (Hood). ثم يتم إجراء ترشيح حار وذلك بأخذ أوراق ترشيح جافة وموزونة وتوضع على قمع فصل موضوع داخل ورق مخروطي موزون سعة 250 mL (مع مراعاة تدفئة الأدوات



المستخدمة في الترشيح لإجراء الترشيح الحار). وعند انتهاء الترشيح سيترسب الاسفلتين الثقيل الذي لم يتم ترسيبه مسبقا على ورق الترشيح وجدران الوعاء (Beaker) (الموزون مسبقا أما الراشح في الدورق المخروطي (Conical) فيمثل المالتين وهو الجزء النفطي (120) الخالي من الاسفلتين.(1)

يتم تجفيف الـ (Beaker) وأوراق الترشيح وتوزن وتحسب النسبة المئوية الوزنية للاسفلتين الثقيل ويرمز له (H.A.) أما الراشح فيوضع في حمام ثلجي (مبروش من الثلج مع ملح الطعام والاسيتون بنسب اعتباطية) بحيث تصبح درجة الحرارة (°C -17) للراشح، ثم تحضر ورقة ترشيح موزونة وتوضع على قمع فصل موضوع داخل دورق مخروطي آخر ويتم وضعها جميعا في المجمدة (Freezer) لإبقائها باردة لفترة نصف ساعة بعدها يجري ترشيح بارد لفصل الشموع (Wax) ويرمز لها في حالة نفط خام كركوك (K.W.) ولنفت خام القيارة (Q.W.). وبعد اكتمال الترشيح يجفف الراسب على جدران الدورق المخروطي الموزون وورقة الترشيح ويوزن وتحسب النسبة المئوية الوزنية للشموع أما الراشح فيمثل الزيوت (Oils) ويرمز له في نفط خام كركوك (K.O.) وفي نفط خام القيارة (Q.O.). يؤخذ الراشح ويتم إجراء عملية تقطير بسيطة لإزالة المذيب (المثيل اثيل كيتون) الذي سيتقطر عند درجة غليانه. ثم يتم تجفيف الزيوت في فرن كهربائي (Oven) بحيث لا تتجاوز الحرارة داخله (°C 100) وبعد أن تجف توزن وتحسب النسبة المئوية الوزنية للزيوت ثم يؤخذ ما يقرب من g (5.000) منها (شرط أن يتم الوزن بدقة لحد ثلاث مراتب عشرية) وتذوب في الهكسان الطبيعي (200 mL) ثم تضاف لعمود كروماتوغرافيا مهيأ وتجرى عملية تجزئة كروماتوغرافية.(1)

بعد انتهاء عملية التجزئة الكروماتوغرافية على المالتين وبعد انتزاع الشمع والاسفلتين العادي والتقليل منه نكون قد حصلنا على الأجزاء الثلاثة الآتية: المواد المشبعة Saturated compounds، والمواد الأروماتية Aromatic compounds، والمواد القطبية Polar compounds. ويتم دراسة وتشخيص هذه الأجزاء المستحصلة أيضا عن طريق قياس الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية وقياس طيف الرنين النووي المغناطيسي (للبروتون وللكاربون 13 الكمي).(1)

- قياس امتصاص الأشعة تحت الحمراء FTIR

تم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء للأجزاء الأروماتية المستحصلة بطريقتي (الكروماتوغرافيا والاستخلاص - كروماتوغرافيا) للأجزاء القطبية من نفطي خام كركوك الخفيف والقيارة الثقيل المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا وحدها باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم اللامائي (KB) أما بقية الأجزاء النفطية (المستحصلة بطريقة التجزئة) من كلا النفطين فقد تم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء لها باستخدام قرص من كلوريد الصوديوم.(1)

- قياس امتصاص الأشعة فوق البنفسجية:

تم قياس طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للنفوط الخام وجميع أجزائها المفصولة باستخدام مذيب ملائم وفي خلية من السليكا ذات مسار ضوئي بطول (mm10) وضمن المدى (nm-190nm1100).(1)

- قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي:

تمّ قياس طيف ¹H NMR للأجزاء النفطية المستحصلة بطريقة التجزئة (الأجزاء الأروماتية لنفت خام كركوك ونفت خام القيارة) بطريقة الكروماتوغرافيا وطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا. وقد تمت دراسة الأجزاء المفصولة من اعمدة الفصل الكروماتوغرافيا باستخدام المساحة تحت المنحني وعن طريق تحديد امتصاصات البروتونات. كما قد تم قياس طيف ¹³C NMR (للأجزاء النفطية الأروماتية المستحصلة بطريقة



الاستخلاص - كروماتوغرافيا لنفط خام كركوك ونفط خام القيارة) باستخدام المذيب $CDCl_3$ الجزء المالتيني من النفط الخام.(1,31)

- طريقة طيف الأشعة فوق البنفسجية لتقدير محتوى الكربون الأروماتي في الجزء المالتيني من النفط الخام:

أ- تحضير نموذج المقارنة القياسي :- يحضر النموذج من مزيج من مركبات احادية وثنائية وثلاثية الحلقة الأروماتية التي تذاب في الدوديكان الطبيعي (n-Dodecane) وقد تم أخذ كميات معينة وموزونة بدقة لحد رابع مرتبة عشرية لكل من المركبات الاتية: الزايلين واثيل البنزين (كمركبات احادية الحلقة الأروماتية) والنفثالين و 2 ، 6 - ثنائي مثيل نفثالين كمركبات ثنائية الحلقة الأروماتية؛ وأخيراً الفينانثرين (عن المركبات ثلاثية الحلقة الأروماتية).(1)

ب- إعداد المنحنى القياسي Calibration Curve :- يخفف النموذج المحضر مسبقاً في الفقرة أعلاه بحيث نحصل على محاليل تحوي التراكيز النسبية التالية للمركبات الأروماتية الحقيقية المستخدمة في تكوين النموذج القياسي والتراكيز بدلالة (% w/v) / المدونة في الجدول رقم (1) حيث يتم أخذ (0.5 mL) من المزيج ويخفف إلى (250 mL) في الهكسان الحلقي (Reagent grade) الذي جرى تقطيره تجزئياً وامراره في عمود يحوي على سليكا جل هلام) (السليكا) منشطة لمدة (16 h) في فرن حجري تحت حرارة (260 °C) للتأكد من نقاوة المذيب المستخدم (الهكسان الحلقي)؛ لكي يكون صالحاً للقياسات الطيفية الحساسة مثل امتصاص الأشعة فوق البنفسجية. ونعد المحلول المخفف (تركيز 0.002) يعادل نسبة (100%) ويتم تحضير المحاليل المخففة البقية باتباع النسق نفسه واعتماد نسبة المحلول المخفف السابق في حساب نسبها لإيجاد قيمة Actual % CA، ومن خلال إجراء القياسات الطيفية باستخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية ضمن المدى (220-320)nm يتم إيجاد قيم مجموع الامتصاصات (ΣA)؛ (Σ =Summation) و (ΣAUC) والتي سنجد من خلالها المنحنى القياسي (Calibration curve).(1)

الجدول 1 النسبة المئوية لمحتوى الكربون الأروماتي الحقيقي للمحاليل المخففة المحضرة من مزيج نموذج المقارنة القياسي

الترتيب	التركيب للمحاليل المخففة (% w/v)	% C_A (Actual) بالميز
1	0.0999	9.507
2	0.1499	8.5563
3	0.1998	7.6056
4	0.2498	6.6549
5	0.2997	5.7042
7	0.3996	3.8028
8	0.4496	2.8521
9	0.4995	1.9014

إن الهكسان الحلقي والدوديكان الطبيعي يمتصان عند طول موجي قرب (210) و (200) نانومتر على التوالي، حيث تمثل (ΣA) مجموع الامتصاصات المستحصلة عند الأطوال الموجية (300، 310، 320)nm، بينما (ΣAUC) * تمثل الأوزان الناتجة عن القص لأوراق (Trace) paper للمساحات المستحصلة من المنطقة الأروماتية تحت منحنى الطيف للأشعة فوق البنفسجية بين 250- (320 nm).(1)



($\sum AUCE$) * = Summation of area under the curve estimation

ج - التقدير الطيفي لمحتوى الكربون الأروماتي في جزء المالتين من النفط الخام: يذاب (0.5 mL) من المالتين (بعد إزالة الأسفلتين بواسطة الهكسان الطبيعي) في (250 mL) من الهكسان الحلقي ويقاس مجموع امتصاصات الأشعة فوق البنفسجية في المجال (250، 260، 270، 280، 290، 300، 310، 320) nm. ويجب التأكد من أن يكون أعلى امتصاص أثناء القياس لا يتجاوز 2.0 Absorbance units. ولو حصل ذلك يتم إجراء تخفيف بالهكسان الحلقي تخفيفاً كميّاً؛ يستعمل مجموع الامتصاصات لحساب محتوى الكربون تبعاً إلى علاقة مشتقة تعطى في النتائج والمناقشة لاحقاً. (1)

النتائج والمناقشة Results and Discussion

ومن خلال دراستنا حاولنا تجزئة كلا النفطين حسب نوع المجموعة باستخدام (طريقة التجزئة طريقة الكروماتوغرافيا وطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا) وذلك باستخدام مذيبات ملائمة لفصل كل مجموعة على حدة وتحت ظروف ملائمة. ففي طريقة الكروماتوغرافيا تم تجزئة كل من مالتين نفط خام كركوك ومالتين نفط خام القيارة الى ثلاث مجاميع وهي: المواد المشبعة ويرمز لتلك من نفط خام كركوك (K.S.1) ومن نفط خام القيارة (Q.S.1) والمواد الأروماتية ويرمز لتلك من نفط خام كركوك (K.A.1) ومن نفط خام القيارة (Q.A.1) واخيراً المواد القطبية ويرمز لتلك من نفط خام كركوك (K.P.1) ومن نفط خام القيارة (Q.P.1). أما طريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا، فقد ارتأينا استخدام مذيب المثلث اثيل كيتون في البداية وتحت التبريد °C (17 -) لغرض استخلاص الشموع من النفوط، وكانت النسبة الوزنية للشموع المستخلصة من مالتين نفط خام كركوك أعلى مما هي عليه من الشموع المستخلصة من مالتين نفط القيارة الخام، وهذا دليل على ارتفاع نسبة المواد المشبعة في نفط كركوك الخفيف الخام و انخفاض نسبتها في نفط القيارة الثقيل الخام، وبعد إنهاء عملية الاستخلاص السابقة تبقت لدينا (الزيوت) فقمنّا بإجراء عملية تجزئة كروماتوغرافية عليها باتباع نفس طريقة الكروماتوغرافيا السابقة على الجزء المالتيني لنماذج نفط خام كركوك الخام ونفط خام القيارة وبالنسب نفسها للمذيبات المضافة، وبذلك تم تجزئة هذه الزيوت حسب نوع المجموعة أيضاً وحصلنا على الأجزاء الآتية: المواد المشبعة ويرمز لتلك من نفط خام كركوك (K.S.2) ومن نفط خام القيارة (Q.S.2) والمواد الأروماتية ويرمز لتلك من نفط خام كركوك (K.A.2) ومن نفط خام القيارة (Q.A.2) واخيراً المواد القطبية ويرمز لتلك من نفط خام كركوك (K.P.2) ومن نفط خام القيارة (Q.P.2). (1)

الجدول 2 الصفات العامة لمكونات المالتين المفصولة من نفطي خام كركوك والقيارة منزوعة الأسفلتين

الجزء المفصول	نمط خام كركوك	نمط خام القيارة
الأجزاء المشبعة / الكروماتوغرافيا	53.40 برتقالي محمر، لزج	49.40 اصفر غامق، زيتي
الأجزاء الأروماتية / الكروماتوغرافيا	18.24 بني غامق، صلب سهل التفكك	22.80 بني داكن، لزج
الأجزاء القطبية / الكروماتوغرافيا	11.20 بني - اسود، هش	10.20 اسود، صلب
الأجزاء المشبعة / الاستخلاص - كروماتوغرافيا	47.05 احمر مصفر، قليل اللزوجة	41.66 اصفر فاتح جداً، زيتي
الأجزاء الأروماتية / الاستخلاص - كروماتوغرافيا	19.00 احمر مصفر، عالي اللزوجة	26.07 بني محمر، لزج
الأجزاء القطبية / الاستخلاص - كروماتوغرافيا	12.01 بني غامق، عالي اللزوجة	17.14 بني محمر قاتم، لزج
الزيوت	69.33 بني محمر - اسود	55.56 بني غامق - اسود
الشموع	21.50 بني غامق، داكن	15.40 بني - اسود، لزج جداً
الأسفلتين	8.44 اسود	18.29 بني - اسود



ويمكننا ملاحظة اختلاف النسب المئوية الوزنية في كلا النموذجين كذلك اختلاف الألوان والصفات العامة من خلال النتائج العملية في الجدول رقم 2 في اعلاه والتي حصلنا عليها مختبرياً. ففي النماذج المستحصلة من نפט خام القيارة نلاحظ زيادة نسب المركبات الأروماتية مقارنة مع نسبها في نפט خام كركوك وبعين الوقت نلاحظ اختلاف اللون لهما؛ وكذلك الحال بالنسبة للأجزاء القطبية حيث تختلف نسبها الوزنية في الأجزاء المستحصلة من مالتين نפט خام القيارة عما هي عليه في مالتين نפט خام كركوك، أما الأجزاء المشبعة وكذلك الشموع مع الزيوت فنلاحظ أن نسبها الوزنية للنماذج المستحصلة من نפט خام كركوك أعلى مما هي عليه في النماذج المستحصلة من نפט خام القيارة. ومن خلال النتائج التي حصلنا عليها بطريقة التجزئة (طريقة الكروماتوغرافيا وطريقة الاستخلاص كروماتوغرافيا فان هذه النتائج للنسب المئوية الوزنية المستحصلة من نפט كركوك الخام و نפט القيارة الخام الجدول رقم 2 أكدت أن نפט كركوك من النفوط الخفيفة والتي تحتوي نسب عالية من المواد المشبعة ، ونפט القيارة من النفوط الثقيلة التي تحتوي نسب قليلة من المواد المشبعة وبعين الوقت يحتوي على نسب عالية من المواد الأروماتية وكذلك نسب عالية المواد القطبية (مركبات تحتوي ذرات هجينة) كما هو الحال لبقية انواع النفوط الثقيلة.(1)

- طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للنماذج قيد الدراسة:

من خلال الاطلاع على طيف الأشعة فوق البنفسجية للنماذج قيد الدراسة المبينة تبين ظهور حزم مختلفة؛(1) إذ تظهر حزم قرب (295 nm) تابعة لمركبات متعددة الحلقة الأروماتية (Multi-rings aromatics) كما تظهر حزم قرب (270 nm) تابعة لمركبات ثنائية الحلقة الأروماتية (Birings aromatics)، أما المركبات أحادية الحلقة الأروماتية (Mono-ring aromatics) فتظهر قرب (256 nm). كما تظهر حزم قرب كل من (204,225 nm) وهذا النوع من الحزم يشير الى وجود مركبات تحوي ذرات هجينة هي الكبريت والأوكسجين والنايتروجين. فلو رجعنا إلى طيف الأجزاء المشبعة في النفطين تحت الدراسة (كركوك والقيارة) فمن خلال مواقع الحزم يتبين لنا وجود مركبات متعددة وثنائية الحلقة إلا أن حزمها تكون ضعيفة، كما ظهرت لدينا حزم عائدة لمركبات أحادية الحلقة الأروماتية قرب (256 nm) إلا أنها كانت أكثر وضوحاً من الحزم السابقة، ونجد أيضاً حزماً تدل على وجود مركبات تحوي ذرات هجينة حيث تظهر حزم قرب (225nm)؛ وبصورة عامة يزداد ظهور النوع الأخير من الحزم عند الانتقال من طريقة الكروماتوغرافيا إلى طريقة الاستخلاص كروماتوغرافيا. أما الأجزاء الأروماتية فقد لوحظ ظهور حزم أحادية الحلقة بوضوح ملحوظ قرب (256nm)، كما تظهر حزم عائدة لمركبات ثنائية و ثلاثية الحلقة الأروماتية أيضاً وتكون مختلفة الشدة بين الأجزاء الأروماتية قيد الدراسة؛ كما ونلاحظ ظهور حزم المركبات متعددة الحلقة الأروماتية في نماذج نפט القيارة والتي تكون أكثر وضوحاً مقارنة مع النماذج الأروماتية لنפט كركوك، كما وتظهر أيضاً حزم تدل على وجود مركبات حاوية ذرات هجينة (O,S,N) قرب (225nm). أما الأجزاء القطبية فلاحظنا ظهور حزم عائدة لمركبات ثنائية الحلقة الأروماتية واحادية الحلقة الأروماتية قرب (256, 270nm) لكنها تكون ضعيفة، وتظهر أيضاً حزم تدل على وجود مركبات حاوية ذرات هجينة (N, S, O) قرب (225 nm)، وكذلك الشموع فقد ظهرت فيها حزم تشير إلى وجود مركبات أحادية الحلقة الأروماتية (وقد تظهر حزم المركبات ثنائية الحلقة الأروماتية ولكنها تكون ضعيفة في بعض الأجزاء ولا تخلو أيضاً من وجود حزم تدل على وجود مركبات تحوي ذرات هجينة قرب (225 nm) وكذلك الحال بالنسبة للجزء المالتيني النفط القيارة الخام ونפט كركوك الخام قبل تجزئتهما.(1)

- طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للنماذج قيد الدراسة:

يمكن التعرف على الطبيعة الكيميائية للنماذج قيد الدراسة باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء؛ حيث أخذت جميع النماذج المستحصلة بطريقة التجزئة (فضلاً عن نماذج لنפט كركوك الخام ونפט القيارة الخام و الجزء المالتيني لكليهما)، و يبدو من خلال نتائج القياس وجود المركبات البارافينية المستقيمة والمتفرعة والمركبات



النفثينية، إذ يمكن تشخيص المركبات البارافينية طيفيا من متابعة العديد من الامتصاصات الأساسية وهي امتصاص المط (Stretching) والانحناء (Bending) لأواصر C-H. ويمكن ان نلاحظ من نتائج القياسات ظهور حزم ضمن المدى (3300-3700) سم⁻¹ وبصورة عامة تعد هذه المنطقة منطقة الهيدروكسيل والأمين نتيجة للامتصاصات الحاصلة عن مط الأواصر N-H, O-H كما قد تظهر حزم تشويش أيضا نتيجة لوجود الرطوبة. وقد تظهر حزمة في الطيف عند (1600-1700) سم⁻¹ مصاحبة لظهور حزمة في (3460) سم⁻¹؛ وتعد هذه ميزة لمركبات الكربونيل، إن الحوامض الكربوكسيلية لها حزم مط عادة الأصرة (C=O) عند حوالي (1700-1740) سم⁻¹، كما لها حزم عريضة لمط الأصرة (O-H) في المنطقة الواقعة ما بين (3333-2500) سم⁻¹، أما (C=O) (C-O) التابعة لمجاميع الاستر فتظهر قرب (1740) سم⁻¹. كما ونلاحظ ظهور حزم قرب (1040) سم⁻¹ في القياسات تعود إلى وجود الكبريت المؤكسد في النماذج المقاسة (كالسلفوكسيدات والسلفون). (1)

لو قارنا ما بين طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للنماذج سنلاحظ في كل من لفظ خام كركوك ونفط خام القيارة ظهور حزم قرب (2854,2924) سم⁻¹ على التوالي والتي تدل على وجود امتصاص للأصرة C-H للمثيلين والمثيل الامتدادية (Stretching) للمركبات الحاوية على جزء مشبع، أما الحزمة قرب (1460) سم⁻¹ فهي تعزى إلى امتصاصات الانحناء لأواصر (C-H) للمثيلين للأجزاء المشبعة البارافينات والنفثينات كما تظهر حزمة قرب (1377) سم⁻¹ والتي تعود لامتصاص الأصرة (C-H) الانحنائية في المثيل؛ وتكون هذه الحزم في حالة نفط خام كركوك أكثر شدة وحدة مقارنة مع نفط خام القيارة نلاحظ أيضا ظهور حزم قرب (1603) سم⁻¹ والتي تعزى إلى اهتزاز الكترونات TT للأصرة C=C في مستوي الحلقة الأروماتية، وتظهر حزم قرب (873) سم⁻¹ و (810) سم⁻¹ و (1032) سم⁻¹ و (1156) سم⁻¹ تعود إلى أصرة (C-H) الانحنائية خارج مستوي الجزيئة في المركبات الأروماتية. (1)

وعند إجراء قياسات أخرى لنماذج مستحصلة من مالتين منزوع الاسفلتين لنفط خام كركوك ونفط خام القيارة نلاحظ أنها لا تختلف كثيرا عن نتائج قياس نماذج نفط القيارة الخام ونفط كركوك الخام مع بعض الاختلاف من ناحية شدة وحدة الحزم، حيث تظهر لدينا حزم عند (2924,2854) سم⁻¹ تعود إلى أصرة (C-H) للمثيلين الامتدادية للمركبات الحاوية على أجزاء مشبعة كما ظهرت حزم قرب (1604) سم⁻¹ والتي تعزى لاهتزازات الأصرة (C=C) في حلقة المركبات الأروماتية كما تظهر حزم قرب (1463) سم⁻¹ و (1377) سم⁻¹ والتي تعود إلى امتصاص الأصرة (C-H) الانحنائية في المثيل والمثيلين. أما الحزم (809) سم⁻¹ و (727) سم⁻¹ و (1031) سم⁻¹ و (117) سم⁻¹ العائدة لأصرة C-H الانحنائية خارج مستوي الجزيئة في المركبات الأروماتية. أما الأجزاء المشبعة المستحصلة بطريقة التجزئة النفط خام كركوك ونفط خام القيارة فعند قياس امتصاص الأشعة تحت الحمراء نلاحظ ظهور حزم قرب (2923, 2854) سم⁻¹ التي تعود إلى امتصاص الأصرة (C-H) الامتدادية للمثيلين والمثيل للمركبات الحاوية على أجزاء مشبعة، وفي طريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا تكون الحزم أشد مما هي عليه في طريقة الكروماتوغرافيا للنماذج، كما تظهر أيضا حزم قرب (1603) سم⁻¹ والتي تعود إلى امتصاص اهتزازات الأصرة (C=C) في مستوي الحلقة الأروماتية للمركب، وتظهر حزم قرب (1463) سم⁻¹ و (1377) سم⁻¹ والتي تعود إلى امتصاص الأصرة (CH) الانحنائية في المثيل والمثيلين وتكون في حالة نماذج نفط القيارة المشبعة ذات شدة أكثر بقليل مقارنة مع نماذج نفط كركوك، كما وتظهر حزم قرب (870,810,742,1033) سم⁻¹ والتي تعود إلى امتصاص الأصرة (C-H) الانحنائية خارج مستوى الجزيئة في المركبات الأروماتية. (1)

لوقارنا ما بين طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للنماذج الأروماتية المستحصلة بطريقة التجزئة لنفط خام كركوك ونفط خام القيارة نلاحظ ظهور حزم قرب (2923) سم⁻¹ أو (2853) سم⁻¹ وهذا النوع من الامتصاصات يدل على وجود امتصاص للأصرة (C-H) لمجاميع المثيل والمثيلين الامتدادية

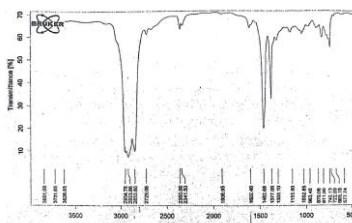


(Stretching) للمركبات الحاوية على جزء مشبع المركبات الليفاتية والنفثينية) وتكون شدة الحزم في طريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا أكثر مما هي عليه في طريقة الكروماتوغرافيا فقط لكلا نموذجي (النفط) كما هو الحال للحزمة عند (1456) سم⁻¹ التي تعزى إلى امتصاصات الانحناء الأواصر (C-H) للمثيلين للأجزاء المشبعة (البارافينات والنفثينات) والتي بعين الوقت تكون شدة الحزمة في حالة نماذج نفط القيارة أقل مقارنة مع نماذج نفط كركوك. كما نلاحظ ظهور حزم قرب (1600) سم⁻¹ التي تعزى إلى اهتزاز الكثرونات Π للأصرة (C=C) في مستوي الحلقة الأروماتية وتكون الشدة للحزمة في حالة نماذج نفط القيارة أشد مقارنة مع نماذج نفط كركوك وتكون شدتها في الوقت نفسه بطريقة الكروماتوغرافيا أعلى مقارنة مع تلك المستحصلة بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا. ولوعدنا إلى نتائج القياس نلاحظ ظهور حزمة قرب (1377) سم⁻¹ والتي تعود إلى امتصاص الأصرة (C-H) الانحنائية في المثيل وحزم قرب كلا من الحزم (865) سم⁻¹ وحزم (815) سم⁻¹ و (760) سم⁻¹ وكذلك (735) سم⁻¹ تعود إلى اصر الانحنائية خارج (C-H) مستوي الجزيئة في المركبات الأروماتية وتفقد في معرفة عدد المجاميع المعوضة على الحلقة الأروماتية، وتكون هذه الحزم أكثر شدة وحدة في النماذج المستحصلة لنفط خام القيارة مقارنة مع النماذج المستحصلة لنفط خام كركوك، وكذلك تكون الشدة العائدة للنماذج المستحصلة بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا أعلى من المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا فقط. (1)

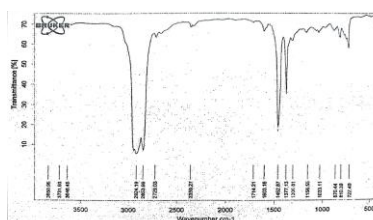
أما نتائج قياس طيف (IR) للنماذج القطبية المستحصلة بطريقتي (الكروماتوغرافيا والاستخلاص - كروماتوغرافيا) فلو حظ ظهور حزم قرب 2923,2854 سم⁻¹ والعائدة إلى امتصاص الأصرة (C-H) الامتدادية للمثيلين للمركبات الحاوية على أجزاء مشبعة والحزم كانت أشد في حالة القياس للنماذج المستحصلة بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا مقارنة مع النماذج المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا كما هو الحال بالنسبة للحزم التي تظهر قرب (1456) سم⁻¹ و (1380) سم⁻¹ والعائدة إلى امتصاص الأصرة (C-H) الانحنائية في المثيل والمثيلين؛ والحزم قرب 880,815,764 سم⁻¹ وتظهر مزاحة قليلا عن هذه الترددات وتعود لامتصاص الأصرة (C-H) الانحنائية خارج مستوى الجزيئة في المركبات الأروماتية و تكون هذه الحزم بعين الوقت في حالة نماذج نفط القيارة القطبية ذات شدة أكثر مقارنة مع نماذج نفط كركوك. كما لوحظ ظهور نوع آخر من الحزم ما بين (1700,1660) سم⁻¹ التي لمجموعة الكربونيل (C=O) الكيتونات والالديهيدات وكذلك حزم قرب (1380) سم⁻¹ إلى اصرة (C-H) الانحنائية في المثيل حيث تكون في النماذج المستحصلة بطريقة الاستخلاص-كروماتوغرافيا أكثر شدة من النماذج المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا فقط، كذلك النماذج المستحصلة لنفط خام القيارة أكثر شدة من النماذج المستحصلة لنفط خام كركوك، الحوامض الكربوكسيلية لها حزم مط (C=O) عادة عند حوالي (1740-1700) سم⁻¹، أما (C-O) (C=O)، التابعة لمجاميع الاستر فتظهر قرب (1740) سم⁻¹ في النماذج المستحصلة بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا أكثر شدة من النماذج المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا فقط، كذلك النماذج المستحصلة لنفط خام القيارة أكثر شدة من النماذج المستحصلة لنفط خام كركوك وهذه الحزم حصل لها تداخلات مع الحزم الواقعة قرب (1600) سم⁻¹ ولهذا ظهرت مزاحة في مواقع أخرى، كما وظهرت حزم ضمن المدى (3300-3700) سم⁻¹. أما الشموع المستحصلة بطريقة الاستخلاص) فقد ظهرت لدينا في قياسات الامتصاص لطيف (IR) ظهور حزم قرب (2018-2850) سم⁻¹ التي تعود لامتصاص الأصرة C-H الامتدادية (Stretching) للمثيلين للمركبات الحاوية على أجزاء مشبعة وتكون حزم الشموع المستحصلة من نفط خام كركوك أكثر شدة من الحزم المستحصلة من شموع نفط خام القيارة. كما ونلاحظ ظهور الحزمة قرب (1600) سم⁻¹ في شموع نفط خام كركوك واختفاءها في شموع نفط خام القيارة بسبب التداخلات، كما ظهرت حزم قرب (1464) سم⁻¹ و (1378) سم⁻¹ والعائدة لامتصاص الأصرة (C-H) الانحنائية في المثيل والمثيلين وتكون في حالة نماذج شموع نفط القيارة ذات شدة مقاربة لما هي عليه في حالة نماذج شموع نفط خام كركوك كما نلاحظ ظهور حزم قرب (730,815) سم⁻¹ وتكون مزاحة قليلا عن هذه الترددات وتعود



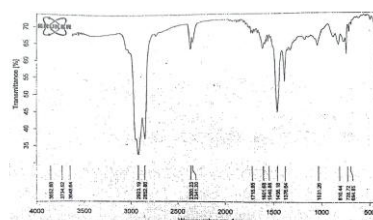
هذه الحزم إلى امتصاص الأصرة C-H الانحنائية خارج مستوى الجزيئة في المركبات الأروماتية وشدتها تكون في حالة شموع نפט خام كركوك اقل مما هي عليه في نموذج شموع نפט القيارة.(1)



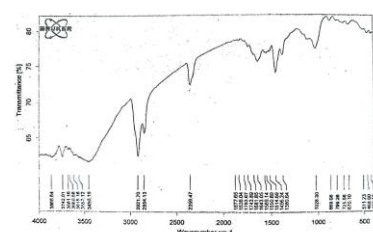
الشكل 1 طيف الاشعة تحت الحمراء للأجزاء المشبعة المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا من نפט القيارة



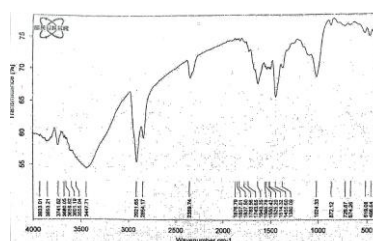
الشكل 2 طيف الاشعة تحت الحمراء للأجزاء المشبعة المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا من نפט كركوك



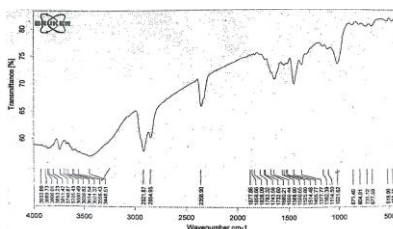
الشكل 3 طيف الاشعة تحت الحمراء للأجزاء الأروماتية المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا من نפט القيارة



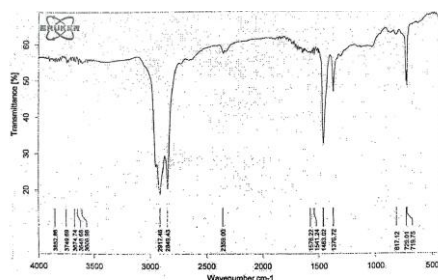
الشكل 4 طيف الاشعة تحت الحمراء للأجزاء الأروماتية المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا من نפט كركوك



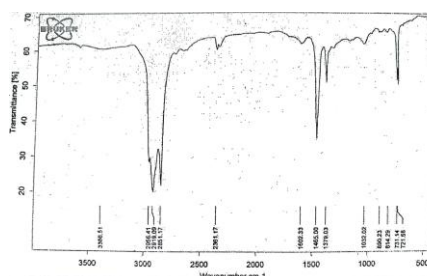
الشكل 5 طيف الاشعة تحت الحمراء للأجزاء القطبية المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا من نפט القيارة



الشكل 6 طيف الاشعة تحت الحمراء للاجزاء القطبية المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا من نפט كركوك



الشكل 7 طيف الاشعة تحت الحمراء للاجزاء للشموع المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا من نפט القيارة



الشكل 8 طيف الاشعة تحت الحمراء للاجزاء للشموع المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا من نפט كركوك

- طيف الرنين النووي المغناطيسي لبعض النماذج قيد الدراسة

لقد قيس طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون وكذلك طيف $^{13}\text{C-NMR}$ (الأشكال 9-14)، وتحققت الدراسة باستخدام المساحة تحت المنحني وعن طريق تحديد امتصاصات البروتونات المختلفة والمبينة في الجدول 3 التي تشمل الهيدروجين الأروماتية H_a والهيدروجين الأروماتي H_α والهيدروجين النفثيني H_n وهيدروجين المثلين البارافيني H_{my} وهيدروجين المثل البارافيني H_{me} وتطبيق بعض المعادلات الاتية التي ابتكرها (Riedel) وطورها (Speight) يمكن حساب التوزيع الكربوني النسبي :

$$C_s = H_T(H_\alpha/2 + H_n/2 + H_{my}/2 + H_{me}/3)$$

$$C_{me} = H_T \times H_{me}/3$$

$$C_s - C_{me} / C_{me} = (C_s - C_{me}) - 1$$

$C_s - C_{me} - 1$ = نسبة ذرات الكربون المثلينية الى ذرات الكربون المثلية، حيث يمكن اعتبارها مقياسا لدرجة تفرع الاجزاء المشبعة من الجزيئة.

C_s = جميع ذرات الكربون المشبعة في الجزيئة.

C_{me} = جميع ذرات الكربون المثلية في مواقع ليست α للنظام العطري.



H_T = جميع ذرات الهيدروجين في الجزيئة من التحليل العنصري والوزن الجزيئي.

H_α = جميع ذرات الهيدروجين الواقعة في الموقع α من الحلقة الأروماتية.

H_{me} = جميع ذرات الهيدروجين المثيلية في مواقع ليست α للنظام العطري.

H_{my} = جميع ذرات الهيدروجين المثيلية البارافينية في الجزيئة التي لا تكون في موقع α من الحلقة الأروماتية.

H_n جميع ذرات الهيدروجين النفثينية في الجزيئة. (25)

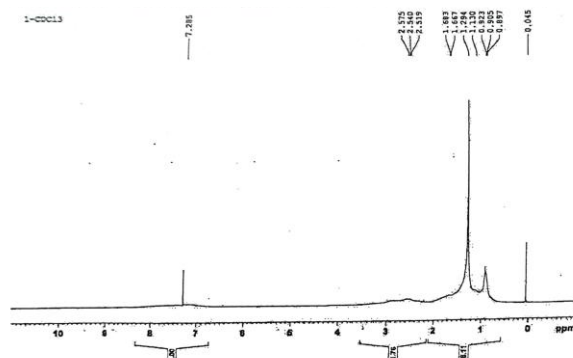
ومن خلال الاطلاع على قيم النتائج التي حصلنا عليها من قياس طيف NMR لهذه الأجزاء (قيد الدراسة) يتضح لنا ان نسبة المواد المشبعة تزداد في الأجزاء الأروماتية لنفط كركوك الخام عما هي عليه في الأجزاء الأروماتية لنفط القيارة الخام والعكس صحيح بالنسبة لنسب المواد الأروماتية . ويمكن ملاحظة ذلك من خلال مراجعة الجداول 3-4 والاطلاع على قيم نسب طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون المقاسة لهذه الأجزاء الأروماتية. (1) كما نلاحظ أن نسبة التفرع للسلسلة الأليفاتية المعوضة على الحلقة تختلف فيما بين الأجزاء حيث تزداد من (0.3757, 0.4037, 0.3874, 0.4061) والتي تمثل الأجزاء الأروماتية لنفط كركوك المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا (K.chr.)، الأجزاء الأروماتية لنفط كركوك المستحصلة بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا (K.ex.chr.) الأجزاء الأروماتية لنفط القيارة المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا (Q.chr.)، الأجزاء الأروماتية لنفط القيارة المستحصلة بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا (Q.ex.chr.) على التوالي. إن الأجزاء الأروماتية لنفط كركوك المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا تكون اقل تعويضا مقارنة مع سائر الأجزاء بالرغم من كونها تحوي اكثر قيمة لنسبة (H_{CH_3}) بين هذه الأجزاء المقاسة، كما نلاحظ عدم ظهور حزم تدل على وجود مواد أوليفينية. (1)

الجدول 3 التوزيع البروتوني النسبي للأجزاء المقاسة بطيف $^1H_{NMR}$

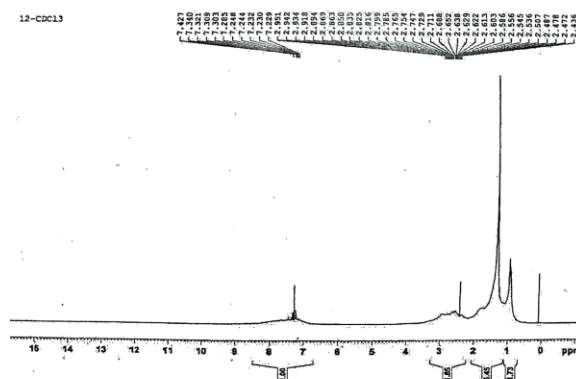
نوع الهيدروجين	Q.ex.chr.	Q.chr.	K.ex.chr.	K.chr.
H_{me}	19.09	19.50	19.30	19.58
H_{my}	37.04	38.10	37.54	39.42
H_n	9.97	10.20	12.28	12.70
H_α	19.94	18.59	17.72	15.34
H_β	13.96	13.60	13.16	12.96

الجدول 4 درجة التفرع في الأجزاء المقاسة بطيف $^1H_{NMR}$

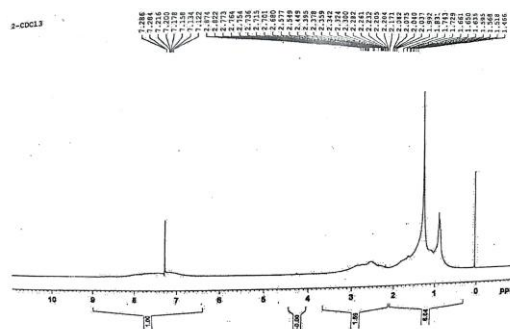
النموذج	درجة التفرع	الهيدروجين المثيلي H_{me}
Q.ex.chr.	0.3757	19.09
Q.chr.	0.3874	19.50
K.ex.chr.	0.4037	19.30
K.chr.	0.4061	19.58



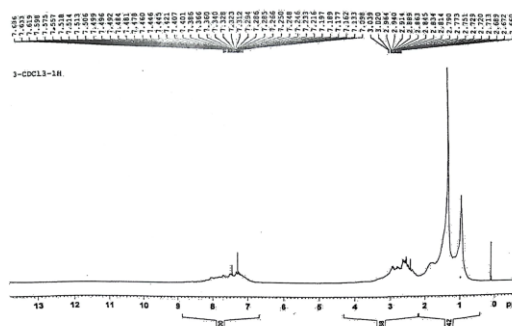
الشكل 9 طيف $^1\text{H-NMR}$ للأجزاء الأروماتية المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا من نפט كركوك



الشكل 10 طيف $^1\text{H-NMR}$ للأجزاء الأروماتية المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا من نפט القيارة

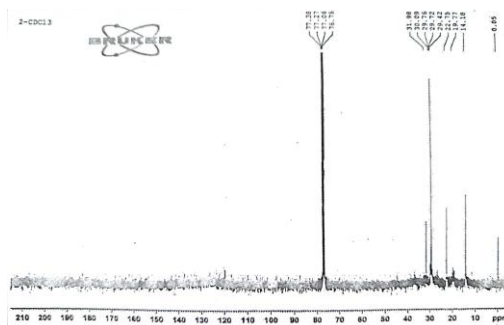


الشكل 11 طيف $^1\text{H NMR}$ للأجزاء الأروماتية المستحصلة بطريقة الاستخلاص كروماتوغرافيا من نפט كركوك

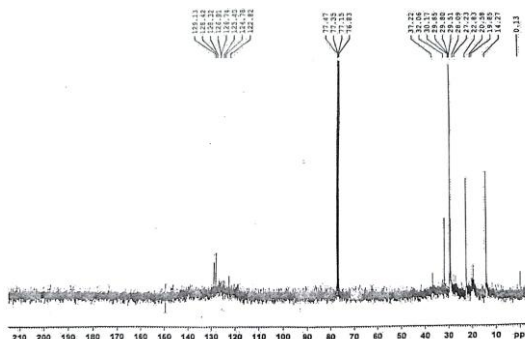




الشكل 12 طيف ^1H NMR للأجزاء الأروماتية المستحصلة بطريقة الاستخلاص كروماتوغرافيا من نفط القيارة



الشكل 13 طيف ^{13}C NMR للأجزاء الأروماتية المستحصلة بطريقة الاستخلاص كروماتوغرافيا من نفط كركوك



الشكل 14 طيف ^{13}C NMR للأجزاء الأروماتية المستحصلة بطريقة الاستخلاص كروماتوغرافيا من نفط القيارة

ان الجدول 3 يوضح التوزيع البروتوني النسبي للأجزاء المقاسة بطيف ^1H NMR الأشكال 9-12 للنماذج الأروماتية المفصولة من نفط كركوك الخام ونفط القيارة الخام بطرق التجزئة؛ حيث نلاحظ ان البروتونات الأروماتية H_α سوف تتركز في المنطقة المحصورة ما بين (6.5-8.5 ppm)، وتكون نسبها في النماذج الأروماتية المستحصلة من نفط القيارة الخام اعلى مقارنة مع تلك المستحصلة من نفط كركوك الخام وهي دليل آخر على ارتفاع المحتوى الأروماتي لنفط القيارة الثقيل مقارنة مع نفط كركوك الخفيف، وبنفس الوقت تكون النماذج المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا فقط اقل من تلك المستحصلة بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا، والسبب يعود في ذلك الى زيادة نسبة المواد الأروماتية في الاخيرة بسبب ازالة الشموع منها في خطوة الاستخلاص. اما البروتونات الواقعة في الموقع الفا للنظام الأروماتي H_α فتظهر ضمن المدى (1.73-4.0) ppm وتكون نسبها في النماذج الأروماتية المستحصلة من نفط خام القيارة اعلى مقارنة مع تلك المستحصلة من نفط خام كركوك ايضا، اما ضمن المدى (1.4-2.2) ppm فتظهر البروتونات في الانظمة النفثينية البسيطة والمعقدة H_n كما وتظهر البروتونات الميثيلية H_{my} في مواقع ليست الفا للنظام الأروماتي ما بين 0.9-1.80 ppm، اما بروتونات المثلث الالفاتية في النظام البارافيني او النفثيني او التعويض الجانبي في النظام الأروماتي H_{me} فتظهر ضمن المدى 0.5-1.4 ppm، ان هذه الانواع من البروتونات انفة الذكر تكون نسبها في النماذج المستحصلة من نفط خام القيارة اقل مما هي عليه في النماذج المستحصلة من نفط خام كركوك بسبب انخفاض المحتوى الأروماتي في الاخير، كما وتكون نسبها في النماذج المستحصلة بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا؛ اقل مقارنة مع مثيلاتها المستحصلة بطريقة الكروماتوغرافيا فقط والسبب



يعود في ذلك الى ازالة الشموع في خطوة الاستخلاص بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا، كما نلاحظ ظهور حزمة تظهر عند الموقع ppm (7.26) في المنطقة الأروماتية في جميع الاطياف تعود الى المذيب المستخدم (CDC) في قياس طيف $^1\text{H-NMR}$ (1).

ونلاحظ من الاشكال 13-14 لطيف ($^{13}\text{C-NMR}$) للاجزاء الأروماتية المستحصلة بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا لنفط كركوك الخام ونفط القيارة الخام ان هذا الطيف يقسم بصورة عامة الى قسمين المنطقة الأروماتية تنحصر تقريبا ضمن المدى ppm (110-160) والتي لم تظهر في طيف النموذج العائد لنفط كركوك الخام بصورة واضحة بسبب تداخلها مع الضوضاء (التشويش) للجهاز بينما الحال يكون مختلف مع النموذج العائد لنفط القيارة حيث تظهر الحزم بصورة واضحة وهذا يدعم ما توصلنا اليه من نتائج حول ارتفاع المحتوى الأروماتي لنفط القيارة الخام مقارنة مع نفط كركوك الخام، اما القسم الثاني فيتضمن المنطقة الالفاتية والتي تنحصر تقريبا ضمن المدى ppm (5-60) حيث نلاحظ في النموذجين المستحصلين بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا لنفط القيارة الخام ونفط كركوك الخام ظهور حزم عند هذا التردد؛ وكذلك تظهر حزم واضحة قرب ppm (77.4) والتي تعود الى كاربون المذيب المستخدم في القياس. ومن الجدير بالذكر ان الطيف لم تظهر فيه حزم قرب ppm (180) والتي تعود الى ذرات الكاربون الكاربوكسيلي وهذا دليل على خلو هذه النماذج من هذا النوع من الكاربون (أي لا تتواجد بكمية محسوسة). ولكي يتم الاستفادة من القيم المحسوبة في الجدول 3 فيجب أن يتوفر لدينا طريقة لحساب الوزن الجزيئي الحقيقي ويجب أن يتوفر أيضا قياس لنسب المكونات الأساسية خاصة الكاربون والهيدروجين (Elemental analysis) أي تحليل العناصر النسبي الشامل (Ultimate analysis) كما تم التتويه مسبقا. وعند الاطلاع على طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون-13 (لنماذج المقاسة) تظهر لدينا حزم في مواقع امتصاص المركبات الأروماتية إلا أننا نلاحظ أن هذه الحزم لا تظهر بالضبط عند الموقع ppm (128.70) الذي يعود إلى امتصاص مركب البنزين بل تظهر في مواقع قرب ppm (125.60, 128.50, 128.30) التي تعود إلى امتصاصات مركبات تحوي حلقات معوضة؛ أي أننا يمكن أن نستنتج من هذا خلو النماذج المقاسة من وجود بنزين غير معوض، وبعين الوقت يمكن أن نلاحظ أن الحزم (بهذه المواقع نفسها) تكون في طيف الجزء الأروماتي لنفط كركوك المستحصل بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا ضعيفة جدا بحيث تتداخل مع الضوضاء للجهاز (Noise)، ويمكن ان نعد ظهور هذا النوع من الحزم في نموذج الجزء الأروماتي لنفط القيارة المستحصل بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا (Q.ex.chr.) بوضوح وضعفها في الجزء الأروماتي لنفط كركوك المستحصل بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا (K.ex.chr.) عائد إلى وجودها بتركيز أعلى في نموذج (Q.ex.chr.) حيث يكون ذا محتوى اروماتي عال مقارنة مع نموذج (K.ex.chr.). كذلك يدل الطيف $^{13}\text{C-NMR}$ على وجود مركبات مشبعة حيث تظهر حزم ضمن المدى (0-35) ppm وفي مواقع مختلفة، فتظهر حزم قرب ppm (13.20, 15.60) قد تعود إلى مجموعة (CH_3) في السلاسل البارافينية الطويلة، كما تظهر حزم قرب ppm (22) تدل على (CH_3) او (CH_2) في السلاسل البارافينية الطويلة وفي السلاسل البارافينية المتفرعة وكذلك تظهر حزم قرب ppm (29) قد تعود إلى مجموعة (CH) في السلاسل البارافينية المتفرعة أيضاً؛ وتظهر حزم أخرى تعود إلى مجاميع (CH_2) في السلاسل البارافينية الطويلة قرب ppm (31.80, 34.50). (1).

- طريقة طيف الأشعة فوق البنفسجية لتقدير الكاربون الأروماتي كميًا

من خلال إجراء الحسابات فقد تم التوصل إلى منحنيات (Calibration curves) يمكن على أساسها حساب محتوى الكاربون الأروماتي في النماذج الأروماتية المستحصلة من مالتين نفطي كركوك والقيارة بطريقة التجزئة بطريقة الإسقاط وميل المنحني (Slope). ويبين الجدول 5 القيم المستحصلة من قياسات طيف الأشعة فوق البنفسجية لنموذج المقارنة القياسي المحضر، حيث تم استخدام هذه المعطيات لرسم المنحني



وايجاد معادلة ميل هذا المنحني؛ حيث ان القيم المستحصلة من ($\sum A$) تمثل مجموع الامتصاصات المستحصلة عند الأطوال الموجية nm (250,260,270,280,290,300,310,320) بينما ($\sum AUCE$) تمثل محصلة الاوزان الناتجة عن القص الاوراق Trace paper للمساحات المستحصلة من المنطقة الأروماتية تحت منحني الطيف للأشعة فوق البنفسجية بين (250nm - 320nm).(1).

$$Y = 14.88X + 9.615$$

$$Y = \sum A.....1$$

$$\sum A = 14.88X + 9.615$$

$$Y = 9.681X + 5.071$$

$$\sum AUCE = 9.681X + 5.071$$

$$Y = \sum AUCE.....2$$

جدول 5 معطيات المنحني القياسي لامتصاص UV في المجال 250-320 nm

مجموع الامتصاصات بين 250-320nm ($\sum A$)	مجموع الامتصاصات بين 250-320nm بطريقة القص ($\sum AUCE$)	نسبة المحتوى الأروماتي الحقيقية %C _A Actual	التركيز V/V
12.7	7.16	0.19	4x10 ⁻⁴
14.1	7.8	0.29	6x10 ⁻⁴
14.2	8.18	0.38	8x10 ⁻⁴
17.4	10.12	0.48	1x10 ⁻²

وبعد تحضير النماذج الأروماتية المستحصلة من مالتين نفطي كركوك والقيارة بطريقة التجزئة تم قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذه النماذج، ويتم إدخال القيم المستحصلة للمجاهيل على معادلات ميل المنحني القياسي وتطبيقها ومن خلال ذلك يمكننا إيجاد قيم المحتوى الكاربوني الأروماتي الحقيقي لهذه المجاهيل بطريقة الاسقاط وميل المنحني الجدول 6. من خلال النتائج يمكن ملاحظة أنها لا تختلف عن النتائج التي حصلنا عليها من الطرائق الأخرى من حيث دلالتها على ارتفاع محتوى الكاربون الأروماتي في النماذج المستحصلة من نفط القيارة الخام مقارنة مع النماذج المستحصلة من نفط كركوك الخام ؛ وبصورة عامة نلاحظ ان الاجزاء المستحصلة بطريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا يكون محتواها من الكاربون الاروماتي اعلى مقارنة مع تلك المستحصلة من طريقة كروماتوغرافيا فقط. كما ونلاحظ ان النتائج المستحصلة من القص $\sum AUCE$ تكون اعلى من تلك المستحصلة من مجموع الامتصاصات $\sum A$ ؛ وقد يعود سبب ذلك إلى التداخلات الطيفية فتؤدي الى اعطاء قيم اكبر في حالة القص مقارنة مع الأخرى، وقد يكون من الممكن تلافي ذلك لو تم استخدام جهاز طيف أشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet spectrometer) ذا دقة وكفاءة أعلى أو لو توفر لدينا طريقة كفؤة لحساب المساحة مثل الـ (Planometer). (1).

جدول 6 قيم المحتوى الكاربوني للنماذج المدروسة بطريقة طيف لامتصاص UV (الكمية) في المجال 250-320 nm



النموذج	مجموع الامتصاصات $\sum A$ بين (250- 320nm)	نسبة المحتوى الاروماتي الحقيقية %C ₉ Actual	مجموع الامتصاصات بين (250-320nm) بطريقة الفصل $\sum AUCE$	نسبة المحتوى الاروماتي الحقيقية %C ₉ Actual
الاجزاء الاروماتية/استخلاص كروماتوغرافيا/القيارة	13.70	27.45	8.00	30.26
الاجزاء الاروماتية كروماتوغرافيا/القيارة	12.53	19.59	7.10	20.96
الاجزاء الاروماتية/استخلاص كروماتوغرافيا/كروك	11.92	15.49	6.90	18.89
الاجزاء الاروماتية كروماتوغرافيا/كروك	11.79	14.62	6.26	12.28

الاستنتاجات والتوصيات:

من خلال موضوع بحث الدراسة حول المقارنة مابين نفط خام كركوك الخفيف ونفط خام القيارة الثقيل، فقد بينت الدراسة مايلي:

1- يحوي نفط خام القيارة على مخلفات عالية مقارنة مع نفط خام كركوك ويمكن ملاحظة ذلك من نسبة الاسفلتين والمواد المستقطبة (Polar) العالية في نفط خام القيارة مقارنة مع نسبتها في نفط خام كركوك. بينما يحوي نفط خام كركوك على نسبة أعلى من المواد المشبعة مقارنة مع نفط خام القيارة ويمكن ملاحظة ذلك من خلال المقارنة ما بين نسب الشموع (Wax) والزيوت (Oils) المستحصلة بطريقة التجزئة طريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا لهذين النفطين. كما وقد بينت الدراسة ان نفط خام كركوك يحوي على نسبة أقل من المواد الأروماتية نفط مقارنة مع خام القيارة ويمكن ملاحظة ذلك من خلال المقارنة ما بين النسب المستحصلة بطريقة التجزئة طريقة الكروماتوغرافيا فقط و طريقة الاستخلاص كروماتوغرافيا. اضافة الى ان من خلال مقارنة النتائج المستحصلة من طريقة التجزئة طريقة الكروماتوغرافيا فقط و طريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا المطبقة على نفط خام كركوك ونفط خام القيارة نلاحظ ان نسب المواد المشبعة في طريقة الكروماتوغرافيا فقط تكون اعلى مقارنة مع نظيرتها المستحصلة من طريقة الاستخلاص - كروماتوغرافيا ولكلا النفطين؛ والعكس صحيح بالنسبة للاجزاء الأروماتية والاجزاء القطبية.

2- عند الاطلاع على النتائج المستحصلة من قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية للنماذج قيد الدراسة نلاحظ انها لم تشر إلى وجود حلقة اروماتية غير معوضة فيها وبعين الوقت أشارت إلى وجود نسب متفاوتة من مركبات أحادية وثنائية ومتعددة الحلقة الأروماتية والمعوضة كما تم ذكره في النتائج والمناقشة.

3- أما النتائج المستحصلة من طيف الأشعة تحت الحمراء يمكننا القول وبصورة عامة ان المركبات المستخلصة بمذيب الهكسان بطرائق التجزئة المالتين نفط كركوك ومالتين نفط القيارة يبدو عليها الطابع البارافيني الطويل السلسلة القليل التفرع مع وجود حلقات نفثينية. وعند الانتقال الى المستخلص التالي المستحصل بمذيب الهكسان - التولوين) نجد ان الصفة الأروماتية والنفثينية قليلة التعويض بالمركبات البارافينية التي بدورها اقصر من ذي قبل وأقل تفرعا، هذه الصفة هي التي تسود في حين نجد ان المستخلص (المستحصل) بواسطة مزيج ثنائي كلوريد الميثيلين - ميثانول) يكون ذا طابع اروماتي نفثيني معوض بسلاسل بارافينية قصيرة كثيرة ومتفرعة بصورة معقدة جعلت من هذه المركبات ان تكون ذات استقطابية عالية ويمكن ملاحظة ذلك من خلال وجود الامتصاصات الخاصة بمجاميع الاستر وخاصة (C=O) و (C-O-R)

4- من خلال النتائج المستحصلة من قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي (1H) و (^{13}C) نلاحظ أنها أضافت إلى المعلومات السابقة ان نفط خام كركوك فيه نسبة تفرع أعلى مقارنة مع نفط خام القيارة وبنفس



الوقت نلاحظ ان نسبة التفرع في النماذج الأروماتية وكللا النفطين المستحصلة طريقة الكروماتوغرافيا فقط تكون اعلى مقارنة مع نظيرتها للنماذج المستحصلة ب طريقة الاستخلاص – كروماتوغرافيا.

5- تم تقدير المواد الأروماتية كميا في النماذج الأروماتية المستحصلة من تجزئة نفط خام كركوك ونفط خام القيارة ايضا بطريقتي الكروماتوغرافيا فقط و الاستخلاص كروماتوغرافيا من خلال قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية ومن ثم حساب القيم المستحصلة من ($\sum A$) مجموع الامتصاصات المستحصلة ضمن مدى الاطوال الموجية (250nm - 320) وكذلك تقدير وحساب ($\sum AUCE$) التي تمثل محصلة مجموع الاوزان الناتجة عن القص الاوراق Trace paper للمساحات المستحصلة من المنطقة الأروماتية تحت منحني الطيف للاشعة فوق البنفسجية بين (250nm - 320) ومقارنتها مع نتائج لنموذج محضر من مزيج لمواد اروماتية نقية.

6- على الرغم من ان الدراسة الحالية كانت متواضعة إلى حدٍ ما في معرفة مكونات المالتين؛ إلا ان فصل تلك المكونات كل على انفراد ومن ثم دراستها بالتقنيات الحديثة على أمل الحصول على نتائج أفضل وخصوصا فيما يخص تقدير المحتوى الكاربوني الأروماتي ستكون الحاجة ملحة بالتأكيد إلى استخدام أجهزة حديثة غير متوافرة حاليا مثال على ذلك تحليل) العناصر الكلي Ultimate analysis والوزن الجزيئي وكروماتوغرافيا الغاز للوصول إلى الهدف المطلوب من أجل الوصول إلى النسب الحقيقية والاستفادة منها في دراسات مستقبلية أخرى.

المصادر: References

- 1- الأجار، ر.ق.، علي، ل. ح.، (2010) "رسالة ماجستير" جامعة الموصل، كلية العلوم، قسم الكيمياء.
- 2- Simanzhenkov, V.; and Idem, R., (2003), "Crude oil chemistry", Marcel Dekker, INC., New York, pp. 187.
- 3- سليم ز. م.، (1985)، "رسالة ماجستير" جامعة الموصل، كلية العلوم، قسم الكيمياء.
- 4- Al-Dobouni, I. A., (1977), "M.Sc Thesis", Mosul university, College of Science, Department of chemistry.
- 5- Ali, L. H. and Al-Sayigh, H. Y., (1978), "Symposium on characterisation of heavy crude oil and petroleum residue, Lyon, France, PP. 513-519.
- 6- Al-Sayigh, H. Y., (1978), "M.Sc. Thesis", Mosul university, College of Science, Chemistry Department.
- 7- Ramathan, A. M., (1978), "M.Sc. Thesis ", Mosul university, College of Science, Chemistry Department.
- 8- صالح ، ج. م . ، (1980)، " كيمياء السطح والعوامل المساعدة " ، مطبعة كلية العلوم، جامعة بغداد ص 13
- 9- Henglein, F. A., And Dr.,h.c., (1969), "Chemical technology", Ed. 1ST, Verlag Chemie, London.



10- أبوث ، د. ؛ واندروس ، أر . إس . ، (1982)، "دراسة تمهيدية في الكروماتوغرافيا" ، كلية العلوم ، العراق ، ص 20.

11- Speight, J. G., (2001), "Hand book of petroleum analysis", A John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 158, pp. 85, 225, 234, 236, 242-255, 273, 274.

12- Kuriacose, J. C., And Rajarm, J., (1984), "Chemistry in engineering and Technology", Vol. 1, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, pp. 158, 159, 160.

13- Waddams, A. L., (1973), "Chemicals from petroleum", A. Lawrence Waddams, London, pp. 212, 213, 238.

14- McLean, J. D., And Kilpatrick, P. K., (1997), "Comparison of precipitation and extrography in the fractionation of crude oil residua", Energy & Fuel, Vol. 11, pp. 570-585.

15- Grashol, T. A., (2005), "Investigation of asphaltene precipitation mechanisms on the Gyda Field", Dept. of Petroleum Engineering & Applied Geophysics, Norwegian university of science and technology.

16- Aske, N., "Ph.D. Thesis", (2002), Department of chemical engineering, Norwegian university of science and technology.

17- البوتاني ، ع.س. ع . ، (2007)، "اطروحة دكتوراه " ، جامعة الموصل ، كلية التربية ، قسم الكيمياء.

18- Agrawala, M., (2001), "M.SC. Thesis", university of Calgary, College of Science, Department of chemical & petroleum engineering. 74- Parkes, G. D. and Phil, M. A., (1951), "Moller's modern inorganic chemistry", Longamns, Green and Co.Ltd., London.

19- Solaimany, A.R.; and Bayandory, N.L., (2008), "Investigation of Asphaltene Stability in the Iranian crude oils", Iranian Journal Chemical Engineering, Vol. 5, No.1.

20- Fan, T. and Buckley, J. S., (2002), "Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils" Energy & Fuels, Vol.16, pp. 1571-1575,. Cited by Schwartz, R.D.; and Brasseaux, D. J., (1999), "Separation of Saturated hydrocarbons from petroleum residues.

21- Mansoori, G.A.; Vazquez, D.; and Shariaty-Niassar, "Polydispersity of heavy organics in crude oil and their role in oil well fouling", Journal of petroleum science and Engineering, xx (2007), XXX-XXX.

22- Parkes, G. D. and Phil, M. A., (1951), "Moller's modern inorganic chemistry", Longamns, Green and Co.Ltd., London.



- 23- Gruse, W. A., and Stevens, D. R., (1960), "Chemical technology of petroleum", Ed., 3rd, McGraw-Hill book company, INC, New York, pp.310, 318.
- 24- Speight, J. G., (2002), "Chemical and Process design handbook", McGraw-Hill, New York, pp.2.42, 2.43.
- 25- علي، ل. ح. والدبوني، ع. ع.، (1986)، "النفط المنشأ والتركيب والتكنولوجيا"، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، ص 9، 14-15، 183-165، 229.
- 26- جيمس أي. إم. وبريجارد إف. إي.، (1985)، "الكيمياء الفيزيائية العملية"، مطابع جامعة الموصل – مديرية مطبعة الجامعة، ص 194، 443.
- 27- Al-Abachi, M. Q. and Al-Ghabsha, T. S., (1986), "Fundamentals of analytical chemistry", Mosul university press, PP.303-310,413.
- 28- محمد ف. ج.؛ فروحة، ص. م. وقصير ز. م.، (1984)، "التحليل الكيميائي الآلي" مطبعة جامعة بغداد، ص 47، 49، 51، 53، 56، 57، 59، 123، 130، 131.
- 29- Ali, L. H.; and Al-Ghannam, K. A., (1981), "Investigation into asphaltenes in heavy crude oils", Fuel, Vol. 60, pp. 1043-1046.
- 30- Hirsch, D. E., Hophkns, R. L., Coleman, H. J., Cotton, F. O. and Thompson, C. J., (1972), "Separation of High-boiling petroleum distillates using gradient elution through Daul-Packed (Silica gel Alumina gel) Adsorption columns", Analytical chemistry, Vol. 44, No. 6, pp. 915-919.
- 31- 99- Speight, J. G., (1980), "The chemistry and technology of petroleum", 3P Marcel Dekker Inc., New York.