

الباب الثالث

الوقوف والإحتراق
وقود الآلات
وقود الجازولين

الباب الثالث

الوقود والاحتراق

(وقود الآلات - وقود الجازولين)

أولاً : الوقود والاحتراق :

إن تطبيق مبادئ حسابات نسب اتحاد المواد على المسائل المتضمنة الوقود والاحتراق من الأهمية بمكان في مجال الصناعات الحديثة . ولقد طورت طرق معينة لحساب النتائج بسهولة وبسرعة دون الحاجة إلى أجهزة معقدة وباهظة التكاليف للحصول على تلك النتائج .

أصناف الوقود :

تصنف أنواع الوقود من حيث طور المادة إلى ثلاثة أصناف رئيسية : الصلبة والسائلة والغازية . ومعالجة المسائل المتضمنة هذه الأصناف المختلفة متشابهة في حسابات نسب اتحاد المواد ولذا ، فطور الوقود ليس مهماً جداً في دراسة الطرق المختلفة للاستفادة من المعلومات المتوفرة ذات العلاقة .

القيمة الحرارية :

إن من أهم صفات الوقود قيمته الحرارية . وتمثل القيمة الحرارية كمية الحرارة المنبعثة عن احتراق كامل لكمية معينة من الوقود . والمواد

الرئيسية الناتجة عن الاحتراق الكامل للوقود هي ثاني أكسيد الكربون والماء . ويتكون ثاني أكسيد الكربون من تأكسد الكربون في الوقود ، كما يتكون الماء من تأكسد الهيدروجين في الوقود بالإضافة إلى الماء الموجود في الوقود في الأصل .

ونظراً لوجود كميات متفاوتة من الماء في أنواع الوقود المختلفة ، فهناك طريقتان شائعتان للتعبير عن القيمة الحرارية . القيمة الحرارية الإجمالية (Gross Heating Value) وتعرف بكمية الحرارة المنبعثة عن الاحتراق الكامل لوحدة وزن من الوقود تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة معينة ، مثل 291 ك ، عندما يتكثف جميع الماء الموجود في الأصل والماء المتكون خلال التفاعل إلى ماء سائل عند هذه الدرجة الحرارية (وهي 291 ك) . والقيمة الحرارية الصافية (Net Heating Value) وتعرف بكمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق الكامل لوحدة وزن من الوقود تحت ضغط ثابت عند درجة حرارة معينة ، مثل 291 ك ، عندما تكون كل النواتج بضمنها الماء في الحالة الغازية عند هذه الدرجة الحرارية (291 ك) .

والقيمة الحرارية الإجمالية أكبر من القيمة الحرارية الصافية بمقدار حرارة التبخر الكامنة (Latent Heat of Vaporization) لجميع الماء الموجود في الأصل في الوقود والماء المتكون خلال احتراق الهيدروجين . الجدول (5-5) يبين القيم الحرارية لبعض المواد المهمة الموجودة كمكونات للوقود .

جدول القيم الحرارية الكيلو مولية عند ضغط 1.013 بار ودرجة حرارة

291 ك

القيمة الحرارية الصافية	القيمة الحرارية الإجمالية	نواتج الاحتراق CO, CO ₂ , SO ₂ في الحالة الغازية	الحالة	الوقود
393.663	393.663	CO ₂	OC صلب	كربون (جرافيت)
110.600	110.600	CO	C صلب	كربون (جرافيت)
283.070	283.070	CO ₂	CO غاز	أول أكسيد الكربون
241.993	286.024	H ₂ O	H ₂ غاز	هيدروجين
802.853	890.937	H ₂ O, CO ₂	CH ₄ غاز	ميثان
1.428.769	1.560.907	H ₂ O, CO ₂	C ₂ H ₆ غاز	إيثان
2.045.336	2.221.504	H ₂ O, CO ₂	C ₃ H ₈ غاز	بروبان
2.660.181	2.880.403	H ₂ O, CO ₂	n-C ₄ H ₁₀	بيوتان
1.323.822	1.411.906	H ₂ O, CO ₂	C ₂ H ₄ غاز	إيثيلين
1.256.415	1.300.469	H ₂ O, CO ₂	C ₂ H ₂ غاز	استيلين
1.927.688	2.059.826	H ₂ O, CO ₂	C ₃ H ₆ غاز	بروبيلين
3.137.631	3.269.746	H ₂ O, CO ₂	C ₆ H ₆ سائل	بنزين
296.932	296.932	SO ₂	S صلب	كبريت

الهواء الزائد Excess Air :

الهواء هو مصدر الأكسجين اللازم للتأكسد في أكثر عمليات الاحتراق. ومن الممارسة الشائعة إدخال أكسجين (أو الهواء) أكثر مما يتطلب فعلياً للتأكد من توفر كمية كافية من الأكسجين ، وهذا يعنى أن بعض الأكسجين الزائد يخرج ضمن الغازات الناتجة دون تغيير.

ويعرف الهواء الزائد بكمية الهواء المزودة عن تلك الكمية الضرورية نظرياً للتأكسد الكامل للمواد القابلة للاحتراق في الوقود . والنسبة المئوية للهواء الزائد يساوي 100 مضروباً بنسبة كمية الهواء الزائد إلى كمية الهواء المطلوبة نظرياً .

وتوجد عدة طرق للتعبير عن النسبة المئوية للهواء الزائد كما مبين أدناه :

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = 100 \times \frac{\text{الهواء الزائد}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}}$$

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = 100 \times \frac{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الضروري نظرياً}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}}$$

$$\text{النسبة المئوية للهواء الزائد} = 100 \times \frac{\text{الهواء الزائد}}{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الزائد}}$$

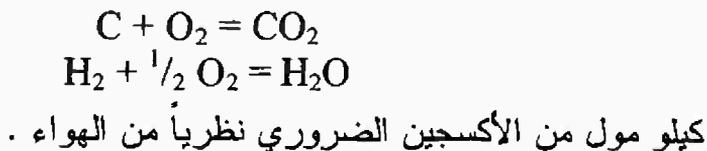
مثال الهواء الزائد في عملية الاحتراق :

في عملية احتراق 100 كجم من الفحم يحتوى على 80% وزناً كربون و 10% وزناً هيدروجين و 10% وزناً رماد ينتج غاز يحتوى على 60 كيلو مول نيتروجين إضافة إلى CO و CO₂ و O₂ و H₂O . المطلوب حساب النسبة المئوية للهواء الزائد .

الحل :

أساس الحل : 100 كجم من الفحم .

كمية الهواء الضرورية نظرياً هي الكمية اللازمة لإحراق 80 كجم كربون إلى ثاني أكسيد الكربون زائداً الكمية اللازمة لإحراق 10 كجم من الهيدروجين إلى ماء .



$$O_2 \text{ كيلو مول } 9.14 = \frac{(1)(10)}{(2.02)(2)} + \frac{(1)(80)}{12} =$$

وباعتبار الهواء 21% مولاً O_2 و 79% مولاً N_2 ، فيوجد 100 مول من الهواء المزود لكل 21 مول من الأكسجين المزود أو : مول من الهواء الضروري نظرياً :

$$43.5 \text{ كيلو مول} = \frac{(100)(9.14)}{21} =$$

على أساس 100 كجم من الفحم ، يوجد 60 كيلو مول نيتروجين في الغاز الناتج . وحيث يمكن اعتبار النيتروجين كمادة رابطة ، 60 كيلو مول من النيتروجين يجب أن تجهز مع الهواء المزود الأصلي ، أو مجموع الكيلو مولات للهواء المجهز فعلياً :

$$76.0 \text{ كيلو مول} = \frac{(100)(60)}{(79)} =$$

$$(100) \frac{\text{مجموع الهواء} - \text{الهواء الضروري}}{\text{الهواء الضروري نظرياً}} = \text{النسبة المئوية للهواء الزائد}$$

$$\% 74.7 = \frac{(43.5 - 76.0)}{43.5} =$$

ولا يؤثر عدم تأكسد بعض الكربون في الفحم بصورة كاملة على حساب النسبة المئوية للهواء الزائد في أى حال .

الوقود السائلة والغازية :

تتألف الوقود السائلة أساساً من الكربون والهيدروجين فى شكل هيدروكربونات مختلفة . وبعض المكونات الشائعة للوقود الغازية هى الميثان والإيثان والبروبان وأول أكسيد الكربون والهيدروجين والنيتروجين وثاني أكسيد الكربون .

يعبر دائماً تقريباً عن الوقود الصلبة والسائلة على أساس الوزن بينما يعبر عن تحاليل الوقود الغازية على أساس الفحم .

عملية إنتاج أكسيد الكالسيوم (الجير) :

يتم الحصول على أكسيد الكالسيوم بتسخين كربونات الكالسيوم فى فرن الجير (Lime Kiln) فيشحن الفرن بحجر الكلس الذى يحترق على كربونات الكالسيوم وتزود الحرارة اللازمة بإحراق وقود صلبة أو سائلة . ويطلق على عدد الكيلو جرامات من أكسيد الكالسيوم الناتجة لكل كيلو جرام واحد من الوقود المجهز بنسبة الوقود (Fuel Ratio) ويمكن حساب نسبة الوقود هذه من تحاليل الوقود والغازات الناتجة .

مثال حساب نسبة الوقود في فرن الحير من تحاليل الوقود والغازات الناتجة:

حجر الكلس يحتوى على CaCO_3 ومادة خاملة تحرق مع فحم الكوك الذي يحتوى على 80% وزناً كربون ، 20% وزناً رماده وتركيب الغازات الناتجة حجماً هر 25% CO_2 و O_2 و 70% N_2 فإذا تحلل كل كربونات الكالسيوم إلى CaO و CO_2 واحتراق كل الكاربن في الكوك إلى CO_2 .
فالمطلوب حساب نسبة الوقود .

الحل :

أساس أبحل : 100 كيلو مول من الغاز الناتج .

يوجد 25 كيلو مول CO في الغاز الناتج .

= 25 كيلو مول كربون = 25 كيلو مول أكسجين .

مجموع كيلو مولات أكسجين في الغازات الناتجة

= 25 + 5 = 30 كيلو مول .

عدد كيلو مولات الأكسجين المجهز من الهواء على أساس النيتروجين في الغازات الناتجة .

$$18.6 = \frac{(20)(70)}{(79)} =$$

الفرق بين عدد كيلو مولات الأكسجين الموجودة في الغازات وعدد

كيلو مولات الأكسجين المجهزة من الهواء يجب أن تكون في تركيب CO_2 الناتج من تحلل CaCO_3 . لذلك فعدد كيلو مولات الأكسجين في CO_2 الناتج

من تحلل $\text{CaCO}_3 = 30.0 - 18.6 = 11.4$.

لكل مول واحد من الأكسجين في CO_2 الناتج من التفاعل :



يتكون مول واحد CO_2 ومول واحد CaO . لذلك فمجموع كيلومولات أكسيد الكالسيوم المتكون = 11.4 كيلو مول .

$$(11.4) (56) = 638 \text{ كجم CaO متكون .}$$

وحيث يوجد 25 كيلومول CO_2 فى الغاز الناتج ، 11.4 مول ناتج عن تحلل CaCO_3 ، أو $11.4 - 25.0 = 13.6$ كيلو مول CO_2 ناتج عن احتراق الكوك .

وهذا يعنى :

(13.6) (12) = 163 كيلو جرام كربون مجهز من الكوك لكل 100 كيلو مول من الغاز الناتج . ويوجد 100 كجم من الكوك فى الأصل لكل 80 كجم من الكربون فى الكوك ، لذلك فمجموع الكيلو جرامات من الكوك المجهز =

$$204 \text{ كجم} = \frac{(100)}{80}$$

$$3.13 = \frac{638}{204} = \frac{\text{كجم CaO تكون}}{\text{كجم وقود استعمل}} = \text{نسبة الوقود}$$

ثانياً : وقود الآلات

القدرة الناتجة (Power Output) ونوعية الوقود :

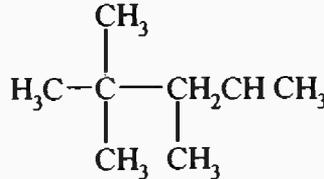
يمكن الاستدلال من علم الديناميكا الحرارية (Thermodynamics) بأن القدرة الناتجة والكفاءة الميكانيكية (Mechanical Efficiency) تزداد بازدياد نسبة الانضغاط (Compression) في الآلة حيث تعرف بأنها نسبة حجم الغاز عند قاعدة شوط الهبوط (Down Strok) إلى حجم الغاز بين نفس السطوح عند نهاية شوط الصعود (Up Strok) .

درجة الأوكتين (Octane Rating) :

إن نظام تصنيف وقود البنزين هو قياس العدد الأوكتيني ، وفي ذلك الوقت اتخذت جزئية البارفين المتفرعة ، أي :

2,2,4-Trimethyl pentane (ايسو أوكتان)

كأفضل وقود هيدروكربوني لمحرك قياسي .



هناك مركب هيدروكربوني يطلق عليه الهيبتان الاعتيادي (Normal heptane) وله نفس درجة غليان الايسواوكتين إلا أنه وقود ردي جداً . تحضر أنواع الوقود القياسية من خليط من هاتين المادتين وقد اعتبر الايسواوكتين ذي عدد اوكتيني (100) بينما الهيبتان الاعتيادي ذي عدد اوكتيني صفر . إن مزيج هاتين المادتين بنسب متفاوتة يؤدي إلى الحصول على وقود لعدد أوكتين يعتمد على نسب مكونات المزيج . وعند إجراء

الاختبار يوضع نموذج من الوقود في محرك الاختبار القياسي وترفع نسبة الانضغاط تدريجياً حتى حدوث مستوى معين من الفرقعة.

إن العدد الأوكتيني الذي يتم الحصول عليه باستخدام محرك اللجنة التعاونية للوقود (Co-op Fuel Research Committee) يطلق عليه بعدد الأوكتين البحثي (Research Octane Number) وذلك لتمييزه من النوع الآخر الذي يطلق عليه بعدد أوكتين المحرك (Motor Octane Number) . ونظراً لكون المحرك القياسي يختلف عن محرك السيارة فإن الوقود قد يتصرف بشكل مختلف عند استخدامه في السيارة لذا فإن عدد أوكتين المحرك كان قد استعمل لغرض تقييم الأنواع المختلفة من الوقود للتعبير عن فرقعة محرك السيارة .

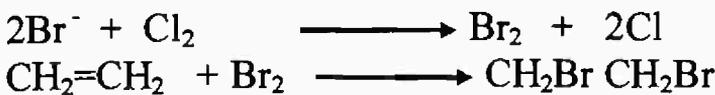
تختلف طريقة الاختبار بعدد أوكتين المحرك عن طريقة عدد الأوكتين للبحث بثلاثة عوامل رئيسية وهي سرعة المحرك ، زمن الشرارة ، ودرجة حرارة الخليط . عند استخدام طريقة المحرك تكون درجة حرارة الخليط 148.9 وتتغير الشرارة بتغير نسبة الانضغاط بينما تكون سرعة المحرك تساوي 900 دورة في الدقيقة مقارنة بطريقة البحث حيث تساوي 600 دورة في الدقيقة . وهذه الطرق المختلفة تعطي أعداداً متشابهة باستثناء البرافينات والايسوبرافينات ، وبصورة عامة يكون عدد الأوكتين للبحث أعلى . وبما أن عدد الأوكتين للبحث يبين ميل الوقود لحدوث الفرقعة في المحرك عند سرعة منخفضة وعدد الأوكتين للمحرك عند سرع ودرجات حرارية عالية ، فإن الفرق بين قيمة الأول والثاني هي قياس لحساسية الوقود اتجاه درجة الحرارة. فإذا كان نفس البنزين له عدد أوكتين للبحث يساوي 80 وعدد أوكتيني للمحرك يساوي 75 فإن حساسية الوقود خمسة وحدات وتزداد الحساسية بزيادة كميات المواد الهيدروكربونية الغير مشبعة والحلقية في الوقود .

تتغير أعداد الاوكتين للمحرك مع غني الخليط (Richness of the mixture) بحيث يوجد للكازولين عدنان ، فمثلاً غني / فقير بالمواد المطلوبة . 89/87

تستخدم اعداد الاوكتين للبحث بطريقة أوسع وأن درجة الاوكتين تشير إلى عدد الاوكتين للبحث ما لم يذكر شيء مخالف بهذا الخصوص . وبالرغم من أن مادة رابع ايثيل الرصاص قد مضى على استخدامها أكثر من ثلاثين عام لتحسين البنزين فإنه لحد الآن لا يوجد محسن أفضل منه للاستعمال وأن المواد الخام لتحضير مادة رابع ايثيل الرصاص هي كتلة من الرصاص الخام ومعنن الصوديوم والاثيلين وكلوريد الهيدروجين . يذاب الرصاص ويملغم مع الصوديوم المعدني في محيط خامل وأن السبيكة الناتجة وهي في حالة دقائق صغيرة تتفاعل مع الكلوريد الايثيلي كالآتي :



ومن المعروف بأن احتراق رابع ايثيل الرصاص يترك راسباً من الرصاص وأكسيد الرصاص فقد أضيف الكلوريد الثنائي والبروميد الثنائي لمادة الاثيلين لتكوين خليط يطلق عليه سائل الاثيل (Ethyl Fluid) . أثناء احتراق الخليط يتكون كلوريد وبروميد الرصاص والتي تخرج مع العادم (إن هذه المركبات سامة وعليه يجب عدم استعمال رابع ايثيل الرصاص لأغراض أخرى) . لغرض توفير عنصر البرومين بكميات كافية لتكوين سائل الاثيل فإنه من الضروري ايجاد مصادر أخرى لهذا العنصر وقد وجدت أملاح البروميد في ماء البحر صالحة لهذا الغرض . فبالرغم من تركيزه المنخفض في ماء البحر وهو حوالي 67 جزء من المليون فقد وجدت طريقة للاستفادة منه كما مبين في التفاعلات الكيميائية البسيطة التالية :



ثالثاً : وقود الجازولين

يختلف الجازولين الحديث عن مستطرات البترول الخام الخفيفة (ذات درجة الغليان المنخفضة) والتي يستحصل عليها بالتقطير المباشر (Straight Distillation) والتي استخدمت في السيارات القديمة . كذلك يختلف عن الخليط المتكون من الجازولين المستططر مباشرة (Straight-run gasoline) وغازولين التكسير الحراري (Cracked gasoline) مع رابع ائيل الرصاص والذي استعمل في العشرينات من هذا القرن . يحتوى البنزين الحديث على مركبات هيدروكربونية غير موجودة في البترول الخام الطبيعي ، وإذا وجدت فهي بكميات ضئيلة . إن الطرق الحديثة لتصنيع الوقود تطورت بفضل الباحثين الكيميائيين . وتوجد عدة عمليات صناعية لتحسين الجازولين منها : إزالة البيوتان (debutanization) إزالة الغازات المذابة السريعة التطاير (stabilization) ، الاكللة (alkylation) وهي استبدال الهيدروجين بشق اليفاتي هيدروكروني ، (polymerization) وهي تضاعف الأصل ، تماثل التركيب (isomerization) ، المعالجة الكيميائية أو الحرارية (treating) ، التهذيب الكيميائي ، وطرق مشابهة ومعظم هذه العمليات الصناعية تتضمن بعض التحول الكيميائي وهي مستعملة في المصافي الحديثة.

التكسير (Cracking) :

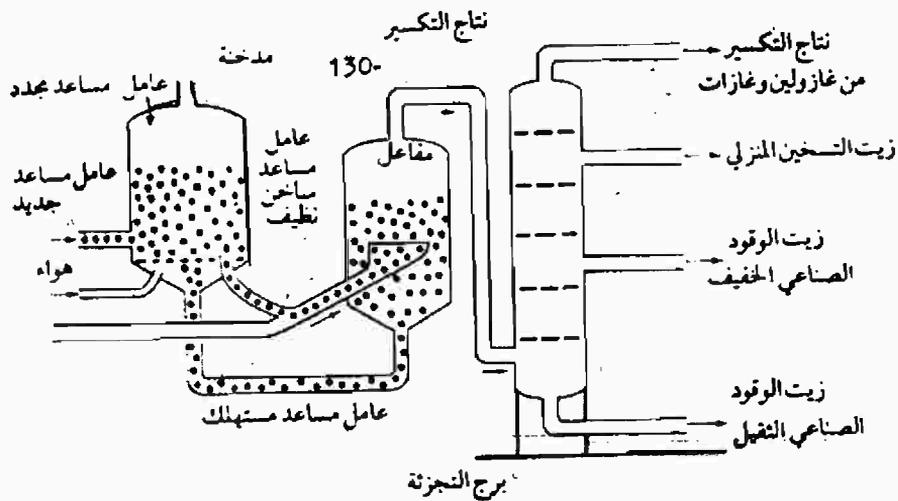
يحتوى البترول الخام بشكل عام على نسبة محدودة من الجازولين الطبيعي . وبسبب الزيادة الهائلة في استعمال الجازولين فقد تطورت طرق صناعية متميزة لتحقيق زيادة نسبة الجازولين المستحصل عليها من المركبات

البتروولية الثقيلة . ومن هذه الطرق هي عمليات التكسير الحراري التي ضاعفت من كمية الجازولين المشتق من البرميل الواحد للنفط الخام . تتضمن عمليات التكسير الحراري معالجة المركبات الثقيلة حرارياً . ولإنجاز عملية التكسير الحراري يعرض المركب النفطي لدرجة حرارية عالية وضغط عال لفترة زمنية معينة حيث يتم تكسير الهيدروكربونات ذات السلاسل الكربونية الطويلة إلى مشتقات ذات سلاسل قصيرة ، إضافة إلى تكوين نسب متفاوتة من الأوليفينات نتيجة تكسير الرابطة الكيميائية بين الهيدروجين والكربون ومن ثم تكوين رابطة مزدوجة . قد تستمر عملية إزالة الهيدروجين في المركب الهيدروكربوني إلى حدود تكوين فحم الكوك . من التفاعلات ذات الأهمية في عمليات التكسير الحراري تكوين المتماثلات الهيدروكربونية وبعض المركبات الحلقية . إن هذه التغيرات بمجموعها تؤدي إلى زيادة العدد الأوكسيني .

التكسير بالحفز الكيميائي (Catalytic cracking) :

إن ميكانيكية التكسير بالحفز الكيميائي تختلف عن التكسير الحراري حيث أن التكسير بالحفز الكيميائي يتضمن امتصاص جزيئة المشتق البتروولي الملتصقة بسطح العامل المساعد ثم التفاعل الكيميائي وإعادة ترتيب الجزيئة ومجها (Desorption) وخطوات أخرى تشغل انتباه العديد من مختبرات البحوث البتروولية . ولقد استخدم أول جهاز للتكسير بالحفز الكيميائي طبقة ثابتة من حفاز جل الالومينا والسليكا (Alumina-Silica gel) ، أما الآن فتستعمل طبقة سائلة من الحفز وبصورة واسعة في الأجهزة الضخمة للتكسير بالحفز الكيميائي في المصافي الحديثة . تتكون هذه الأجهزة من مفاعل ومجدد

كيميائي (Regenerator) وأن المجدد أكبر حجماً ، وفي بعض الأنواع يكون
المفاعل والمجدد جنباً إلى جنب .



وحدة التكسير بالحفز الكيميائي

وتتكون المادة الأولية للتكسير من البترول الخام المختزل (Reduced crude) وزيت الغاز (Gas Oil) ومشتقات بترولية مباشرة أخرى ، حيث تسخن المادة الأولية وعند دخولها المفاعل يدخل أيضاً العامل المساعد قسادم من المجدد على شكل مسحوق أو دقائق . تحدث عملية التكسير على سطح العامل المساعد وذلك أثناء دورانه مع بخار المشتق البترولي في المفاعل الذي فيه الضغط يساوي 10×62.01 إلى 10×82.68 نيوتن / متر مربع ودرجة حرارية تساوي 538 درجة مئوية ، تخرج المواد الأكثر تطايراً من أعلى المفاعل إلى برج التجزئة ، وأن ناتج التكسير يحتوي على نسبة أكبر من المركبات العطرية والايسوبرافينات وكميات أقل من الأوليفينات الثنائية المسبب لتكوين الصمغ الراتينجي مقارنة مع التكسير الحراري . وأثناء عملية

التكسير يأخذ قسم من العامل المساعد الكيميائي السائل بصورة مستمرة من مجمع سفلي في المفاعل وبواسطة هواء مضغوط يدفع إلى المجدد حيث فيه تحرق المخلفات الكربونية من سطح العامل المساعد الكيميائي وقد تصل فيه درجة الحرارة إلى 593°م أو أكثر . بالنسبة لغازات المداخن الحارة فتمر خلال مرجل للاستفادة من الحرارة الفائضة لتوليد البخار ، ثم إلى فرازة مخروطية (cyclone) ومرسبات لإزالة العامل المساعد الكيميائي الذي هو على شكل غبار أو مسحوق . في هذه العملية حوالي 17272 إلى 35560 كيلو جرام من العامل المساعد الكيميائي يعاد توليده في الدقيقة الواحدة . وإن دقائق العامل المساعد التي تحمل مع الأبخرة إلى برج التجزئة فإنها تتجمع في أسفل البرج مع المشتق البترولي الثقيل والتي تعاد مرة أخرى .

استخلاص منتجات التفاعل (Recovery of Reaction Products) :

لم تعد الغازات الخفيفة الناتجة من عملية التكسير تطلق إلى الجو أو تحرق حيث أنها مواد خام مفيدة لتصنيع أنواع جديدة من الوقود ومواد أخرى مثل مقاوم لتجمد (Anti-Freeze) ومواد لدائنية ومطاط صناعي . فالغازات التي تحتوي على ثلاث ذرات من الكربون أو أقل يمكن إزالتها في وحدة إزالة البروبان (Depropanizer) والمركبات التي تحتوي على أربع ذرات من الكربون أو أقل يمكن إزالتها في وحدة إزالة البيوتان (Debutanizer) . أما المواد الطيارة الخفيفة جداً فترسل إلى برج التركيز (Stabilization tower) لإزالة الغازات الذائبة ، وإن هذه الغازات قد تحمل معها كميات من الأبخرة الطيارة المكونة للجازولين والتي يجب استرجاعها بغسل هذه الغازات بمشتق بترولي في برج امتصاص (Absorption tower) حيث يمتص المشتق البترولي هذه الأبخرة الطيارة والتي تستخلص

فيما بعد بواسطة التقطير . إن هذه المواد الطيارة جداً تحفظ في خزان مجمد وذلك لكون الضغط البخاري (Vapour pressure) لها عالي جداً عند درجات الحرارة العادية . فالتجميد يخفض قيمة الضغط البخاري . إن هذه المواد بعد استخلاصها تضاف إلى البنزين العادي لتحسين قابليته في بدء اشتغال المحرك وخاصة في وقت الشتاء .

المعاملة الكيميائية (Treating) للجازولين :

بالنظر لاحتواء بنزين التكسير (البنزين الناتج من عملية التكسير) على كميات كبيرة من الاولييفينات فإنه يتميز بميله لتكوين مركبات صمغية (Gummy polymers) وأجسام ملونة . إن هذا التغير في اللون قلل من أهمية بنزين التكسير في المراحل السابقة حيث عولج بإضافة صبغة قابلة للذوبان في المشتق البترولي ، بينما المعالجات الكيميائية الحديثة تتمكن من إزالة أية صفات غير مرغوبة وتقوى المحاسن الممتازة لأنواع بنزين التكسير . فالمواد المانعة للأكسدة كمشتقات الأمينو لمركب الفينول تضاف إلى البنزين كمواد مانعة للبلمرة وتكوين الصمغ . المواد الأثرية للمعادن مثل النحاس تشجع تكوين الصمغ ويمكن إزالتها بإضافة كميات قليلة من مشتق الامينو الثنائي للبروبان .

إن الكبريت يعتبر عنصراً غير مرغوب تواجده في الوقود ، وإن المسئول في المصفاة البترولي منشغل أكثر من أية وقت سابق بموضوع إزالة المركبات التي يدخل الكبريت في تركيبها حيث أن للكبريت تأثير سام على أنواع عديدة من العوامل المساعدة الكيميائية التي تستعمل لتصنيع الأنواع المختلفة للبنزين ذي العدد الاوكتيني العالي . أيضاً أن المركبات الكبريتية الموجودة في البنزين تتفاعل مع رابع ايثيل الرصاص المضافة مما يؤدي إلى

تقليل عدد الاوكتين . إن عنصر الكبريت يتفاعل مع الحديد والنحاس ومعادن أخرى وكبريتيد الهيدروجين يتفاعل مع الخارصين والنحاس والحديد ويسبب تقصف المعدن والانتفاخ الهيدروجيني في أجهزة المصافي . الكبريتيدات العضوية والكبريتيدات المضاعفة (polysulphidesn) والـ (thiophenols) تميل إلى تكوين أوساخ تترسب (Sludge) في خزان البترول أو خزان البنزين وتتميز مركبات الـمركبتان والثيوكحولات (mercaptans or thioalcehols) بروائح كريهة جداً . فمثلاً الرائحة الكريهة لمركب بيوتيل مركباتان (butyl mercaptan) فقد أطلق قديماً على السيارة اسم العربة ذات الرائحة الكريهة حيث ان المصافي النفطية في ذلك الوقت لم تقم بإزالة هذه المركبات الكبريتية . إن احتراق أى مركب كبريتي يؤدي إلى توليد غاز ثاني وثالث أكسيد الكبريت والتي تتحد مع البخار المتكون من احتراق الهيدروجين في المركبات الهيدروكربونية مؤدية إلى تكوين حوامض تسبب تآكلاً شديداً .

إزالة الكبريت :

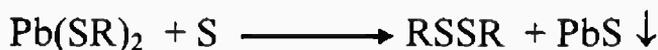
توجد عدة عمليات صناعية لإزالة الكبريت من الوقود وذلك بإضافة أكسيد النحاس إلى البترول الخام الحار . إن المعالجة باستخدام معادن مطحونة مثل النحاس وحتى الصوديوم والبوتاسيوم كانت قد استعملت . فقد وجد أن الكبريتيدات المعدنية تمتص مواد الـمركبتان وأن كبريتيد الهيدروجين يمكن إزالته بسهولة باستعمال الصودا الكاوية .



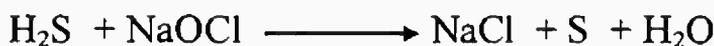
تستعمل مادة الـ بلوميث الصوديوم sodium plumbite وهي فعالة في إزالة المركبات mercaptans وذلك بتحويلها إلى مركبتيـد الرصاص . Lead mercaptide



إذا كان الأساس R لمادة المركبتيـد كبير فإن المركب يمكن أن يذوب في المشتق البترولي وعليه معالجة المركبتيـد مع الكبريت يؤدي إلى تحويله إلى كبريتيـد ثنائي (disulphide) ويسترجع الرصاص على شكل كبريتيـد الرصاص .



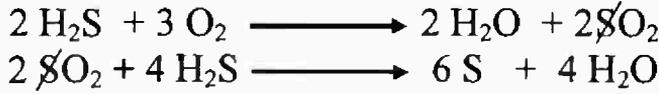
إن الكبريتيـدات الثنائية والتي تذوب في البنزين هي عديمة الرائحة ولكن غير مرغوب فيها . يمكن أيضاً تحلية (sweetening) المشتقات البترولية باستعمال عامل مؤكسد قلوي مثل هايپوكلورات الصوديوم .



ومن الممكن أيضاً أكسدة الكبريت الموجود في المركبات الهيدروكربونية إلى سلفونات RSO_3Na .

في بعض عمليات التكسير والتهذيب تحول المركبات الكبريتية إلى كبريتيـد الهيدروجين الذي يستخلص منه الكبريت الحر وذلك بالتأكسد الجزئي

وتفاعل ثاني أكسد الكبريت الناتج مع كمية إضافية من كبريتيد الهيدروجين وتتخلص التفاعلات الكيميائية بالمعادلات التالية :



هناك مركبات أخرى تستعمل في المعالجة وتحلية المشتقات البترولية مثل كلوريد النحاسيك والبوكسات المنشطة (Activatod bauxite) أو القواعد العضوية مثل فينولات الصوديوم و Sodium isobutyrate و Ethanolamines و p-phenylene diamine .

الجازولين الطبيعي :

الجازولين الطيار جداً يطلق عليه اسم الجازولين الطبيعي أو جازولين رأس الغطاء والذي يحصل عليه من الغاز الطبيعي بعد تخليصه من المركبات الهيدروكربونية التي تحتوى على أربع أو سبع ذرات كربون (C₄ to C₇) فالغاز الطبيعي الذي يحتوى على أبخرة هذه المركبات الهيدروكربونية يقال عنه رطب (wet) وعندما يحتوى بصورة رئيسية الميثان يقال عنه جاف (Dry) أو فقير (Lean) يطلق على الجازولين المستخلص باسم غاز الغطاء حيث يستحصل عليه من الغاز الذي يتجمع أو يخرج من رأس الغطاء للبئر البترولي .

يمكن استخلاص هذه الأبخرة من رأس الغطاء بثلاث طرق:

(1) بواسطة تأثير الضغط والتبريد ثم تثبيت السائل المتكثف فى برج التركيز

(2) بواسطة عملية الامتصاص في مشتق بترولي خفيف ثم استخلاصه في برج تقطيره

(3) بواسطة عملية امتزاز (Absorption) على سطح فحم نباتي أو حيواني أو على سطح جل السليكا أو الألومينا .

أن الطريقة الأخيرة جيدة بشكل خاص عندما يكون تركيز هذه الأبخرة في الغاز الطبيعي منخفض يستخلص وقود الجازولين من الممتز (Absorbent) أو مجه (Desorption) بواسطة البخار أو غاز خامل عند درجة حرارية عالية نسبياً وبعد الاستعمالات المتكررة للممتزات يمكن إعادة نشاطها وذلك بتسخينها إلى درجة حرارية تساوي 316 إلى 399°م بوجود تيار من البخار أو في حالة جل السليكا أو الألومينا فبوجود تيار من الهواء الحار .

الأسئلة

1- ورق رطب يحتوى على 20% وزناً ماء يدخل إلى مجفف (Drier) فى عملية مستمرة . ويخرج الورق من المجفف محتوياً على 2% وزناً ماء . أحسب وزن الماء المزال من الورق لكل 100 كجم من الورق الرطب الأصلي .

2- 100 كجم من هواء رطب يحتوى على 0.1 كجم بخار ماء لكل كجم هواء جاف خلط مع 50 كجم من هواء رطب آخر يحتوى على 0.02 كجم بخار ماء لكل كجم هواء جاف ، أحسب كيلو جرامات بخار الماء لكل كجم من الهواء الجاف فى الخليط النهائي .

3- 20 كجم من الكربون النقي حرق مع هواء ليعطي ناتج غازي يحتوى على 16% وزناً CO_2 و 4% وزناً CO . أحسب وزن CO_2 المتكون .

4- افرض أن التفاعل $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH$ يصل حد الاكتمال ، احسب ما يلي :

(أ) كجم $Ca(OH)_2$ ليتفاعل مع 100 كجم Na_2CO_3 .

(ب) كجم $CaCO_3$ ينتج من 100 كجم Na_2CO_3 .

(ج) كجم $Ca(OH)_2$ ضروري لإنتاج 100 جم $NaOH$.

(د) كجم Na_2CO_3 ضروري لإنتاج 400 جم $CaCO_3$.

5- أحسب حجم 4 كجم من الهيدروجين كمتراً مكعباً :

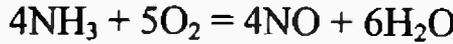
(أ) عند درجة حرارة 273 ك وضغط بار واحد .

(ب) عند درجة حرارة 293 ك وضغط 97.360 باسكال .

(ج) عند درجة حرارة 300 ك وضغط 99.500 باسكال .

- 6- أحسب وزن بخار الماء لكل كيلوجرام من الهواء الجاف في خليط من الهواء - بخار ماء عند ضغط كلي يساوي 98.680 باسكال عندما يكون الضغط الجزئي لبخار الماء في الخليط يساوي 5260 باسكال .
- 7- أحسب الكثافة كجم / م³ عند درجة حرارة 273 ك وضغط بار واحد لغاز يتكون من 25% حجماً CO₂ و 10% حجماً CO و 5% حجماً O₂ و 60% حجماً N₂ .
- 8- ما مقدار الكثافة ككجم/م³ لخليط غازي يتكون من الهواء وبخار الماء إذا كان الضغط الجزئي لبخار الماء = 26300 باسكال ، والضغط الكلي = 97.370 باسكال ودرجة الحرارة = 343 ك .
- 9- 4230 جول من الحرارة أضيفت إلى 22.4 دسم³ من غاز مثالي عند ضغط ثابت مقداره بار واحد ، وعند درجة حرارة مقدارها 273 ك . ما هي درجة الحرارة النهائية لذا الغاز إذا كان متوسط السعة الحرارية عند ضغط ثابت وعلى مدى درجات الحرارة المشمولة يساوي 30.12 جول/(مول) (ك) .
- 10- مول من غاز يحتوي على 30% حجماً CO و 60% حجماً N₂ و 10 حجماً O₂ ، عند درجة حرارة 373 ك وضغط بار واحد ، سخن من 373 ك إلى 773 ك مع بقاء الضغط ثابت . أحسب كمية الحرارة المضافة إلى هذا الغاز ككيلو جول .
- 11- كجم واحد من الكربون النقي (جرافيت) عند درجة حرارة 291 ك أكسد إلى CO نقي عند درجة حرارة 2273 ك وقد زودت الكمية الضرورية نظرياً من الأوكسجين النقي عند 291 ك . أحسب كمية الحرارة المنبعثة ككيلو جول .

12- ناكسد NH₃ إلى NO بواسطة محفز بلاتيني ودرجة حرارة عالية حسب المعادلة الآتية :



كم كجم من الأكسجين يجب أن يزود لإنتاج 20 كجم من NO باستعمال 35% هواء زائد ؟ أفرض التفاعل التأكسدي أعلاه يصل حد الاكتمال .

13- 50 كجم من محلول NaCl (NaCl %40 و H₂O %60) و 100 كجم من محلول السكر (20% سكر و 80% H₂O) ، و 40 كجم محلول الفضلات (10% NaCl و 5% سكر و 85% H₂O) مزجت سوياً وسخنت . بعض الماء فقد بالتبخير . فإذا كان الخليط النهائي يحتوى على 15% NaCl ما هي النسبة المئوية للماء المتبخر إلى مجموع الماء الداخل للمزيج ؟ (كل النسب على أساس الوزن) .

14- 100 كجم من حجم الكلس يحتوى على 80% CaCO₃ و 20% مادة خاملة ، حرق مع 100 كجم من الفحم النقي واستعمل 21% هواء زائد . فإذا تحلل كل كربونات الكالسيوم إلى CaO و CO₂ وتحول كل الفحم إلى CO₂ . أحسب التركيب الحجمي لخليط الغازات الناتجة.

15- عرف نسبة الانضغاط ونسبة الانضغاط الحرجة والمعدل المبين للضغط المؤثر .

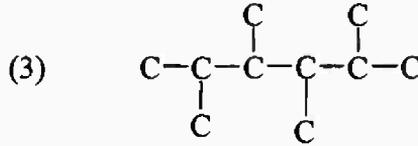
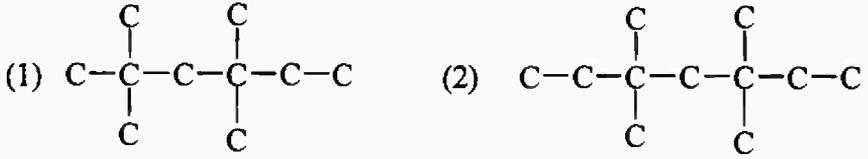
16- صف طريقة لتعيين درجة اوكتين البنزين .

17- أكتب القانون الكيميائي للايسواوكتين . ملاحظة : يؤكد الباحث الكيميائي أن اسم ايسواوكتين غير صحيح وأن الأسم الصحيح هو 2,2,4-Trimethylpentane .

18- كيف يختلف عدد الاوكتين للبحث عن عدد الاوكتين للمحرك ؟

19- ماذا يقصد بحساسية وقود البنزين ؟

- 20- رتب الايسومر لمركب الهكسان حسب أعداد الاوكتين لها ؟
 21- أى من الايسومر لمركب (Docane) سوف يكون له العدد الاوكتين الأعلى أو الأوطأ ؟



- 22- أعطى اسماً لكل من الايسومر فى السائل (21) .
 23- هل توجد فائدة من استعمال البنزين الممتاز فى سيارات عام 1979 ولماذا ؟
 24- كيف يمكن ايجاد درجة الاوكتين فوق المائة ؟
 25- ما هو القانون التركيبى لمركب الـ Cyclopentadiene .
 26- يستعمل الآن رابع مثيلات الرصاص فى وقود البنزين - اقترح طريقة لتحضيره .
 27- لماذا تدفع مبلغاً أكبر للوقود ذي الدرجة الأوكتينية العالية ؟
 28- تبيع شركة بترولية وقود بنزين بدرجة اوكتينية تناسب سيارتك وذلك بخلط نوعين أساسيين من الوقود وبنسب مختلفة ، ما هو الفرق فى التركيب الكيميائي بين هذين النوعين من الوقود ؟
 29- ما هو الفرق بين وقود الجازولين المهذب كيميائياً وبنزين الالكله ؟
 30- عرف وقود بنزين الالكله ؟
 31- أكتب التفاعل بين جزيئين من الايسوبنتين . أعطى اسماً للنتائج ؟
 32- وضح كيف يتفاعل الايسوبوتان مع البروبلين الطبيعي ؟

- 33- ما هو وقود بنزين رأس الغطاء ؟
- 34- لماذا تضاف موانع البلمرة إلى وقود بنزين التكسير ؟
- 35- خلال أى مرحلة من التصفية تتحول مركبات الكبريت إلى H_2S ؟
- 36- كيف يمكن إزالة كحول الثايو (Thio alcohols) المركباني ثنائية من وقود البنزين؟
- 37- ما هو القانون الكيميائي للمركبان البيوتلي (Butylmercaptan) ؟
- 38- ما هى بعض التأثيرات الغير مرغوب فيها لمركبات الكبريت فى وقود الجازولين ؟
- 39- عرف كلاً من الايسومرية ، Platforming ، معمل التكسير بالعامل المساعد و D.S. and A. Plant ؟
- 40- ما هى طرق الحصول على وقود الجازولين من الفحم الحجري ؟
- 41- أكتب المعادلات الكيميائية لإزالة الهيدروجين والمركبان من البترول بواسطة أكسيد النحاس ؟