الباب الثالث
وقـود المكائـن

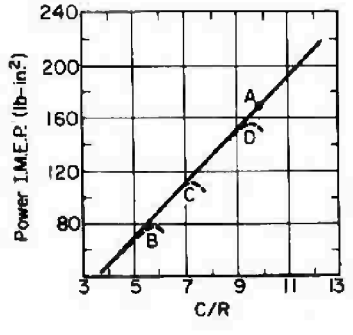
البـــاب الثـــالث

وقـــــود المكائـــــن

القدرة الناتجة (Power Output) ونوعية الوقود :

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

إن نسبة الانضغاط تبين بوضوح درجة انضغاط خليط الوقود والهواء المنجزة بواسطة المكبس (Piston) . والشكل التالي يوضح علاقة القـدرة بنسبة الانضغاط (C/R) لماكنة يمكن تغير الشوط (Strock) فيها .



العلاقة بين نسبة الانضغاط والقدرة لأنواع مختلفة من الوقود

ويعبـــر عـــن القـــدرة بواســـطة معـــدل الـــضغط المـــؤثر (Indicated Mean Effective Pressure) والذي يقاس أثنـــاء احتـــراق

خليط الوقود والهواء . والمنحنى (A) خاص بوقود اصطناعي بينما المنحنى (B) خاص بجازولين (Gasoline) مشابه في الخواص لما كان متوافراً من قبل .

ويبين الشكل فقدان القدرة عند نسبة انضغاط حرجة تساوي 5.6 . عند هذه النقطة تتولد فرقعة في المحرك . إن الجازولين العادي المصنوع عام 1928 . يعطي المنحنى (C) بينما جازولين المصنوع عام 1959 . يعطي منحنى القدرة (D) .

إن سبب هذا التحسين في الجازولين يعود إلى الحاجة إلى وقود ذي مواصفات محسنة تتمشى مع معدل نسبة الانضغاط التي تضاعفت في السنوات القليلة الماضية .

إن زيادة في نسبة الانضغاط من 5.1 إلى 10.1 يؤدي إلى زيادة في الكفاءة تبلغ الـ 25% ، وبمفهوم القدرة الحصانية (Horsepower) فإنه يعني من 16.5 إلى 22 لكل جالون .

كما إن الحد الأعلى وهو 25 قدرة حصانية لكل جالون يمكن الحصول عليها عند نسبة انضغاط تساوي 15.1 . وإنه من الواضح أن التقدم في تصميم الماكنة سوف يكون مصحوباً بتقدم في كيمياء الوقود . فمعظم محركات السيارات الحديثة سوف تزداد فيها الفرقعة إذا استخدمت الجازولين الذي استخدم قبل حوالي عشرين عام .

فرقعة المحرك : (Knock) :

إن فرقعة المحرك هي اشتعال ذاتي لخليط الوقود والهواء بسبب نسبة الانضغاط العالية جداً وعوامل أخرى . فالاحتراق الصحيح

للوقود يبدأ بشرارة كهربائية تحدث خلال جزء من الثانية قبل اكتمال دورة الانضغاط .

وإنه على الشحنة أن تحترق بمعدل سريع ومنتظم بحيث تتمدد الغازات الحارة وتدفع المكبس إلى الأسفل . وتحدث الفرقعة في المحرك بسبب احتراق أسرع بكثير من المطلوب يؤدي إلى زيادة في الضغط أما قبل أو بعد الشرارة .

وموجة الفرقعة بعد تولدها تضرب جدران الاسطوانة والمكبس وتبدد طاقاتها على شكل صوت وحرارة . وإذا حدث الانفجار قبل الشرارة (أي اشتعال مسبق لأوانه) فإن قوة النفخة تكون ضد المكبس المتحرك إلى الأعلى وتؤدي إلى تفرمته .

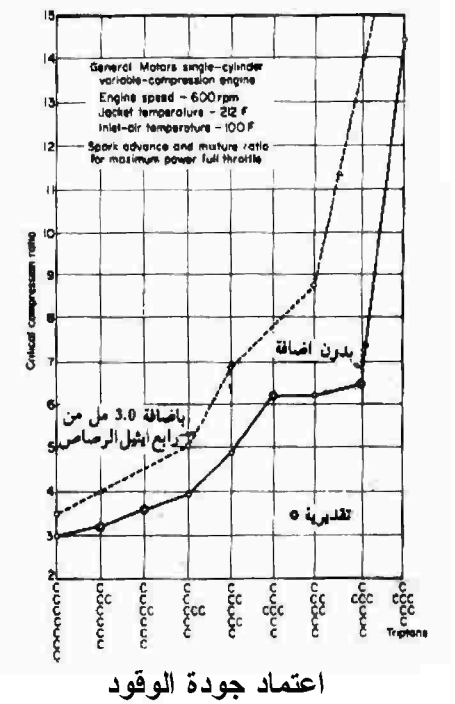
ويمكن تقليل فرقعة المحرك وذلك بإبطاء أو تأخير الشرارة لكي يحدث احتراق الوقود عند ضغوط أقل عندما يكون المكبس في طريقه إلى الأسفل . إن هذا يعني فقدان القدرة .

وعندما تحدث فرقعة المحرك فإن درجة حرارة رأس الاسطوانة تزداد بسرعة وأن هذا يؤدي إلى توسيخ المحرك نتيجة وقود ردئ وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة الفرقعة .

تصنيف الجازولين :

تصنف أنواع وقود البنزين بعدد من الطرق حيث يحتاج كل منها إلى اختبارات بواسطة محرك قياسي . إحدى هذه الطرق هو مقارنة الوقود وذلك بتعيين نسبة الانضغاط الحرجة لكل منهما عن طريق تغير نسبة **(C/R)** للمحرك حتى تحدث فيه الفرقعة .

إن اعتماد نوعية الوقود على التركيب الكيميائي يمكن توضيحه بهذه الطريقة كما مبين في الشكل التالي يبين المنحنى المتصل في هذا الشكل نسبة (C/R) لأيسومرات (Isomers) الهيبتان مرتبة حسب جودتها .

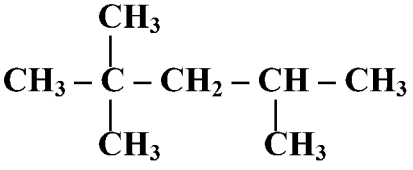


اعتماد جودة الوقود

والخط المنقط يوضح نسبة (C/R) لنفس السوائل بعد معاملتها بمحسن وقودي وهو رابع إيثيل الرصاص (Tetraeehyl) . أما النقاط الموجودة على المنحنيات ومعلمة بـ (Δ) تبين نسبة (C/R) الحرجة لمادة الأيسواوكتين (Isooctane) .

درجة الأوكتين (Octane Rating) :

إن نظام تصنيف وقود البنزين والمستخدم بصورة شائعة منذ زمن بعيد قياس العدد الأوكتيني ، وفي ذلك الوقت اتخذت جزئية البارفين المتفرعة ، أي : **2,2,4- Trimethyl pentane** (أيسو أوكتان) كأفضل وقود هيدروكربوني لمحرك قياسي .



وهناك مركب هيدروكاربوني يطلق عليه الهيبتان الاعتيادي (**Normal heptane**) وله نفس درجة غليان الأيسواوكتين إلا أنه وقود رديء جداً . وتحضر أنواع الوقود القياسية من خليط من هاتين المادتين وقد اعتبر الأيسواوكتين ذي عدد اوكتيني (100) بينما الهيبتان الاعتيادي ذي عدد أوكتيني صفر .

كما أن 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 ، وعند الوصول إلى هذه النقطة تثبت نسبة (**C/R**) .

وتجرى سلسلة من الاختبارات باستخدام وقود قياسي إلى أن يحصل الخليط الذي يولد نفس الفرقعة في المحرك حيث يطلق على النسبة الحجمية لهذا الوقود القياسي بالعدد الأوكتيني للوقود .

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 لتميزه من النوع الآخر الذي يطلق عليه بعدد أوكتين المحرك **(Motor Octane Number)**.

ونظراً لكون المحرك القياسي يختلف عن محرك السيارة فإن الوقود قد ينصرف 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 .

وتختلف طريقة الاختبار بعدد أوكتين المحرك عن طريقة عدد الأوكتين للبحث بثلاثة عوامل رئيسية وهي سرعة المحرك ، زمن الشرارة ، ودرجة حرارة الخليط .

وعند 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 .

هذه الطرق المختلفة تعطي أعداد متشابهة باستثناء البرافينات والأيسوبرافينات ، 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 الهيدروكاربونية الغير مشبعة والحلقية في الوقود .

وتستخدم أعداد الأوكتين للبحث بطريقة أوسع وإن درجة الأوكتين تشير إلى عدد الأوكتين للبحث ما لم يذكر شئ مخالف بهذا الخصوص .

التركيب الجزيئي ودرجة الأوكتين :

عندما تستخدم أنواع من الهيدروكاربونات النقية كوقود فإن لكل منها عدد أوكتين يرتبط بتركيبه وحجمه الجزيئي . والجدول التالي يقدم أعداد الأوكتين لعدد من المواد الهيدروكاربونية ذات مجاميع عضوية مختلفة .

أعداد الأوكتين البحثية للهيدروكاربونات

عدد الأوكتين	المركب الكيميائي	عدد الأوكتين	المركب الكيميائي
	إيزميرات الهيبتان		ن – بارافين
55	2- مثيل هكسان	100	ن – بروبان
56	3- مثيل هكسان	96	ن – بيوتان
80	2،2 ثنائي مثيل بيتان	62	ن – بنتان
94	3،2 ثنائي مثيل بيتان	26	ن – هكسان
98	3،3 ثنائي مثيل بيتان	0	ن – هبتان
101	2،2،3 ثلاثي مثيل بيوتان		
	إيزميرات الهكسان	94	سيكلوبنتان
74	3- مثيل بيتان	77	سيكلوهكسان
94	2،2 ثنائي مثيل بيوتان		الكان
95	2،3 ثنائي مثيل بيوتان	90	ايزوبنتان

	2،3،3 ثلاثي مثيل بيتان	74	إيزوهكسان
102	مركب	55	إيزوهبتان الكين
108	بنزين	85	1- هكسين
		100	2- هكسين

وبالنسبة للألكانات الاعتيادية (**n-alkanes** : فئة المركبات الهيدروكربونية الدهنية غير المشبعة) يوجد فقط أربعة مواد لها درجة أوكتين ضمن المقياس النسبي صفر إلى مائة إذا لم يعتبر البروبان الغازي بعدد أوكتين أعلى من البرافينات الاعتيادية وعليه فالبنتان الحلقي له عدد أوكتيني يساوي 94 بينما عدد الأوكتين للبنتان الاعتيادي هو 62 فقط .

والهيدروكربونات المتفرغة لها درجات أوكتين أحسن من نظيراتها الأيسومر الغير المتفرعة . فالأيسوهيكسان له عدد أوكتين يساوي 74 وبشكل مغاير لعدد الهيكسان الاعتيادي والذي هو 26 .

وإنه من الواضح والظاهر أن التفرع في جزئية الوقود والتراكيب الحلقية تؤدي إلى احتراق أسهل وأكثر انتظاماً . ويلاحظ أيضاً من الجدول أن موقع الفرع وعدد الفروع يؤثر على درجة أوكتين الوقود .

إن وجود الروابط الغير مشبعة يؤدي أيضاً إلى أعداد أوكتينية أعلى وإن تأثيرها الخاص يتحدد بعدد وموقع هذه الروابط الثنائية . فالتركيب الحلقي وعدم التشبع إذا وجدا معاً في المركب الكيميائي كما هو الحال في البنزين (C_6H_6) ومشتقاته ، يجعل المركبات العطرية تتميز بأعداد أوكتينية عالية وقلة الفرقعة في المحرك .

محسنات البنزين : (Gasoline improvers) :

إن وحداً من التطورات العظيمة التي حدثت في تحسين وقود السيارات تبين أهمية الكيمياء في صناعة السيارات . فإن الفرقعة في المحرك هي بسبب الوقود وإن الوقود يمكن تحسينه بمواد مضافة (**Additives**) . وإن أول مادة كيميائية استعملت في تقليل الفرقعة هي صبغة اليود والتي أيضاً أعطت بعض النتائج الغير مرغوبة .

ثم اكتشفت الصفات المضادة للفرقعة لمادة رابع إيثيل الرصاص . وبالرغم من أن مادة رابع إيثيل الرصاص قد مضى على استخدامها أكثر من ثلاثين عام لتحسين البنزين فإنه لحد الآن لا يوجد محسن أفضل منه للاستعمال .

إن المواد الخام لتحضير مادة رابع إيثيل الرصاص هي كتلة من الرصاص الخام ومعدن الصوديوم والإثيلين وكلوريد الهيدروجين . يذاب الرصاص ويملغم مع الصوديوم المعدني في محيط خامل وإن السبيكة الناتجة وهي في حالة دقائق صغيرة تتفاعل مع الكلوريد الإثيلي كالآتي :

$$4C_2H_5Cl + 4PbNa \longrightarrow Pb\,(C_2H_5)_4 + 4NaCl + 3Pb$$

ومنذ التعرف بأن احتراق رابع إيثيل الرصاص يترك راسباً من الرصاص وأوكسيد الرصاص فقد أضيف إليه الكلوريد الثنائي والبروميد الثنائي لمادة الإثيلين لتكوين خليط يطلق عليه سائل الإثيل **(Ethyl Fluid)** .

أثناء احتراق الخليط يتكون كلوريد وبروميد الرصاص والتي تخرج مع غاز العادم ويلاحظ إن هذه المركبات سامة وعليه يجب عدم استعمال رابع إيثيل الرصاص لأغراض أخرى .

ولغرض توفير عنصر البرومين بكميات كافية لتكوين سائل الإثيل فإنه من الضروري إيجاد 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 في المليون فقد وجدت طريقة للاستفادة منه كما مبين في التفاعلات الكيميائية البسيطة التالية :

$$2Br^- + Cl \longrightarrow Br_2 + 2Cl$$

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br\ CH_2Br$$

والناتج هو البروميد الثنائي للإثيلين أو **1,2-Dibromoethane** إن فعل سائل الإثيل لمنع الفرقعة موضح في المعلومات الواردة في الجدول التالي :

المركب	من	إلى
Isopentane	**90**	**102**
n-Pentane	**62**	**87**
2,2-Dimethylbutane	**94**	**106**
2,3-Dimethylbutane	**95**	**104**
Isohexane	**74**	**96**
n- Hexane	**26**	**69**

ويتكون سائل الأثيل من 61% رابع إيثيل الرصاص وأما 36% من **1,2-Dichlorethane** أو 18% من **Dichlorethane** و 19% من **Dichlorethane** . وتتغير الاستجابة لسائل الإثيل بتغير نوعية الوقود . وغن هذا ينطبق أيضاً على محسن المنجنيز الجديد والذي هو مشتق مثيلي لمادة **Cyclopentadienyl manganese tricarbonyl** .

إن ميكانيكية فعل رابع ايثيل الرصاص في تقليل الفرقعة لا تزال قيد الدرس والاستقصاء . فمن المعروف أن الانفجارات الغازية تتقدم على شكل سلسلة من التفاعلات حيث أن جزيئة متهيجة تنشط أكثر من جزيئة واحدة .

وإن مثل هذه التفاعلات المتسلسلة تكون حساسة لوجود أثر من المواد المانعة لها . فمثلاً يمكن منع التفاعل بين الهيدروجين والأوكسجين بوجود أثر من اليود ، كذلك الأمر بالنسبة لاحتراق الهيدروكربونات . يعتقد إن مادة رابع ايثيل الرصاص تؤدي إلى إيقاف أو إنهاء أو تقليل التفرغ في سلاسل الطاقة هذه .

درجات الأوكتين أعلى من مائة :

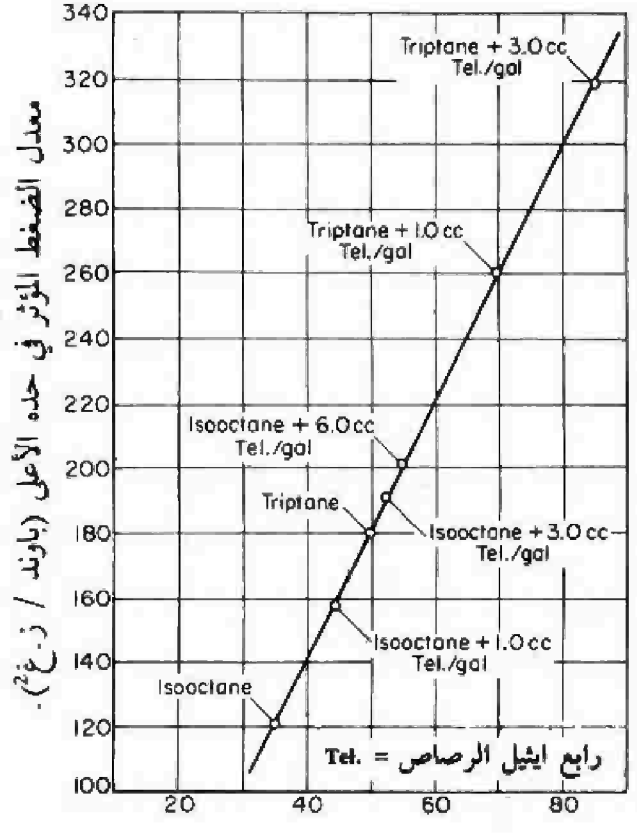
لقد تمكن الباحث الكيميائي الآن أن يصنع وقود هيدروكاربونية ذات أعداد أوكتينية أعلى من مائة ، وإن هذه الوقود لا يمكن قياس أعدادها الأوكتينية بواسطة خليط الاختبار من الهيبتان الاعتيادي والأيسواوكتين .

ولقد اقترحت طريقة بدلاً منها وهي طريقة **Triptane Rating** وفيها يقارن الوقود مع خلائط قياسية من الهيبتان ومركب الـ **2,2,3- Trimethylbutane** أو الـ **Triptane** .

فدرجات الأوكتين أعلى من مائة يمكن الحصول عليها على كل حال من استكمال خط رسم نسبة الانضغاط الحرجة مع عدد الأوكتين وبطرق أخرى غير مباشرة . وفي الطريقة القياسية للحصول على درجة الأوكتين يمكن زيادة درجة الانضغاط لخليط الغاز والهواء بواسطة زيادة نسبة الانضغاط .

وطريقة أخرى لتقييم أنواع البنزين الفائقة أو الممتازة هو باستعمال نسبة ثابتة من (C/R) وزيادة الضغط الابتدائي بواسطة زيادة الشحن حتى يحصل على فرقعة فوق المحرك . وفي نفس الوقت تقاس القدرة المتولدة عند نقطة معدل الضغط المؤثر .

كما إن رسماً بيانياً لمثل هذه القيم باستعمال (C/R) يساوي 6.5 موضح في الشكل التالي بهذه الطريقة يمكن تعيين أو تحديد الجودة النسبية لأي وقود من البنزين .



العلاقة بين القدرة الناتجة وضغط زيادة الشحنة

" الأسئلـــــة "

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

2- صف طريقة لتعيين درجة أوكتين البنزين .

3- اكتـــب القـــانون الكيميـــائي للأيـــسواوكتين . ملاحظـــة : يؤكـــد الباحث الكيميـــائي أن اســـم ايـــسواوكتين غيـــر صـــحيح وأن الاســـم الصحيح هو **2,2,4- Trimethylpentane** .

4- كيف يختلف عدد الأوكتين للبحث عن عدد الأوكتين للمحرك ؟

5- ماذا يقصد بحساسية وقود البنزين ؟

6- رتب الأيسومر لمركب الهكسان حسب أعداد الأوكتين لها ؟