الباب الرابع
صناعة الجازولين الحديث

البـــاب الرابـــــع

صناعة الجازولين الحديث

لقد علمنا من قبل علاقة التركيب الكيميائي لجزئيات الوقود بكفـــاءة المحرك وقدرته القصوى . وهنا نبين كيـــف تمكنـــت الـــصناعة البترولية من تطبيق هذه المعلومات لإنتـــاج أنـــواع محـــسنة مـــن الجـــازولين ذات الكفاءة العالية .

ويختلف الجازولين الحديث عن مستقطرات البترول الخـــام الخفيفـــة (ذات درجـــة الغليـــان المنخفـــضة) والتـــي يستحـــصل عليهـــا بـــالتقطير المباشـــر (**Straight Distillation**) والتـــي اســـتخدمت فـــي السيارات القديمة .

كذلك يختلف عن الخلـــيط المتكـــون مـــن الجـــازولين المـــستقطر مباشـــرة (**Straight – run gasoline**) وجـــازولين التكـــسير الحـــراري (**Gracked gasoline**) مع رابع اثيل الرصـــاص والـــذي اســـتعمل فـــي العشرينات من هذا القرن .

ويحتوي البنزين الحديث على مركبات هيدروكاربونية غير موجودة في البترول الخام الطبيعي ، وإذا وجدت فهي بكميات ضـــئيلة . إن الطـــرق الحديثة لتصنيع الوقود تطورت بفضل الباحثين الكيميـــائيين وطبقـــت فـــي الصناعة من قبل المهندسين الكيميائيين .

وتوجد عدة عمليات صناعية لتحـــسين الجـــازولين منهـــا : إزالـــة البيوتـــان (**debutanization**) إزالـــة الغـــازات المذابـــة الـــسريعة

التطـــاير (**stabilization**) ، الألكلـــة (**alkylation**) وهـــي اســـتبدال الهيدروجين بشق أليفـــاتي هيـــدروكاربوني ، (**polymerization**) وهـــي تضاعف الأصل ، تماثل التركيب (**isomerization**) ، المعالجة الكيميائية أو الحرارية (**treating**) .

التكسيـــــر : (Cracking) :

يحتوي البترول الخام بشكل عام على نسبة محدودة من الجـــازولين الطبيعي . وبسبب الزيادة الهائلة في استعمال الجازولين فقد تطورت طـــرق صناعية متميزة لتحقيق زيادة نسبة الجازولين المستحصل عليها من المركبات البترولية الثقيلة .

ومن هذه الطرق هي عمليات التكسير الحراري التي ضاعفت مـــن كمية الجازولين المشتق من البرميل الواحد للبترول الخام . وتتضمن عمليات التكسير الحراري معالجة المركبات الثقيلة حرارياً .

ولإنجاز عملية التكـــسير الحـــراري يعـــرض المركـــب البترولـــي لدرجة حرارية عالية وضـــغط عـــال لفتـــرة زمنيـــة معينـــة حيـــث يـــتم تكسير الهيدروكربونات ذات السلاسل الكربونية الطويلة إلـــى مـــشتقات ذات سلاسل قصيرة .

إضافة إلى تكوين نسب متفاوتة من الأوليفينات نتيجة تكسير الرابطة الكيميائية بين الهيدروجين والكربون ومن ثم تكوين رابطة مزدوجـــة . قـــد تستمر عملية إزالة الهيدروجين في المركب الهيدروكربوني إلى حدود تكوين فحم الكوك .

ومن التفاعلات ذات الأهمية في عمليات التكسير الحـــراري تكـــوين المتماثلات الهيدروكربونية وبعض المركبات الحلقيـــة . إن هـــذه التغيـــرات بمجموعها تؤدي إلى زيادة العدد الأوكتيني .

ولتحسين عملية التكسير استخدمت ذرات الزئبق الثقيل لتكسير جزيئات المشتق البترولي الطويلة . إن قوة التصادم بين الجزيئات تعتمد على الطاقة الحركية للجزيئة وإن زيادة الكتلة يعني الحصول على نفس الصدمة من جزء صغير أو جسيم يتحرك بسرعة أقل وعند درجة حرارية أقل . إن درجة الحرارة المنخفضة تؤدي إلى تكوين مخلفات قليلة تشبه فحم الكوك .

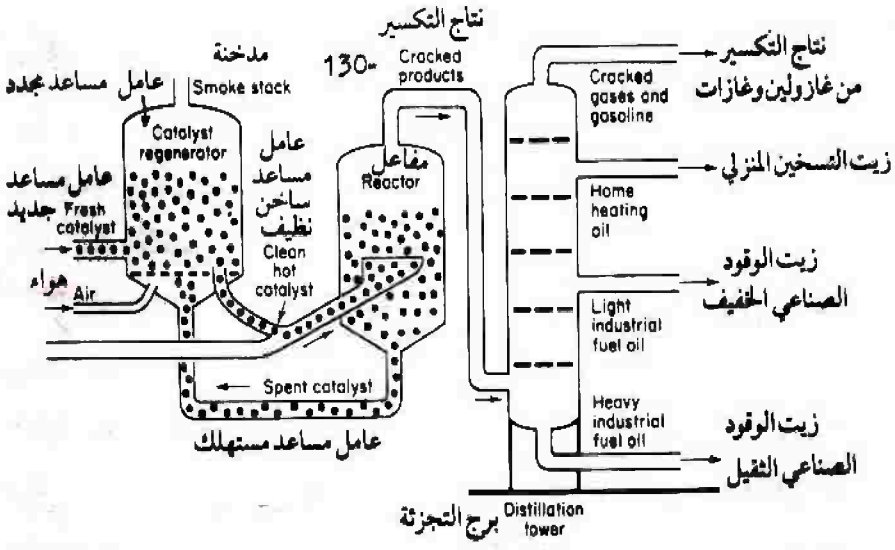
التكسير بالوسيط الكيميائي : (Catalytic cracking) :

تحسنات عديدة حدثت فيما بعد في عملية التكسير ، فضغط التكسير ودرجة حرارته أصبحا أقل نتيجة استخدام العامل المساعد الكيميائي (**Catalyst**) .

إن ميكانيكية التكسير بالوسيط الكيميائي تختلف عن التكسير الحراري حيث أن التكسير بالوسيط الكيميائي يتضمن امتصاص جزيئة المشتق البترولي الملتصقة بسطح العامل المساعد ثم التفاعل الكيميائي وإعادة ترتيب الجزيئة ومجها (**Desorption**) وخطوات أخرى تشغل انتباه العديد من مختبرات البحوث البترولية .

ولقد استخدم أول جهاز للتكسير بالوسيط الكيميائي طبقة ثابتة من وسيط جل الألومينا والسليكا (**Alumina-Silica gel**) ، أما الآن فتستعمل طبقة سائلة من الوسيط وبصورة واسعة في الأجهزة الضخمة للتكسير بالوسيط الكيميائي في المصافي الحديثة .

تتكون هذه الأجهزة من مفاعل ومجدد كيميائي (**Regenerator**) وإن المجدد أكبر حجماً ، وفي بعض الأنواع يكون المفاعل والمجدد جنباً إلى جنب كما بالشكل التالي وفي الأنواع الأخرى يكون المجدد فوق المفاعل .



وحدة التكسير بالوسيط الكيميائي

إن أجهزة التكسير بالوسيط الكيميائي الحديثة تعمل بكفاءة أعلى مقارنة بالطرق القديمة ، فهناك جهاز للتكسير بالوسيط الكيميائي في مدينة لوزيانا في أمريكا عمل بصورة مستمرة لمدة **1058** يوماً وقد عامل أثناء التصنيع **41 800 .000** برميل من البترول .

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 قادم من المجدد على شكل مسحوق أو دقائق .

وتحدث عملية التكسير على سطح العامل المساعد وذلك أثناء دورانه مع بخار المشتق البترولي في المفاعل الذي فيه الضغط يساوي **62.01** ×

10^3 إلى 82.68×10^3 نيوتن / متر مربع ودرجة حرارية تساوي **538** درجة مئوية .

تخرج المواد الأكثر تطايراً من أعلى المفاعل إلى برج التجزئة ، وإن ناتج التكسير يحتوي على نسبة أكبر من المركبات العطرية والأيسوبرافينات وكميات أقل من الأولفينات 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 الكاربونية والقريبة من سطح العامل المساعد الكيميائي وقد تصل فيه درجة الحرارة إلى **593°** م أو أكثر .

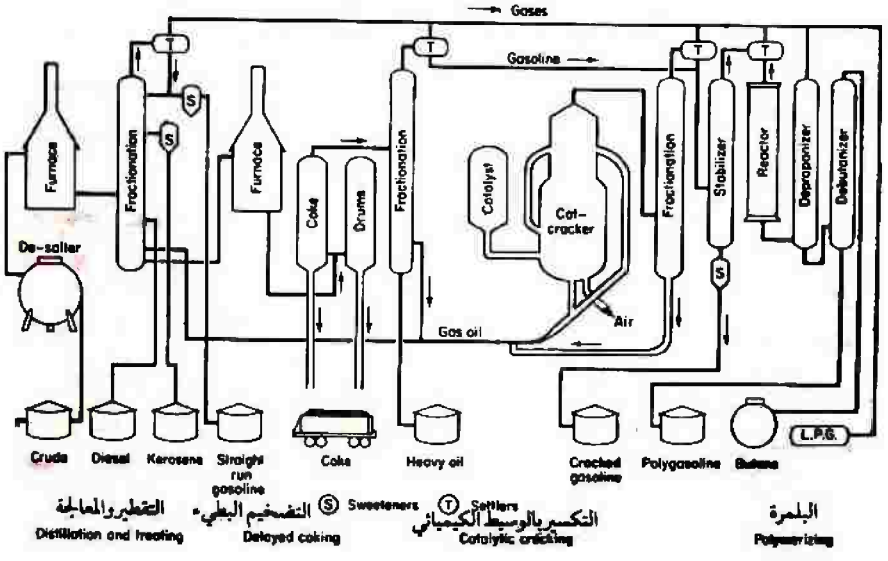
وبالنسبة لغازات المدخن الحارة فتمر خلال مرجل للاستفادة من الحرارة الفائضة لتوليد البخار ، ثم إلى فرازة مخروطية (**cyclone**) ومرسبات لإزالة العامل المساعد الكيميائي الذي هو على شكل غبار أو مسحوق .

وفي هذه العملية حوالي **17272** إلى **35560** كيلو جرام من 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 إنها مواد خام مفيدة لتصنيع أنواع جديدة من

الوقود ومـــواد أخـــرى مثـــل معيـــق التجمـــد (**Anti- Freeze**) ومـــواد لدائنية ومطاط صناعي .



مخطط لمصفى بترولي يبين الموقع المتوسط
لوحدة التكسير بالوسيط الكيميائي

فالغازات التي تحتوي على ثلاث ذرات من الكاربون أو أقل يمكـــن إزالتها في وحدة إزالة البروبـــان (**Depropantizer**) والمركبـــات التـــي تحتوي على أربع ذرات من الكاربون أو أقل يمكن إزالتها في وحدة إزالـــة البيوتان (**Debutanizer**) .

أما المواد الطيـــارة الخفيفـــة جـــداً فترســـل إلـــى بـــرج التركيـــز (**Stabilization tower**) لإزالة الغازات الذائبة ، وإن هذه الغـــازات قـــد تحمل معها كميات من الأبخرة الطيارة المكونة للجـــازولين والتـــي يجـــب استرجاعها بغسل هذه الغازات بمشتق بترولي في برج امتصاص .

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 الاعتيادية .

فالتجميد يخفض قيمة الضغط البخاري . إن هذه المواد بعد استخلاصها تضاف إلى البنزين العادي لتحسين قابليته في بدء اشتغال المحرك وخاصة في وقت الشتاء .

المعالجة الكيميائية (Treating) للجازولين :

وبالنظر لاحتواء بنزين التكسير (البنزين الناتج من عملية التكسير) على كميات كبيرة من الأولفينات 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 .

ووجد أن المعالجات الكيميائية الحديثة تتمكن من إزالة أية صفات غير مرغوبة وتقوي المحاسن الممتازة لأنواع بنزين التكسير . فالمواد المانعة للأكسدة كمشتقات الأمينو لمركب الفينول تضاف إلى البنزين كمواد مانعة للبلمرة وتكوين الصمغ ، والمواد الأثرية للمعادن مثل النحاس تشجع تكوين الصمغ ويمكن إزالتها بإضافة كميات قليلة من مشتق الأمينو الثنائي للبروبان .

كما أن الكبريت يعتبر عنصراً غير مرغوب تواجده في الوقود ، وأن المسئول في المصفى البترولي منشغل أكثر من أية وقت سابق بموضوع إزالة المركبات التي يدخل الكبريت في تركيبها حيث أن للكبريت تأثير سام

على أنواع عديدة من الوسيط أو العامل المساعد الكيميائي التي تستعمل لتصنيع الأنواع المختلفة للبنزين ذي العدد الاوكتيني العالي .

وأيضاً أن المركبات الكبريتية الموجودة في البنزين تتفاعل مع رابع ايثيل الرصاص المضافة مما يؤدي إلى تقليل عدد الاوكتين . أن عنصر الكبريت يتفاعل مع الحديد والنحاس ومعادن أخرى وكبريتيد الهيدروجين يتفاعل مع الخارصين والنحاس والحديد ويسبب تقصف المعدن والانتفاخ الهيدروجيني في أجهزة المصافي .

والكبريتيدات العضوية والكبريتيدات المضاعفة **(polysulphidesn)** والـ **(thiophenols)** تميل إلى تكوين أوساخ تترسب **(sludge)** في خزان البترول أو خزان البنزين وتتميز مركبات الـ **(thioalcehols)** أو **mercaptans)** بروائح كريهة جداً .

فمثلاً الرائحة الكريهة لمركب **(butyl mercaptan)** فقد أطلق قديماً على السيارة اسم العربة ذات الرائحة الكريهة حيث أن المصافي البترولية في ذلك الوقت لم تقم بإزالة هذه المركبات الكبريتية .

إن احتراق أي مركب كبريتي يؤدي إلى توليد غاز ثاني وثالث أوكسيد الكبريت والتي تتحد مع البخار المتكون من احتراق الهيدروجين في المركبات الهيدروكاربونية مؤدية على تكوين حوامض تسبب تآكلاً شديداً .

<u>إزالة الكبريت</u> :

توجد عدة عمليات صناعية لإزالة الكبريت من الوقود وذلك بإضافة أوكسيد النحاس إلى البترول الخام الحار . وأن المعالجة باستخدام معادن مطحونة مثل النحاس وحتى الصوديوم والبوتاسيوم كانت قد استعملت .

فقد وجد أن الكبريتيدات المعدنية تمتص مواد الـ **mercaptans** وأن كبريتيد الهيدروجين يمكن إزالته بسهولة باستعمال الصودا الكاوية .

$$H_2S + 2NaOH \longrightarrow Na_2S + 2HOH$$

وتستعمل مادة الـ بلوميث الصوديوم **sodium plumbite** وهي فعال في إزالة المركبتانات **mercoaptans** وذلك بتحويلها إلى **Lead mercaptide** .

$$Na_2PbO_2 + 2RSH \longrightarrow Pb(SR)_2 + 2NaOH$$

وإذا كان الأساس **R** لمادة الـ **Mercaptide** كبير فإن المركب يمكن أن يذوب في المشتق البترولي وعليه معالجة الـ **meraptide** مع الكبريت يؤدي إلى تحويله إلى كبريتيد ثنائي **(disulphide)** ويسترجع الرصاص على شكل كبريتيد الرصاص .

$$Pb(SR)_2 + S \longrightarrow RSSR + PbS \downarrow$$

إن الكبريتيدات الثنائية والتي تذوب في البنزين هي عديمة الرائحة ولكن غير مرغوب فيها . ويمكن أيضاً تحلية **(sweetening)** المشتقات البترولية باستعمال عامل مؤكسد قلوي مثل هايبوكلورات الصوديوم .

$$2RSH + NaOCl \longrightarrow NaCl + RSSR + H_2O$$

$$H_2S + NaOCl \longrightarrow NaCl + S + H_2O$$

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

وفي بعض عمليات التكسير والتكرير تحول المركبات الكبريتية إلى كبريتيد الهيدروجين الذي يستخلص منه الكبريت الحر وذلك بالتأكسد الجزئي

وتفاعل ثاني أوكسيد الكبريت الناتج مع كمية إضافية من كبريتيد الهيدروجين وتتلخص التفاعلات الكيميائية بالمعادلات التالية :

$$2\ H_2S + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + \cancel{2\ SO_2}$$
$$\cancel{2\ SO_2} + 4\ H_2S \longrightarrow 6\ S + 4\ H_2O$$

$$\cancel{6}^{2}\ H_2S + 3\ O_2 \longrightarrow \cancel{6}^{2}\ S + \cancel{6}^{2}\ H_2O$$
$$2\ H_2S + O_2 \longrightarrow 2\ S + 4\ H_2O$$

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

عملية التماثل : (Isomerization) :

عملية التماثل الغرض منها إعادة ترتيب الذرات ضمن الجزيئة الواحدة وتؤدي إلى تركيب مختلف ولكن دون فقدان أية ذرات . فالمركبات ذات السلاسل المستقيمة تتحول إلى متماثلات متفرعة ذات عدد أوكتيني أعلى .

وعلى كل حال فإن التماثل لا يطبق على البنزين فقط ولكنها أيضاً تستعمل لتحويل الغازات الاعتيادية مثل البيوتان ، إلى نظيره الأيسو والذي هو ضروري لصناعة عضو البنزين سريع التطاير ، أي الكل **(Alkylate)** .

وتجري عملية التماثل بواسطة إمرار الهيدروكاربونات على وسيط كيميائي ، أي عامل مساعد ، يتكون من كلوريد الهيدروجين وكلوريد الألمنيوم وأحياناً كلوريد الأنتيمون ، يحول **62%** من

البنتان المستقيم إلى الأيسوبنتان وذلك بإمراره مرة واحدة على العامل المساعد الكيميائي .

وفي الواقع التطبيقي والعملي تنتج أيضاً بعض الجزيئات الأثقل . إن البنتان المستقيم تؤدي إلى إنتاج 1.7% من البيوثان مما يوضح أن التحليل الحراري أو التكسير حدث بشكل قليل ومحدود .

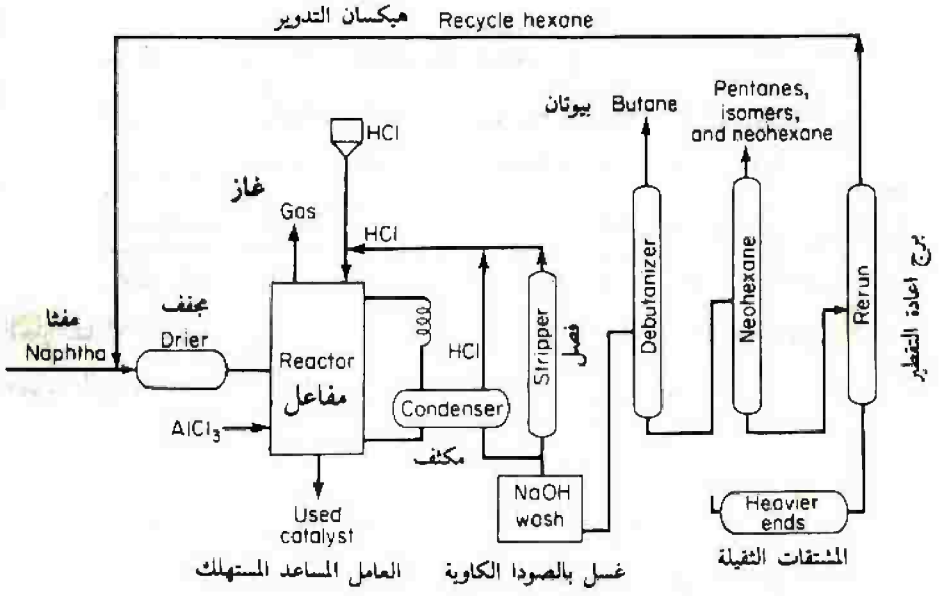
والهكسان له عدد أوكتيني يساوي 26 ويمكن تحويله إلى وقود ذي عدد أوكتيني يساوي 80 وذلك بمعالجته مع عامل مساعد كيميائي أو 91.4 بواسطة التدوير (**Recycling**) . إن إضافة 4 سم^3 من رابع إيثيل الرصاص للجالون الواحد يرفع عدد الأوكتين إلى 100 بالنسبة للنوع الأول والى عدد أعلى بالنسبة للجازولين المستحصل بواسطة التدوير .

فكما نعلم أن الهكسان ذي العدد الأوكتيني الأعلى هو الـ **Neohexane** أي **2,2- dimethyl butane** إن تكوين هذا النوع من الأيسومر مفضل عند درجة حرارية للتفاعل منخفضة نسبياً ، ولكن التحول الكلي إلى أيسومرات مختلطة يزداد بزيادة درجة الحرارة .

لذا يستخدم حل وسط بينهما . كحل وسط يوضح الشكل التالي صورة لوحدة التماثل لتحويل 91 إلى 94% من مادة النفثا (**Nabtha**) مزيج بترولي درجة غليانه بين 95 إلى 150° م (متكون بصورة رئيسية من البنتان والهكسان المستقيم) إلى بنزين طائرات (**aviation gasoline**) ذي عدد أوكتيني أعلى من 100 .

وفي عملية التماثل يزال كلوريد الهيدروجين ولكنه يسترجع أو يستخلص في منصل (**Stripper**) أما الأيسومر المتكون

فيزال منه كلوريد الهيدروجين المتخلف بواسطة غسله بالماء والصودا الكاوية المخففة .



وحدة الأيسومرية لإنتاج المواد المبنية في الشكل

وفي مزيل البيوتان فإن الغازات المعزولة تحتوي على 75% من الأيسوبيوتان بينما تخرج أنواع البنتان من قمة برج الهكسان تزال المركبات الثقيلة في برج إعادة التقطير (**rerun tower**) وهي حوالي 10% أما الهكسان المتبقي فيعاد تدويره .

تكوين المركبات النفثينية والأروماتية :

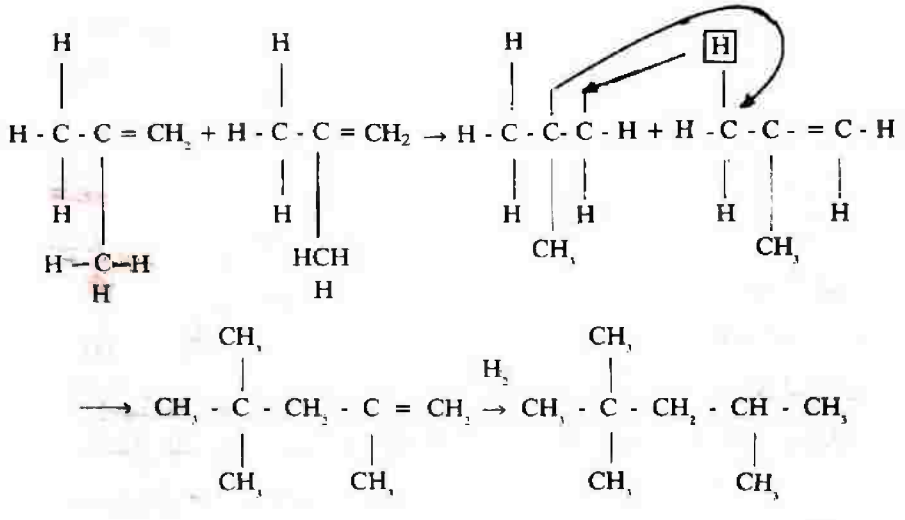
في هذه العمليات تحول الهيدروكاربونات المستقيمة السلاسل إلى برافينات حلقية ، مثل الهكسان الحلقي C_6H_{12} أو البنزين C_6H_6 وذلك باستعمال عامل مساعد مناسب ، مثل خليط

من كبريتيد النيكل والتنجستن . تتميز المركبات الحلقية بدرجات أوكتينية جيدة .

البلمرة : Polymerization :

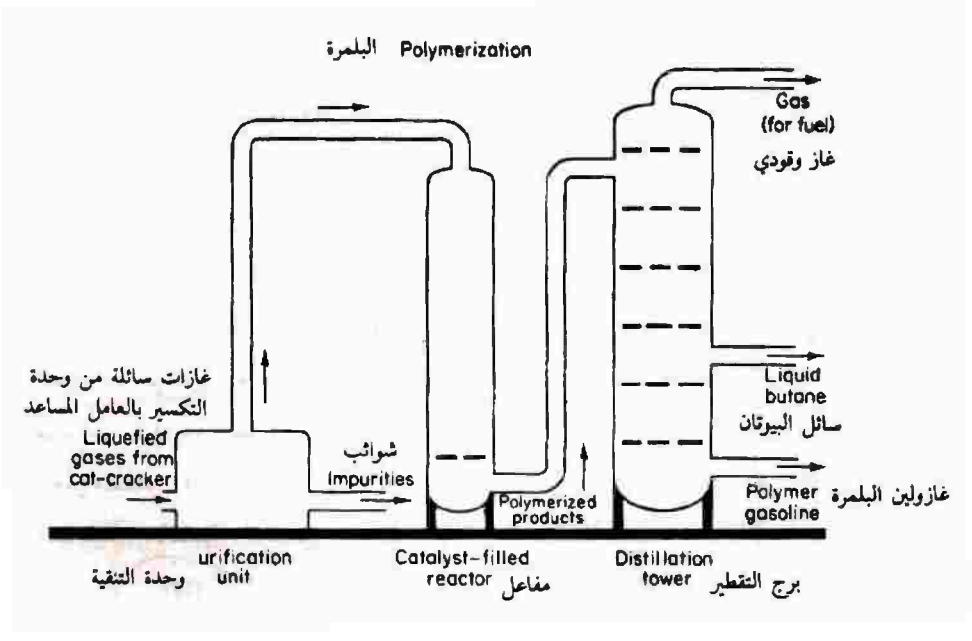
في هذه العملية تتحد جزيئتين صغيرتين من الأولفينات التي هي نواتج عرضية لوحدة التكسير ثم تهدرج لتعطي جزيئتين عيار وقود الجازولين . ويطلق على هذا الناتج اسم الجازولين المبلمر (Polymergasoline) إلا إنه في الحقيقة يجب أن يطلق عليه اسم الجازولين المزدوج الصيغة الجزيئية حيث تتحد لتكوينه جزيئتين وليس أكثر .

الأيسوالكينات أو الكينات المتفرعة تعطي مركبات مزدوجة الصيغة الجزيئية والتي هي وقود جيدة . فلو افترض أن المركب الغير متبلمر (Monomer) هو الأيسوالبيوتلين ، فجزيئتان منه تتحد بوجود عوامل مساعدة حامضية لتكوين **2,2,4- trimethylpentene** .



2,4,4- Trimethylpentene Isooctane

وبما أن هذا المركب المزدوج الصبغة الجزيئية هو من عيار وقود الجازولين فلا داعي للاستمرار في عملية البلمرة . إن عملية الهدرجة (**Hydrogenation**) تحوله إلى **2,2,4- Trimethylpentene** وهو الوقود القياسي ذي الأوكتين الذي يساوي 100 يوضح الشكل التالي وحدة البلمرة الصناعية .

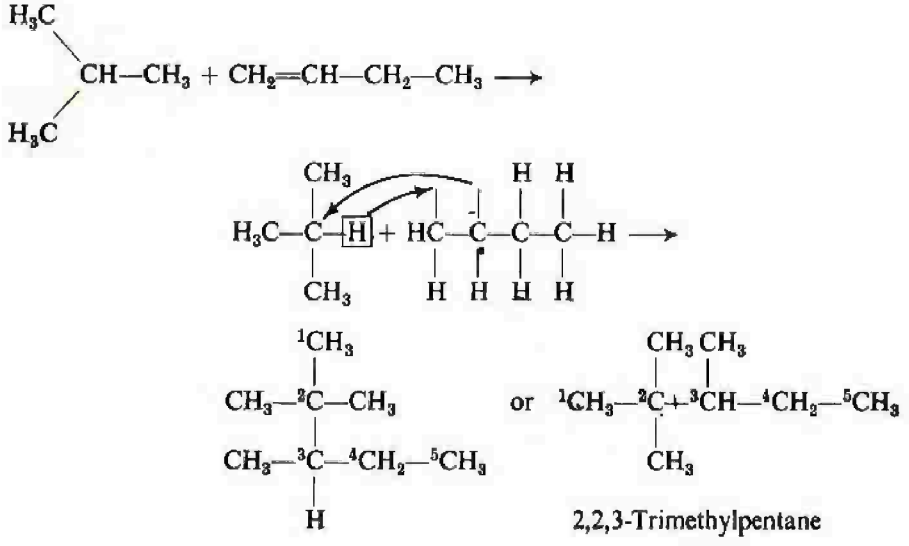


مخطط وحدة البلمرة الصناعية

الألكلة أي استبدال الهيدروجين بشق أليفاتي هيدروكاربوني :

الألكلة هي اتحاد مركب أيسو الكاني (المركبات الهيدروكاربونية الدهنية المشبعة) مع غاز الكيني (المركبات الهيدروكاربونية الغير مشبعة) لتكوين جزيئة من عيار وقود الكازولين .

وفي المصافي البترولية الأيسوبيوتان الذي يستحصل بصورة رئيسية من التماثل للبيوتان المستقيم يتحد مع البيوتيلين المستقيم أو مركب أو لفين آخر .



ويتحد أيضاً الأيسوبيوتان مع الإثيلين والبروبلين ، والأيسوبرافين ممكن أن يكون الأيسوبنتان حيث يشبه الأيسوهكسان لأنه مكون جيد لوقود الكازولين وإنه في معظم الأحيان يضاف إلى الألكيل المصنع لرفع الضغط البخاري .

عملية التكرير الكيميائي : (Reforming) :

تحتوي أنواع الجازولين المستقطر مباشرة على جزيئات مشبعة غير متفرعة والتي تعطي درجة اوكتينية منخفضة يحدث التكرير الكيميائي الحراري بتسخين الجازولين تحت الضغط لتكسير بعض الجزيئات وتكريرها

كيمياوياً بواسطة عملية الألكلة . إن التركيب المتفرع الناتج يعطي درجة أوكتينية أعلى .

كما أن التكرير الكيميائي بواسطة العامل المساعد يحدث عند ضغوط مخفضة مع قليل من التكسير وتكوين فحم الكوك مقارنة بالتكرير الحراري . يتضمن التكرير بالعامل المساعد عدة أنواع من التفاعلات وهي / التماثل / الهدرجة ونزع الهيدروجين والأروماتية .

فالبرافينات المستقيمة تصبح چازولين أو مركبات عطرية أروماتية أخرى أو جزيئات ذات تفرعات كثيرة . تختلف معامل التكرير الكيميائي الصناعي عن بعضها في نوعية العامل المساعد المستعمل وتفاصيل الترتيبات الميكانيكية .

فالتكرير الهيدروجيني يستخدم عاملاً مساعداً من نوع المولبديوم عند درجة حرارية حوالي 510° م جزيئي . وإنه يعطي منتوجاً ذي عدد أوكتيني عدة وحدات أعلى من ذلك الذي حصل عليه من نفس المواد الأولية ولكن باستخدام التكرير الحراري .

فالناتج من هذه العملية يتميز بنسبة عالية من المركبات الأروماتية ونسبة منخفضة من الأولفينات وإنه ذي حساسية عالية لرابع إيثيل الرصاص . والتكرير البلاتيني هو عملية تكرير كيميائي يستخدم فيها البلاتين مع كمية قليلة من الفلور على الألومينا . وما يفقد بسبب تكوين غاز الميثان فقليل .

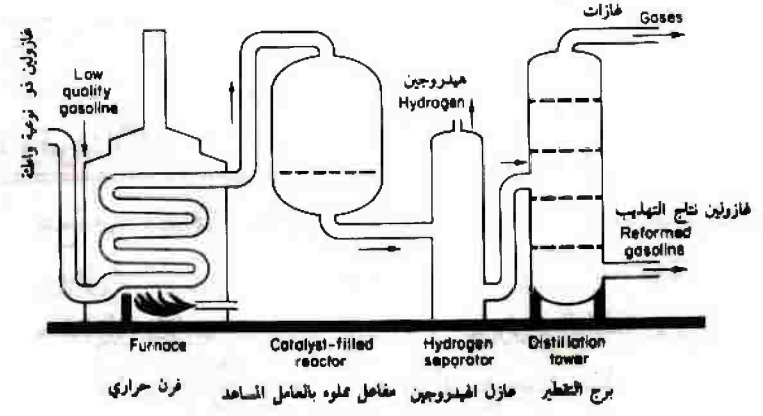
وفي عمليات التكرير الموسومة **Houdriforming** و **Catforming** و **Ultraforming** يستعمل البلاتين مع الألومينا وإنها تختلف بصورة رئيسية في مقدار الضغط المستخدم وطريقة

استعمال العامل المساعد . فمثلاً في الـ **Hyperforming** يستخدم عامل مساعد من أكسيد الكوبلت والملبديوم بينما في الـ **Thormforming** تستعمل حبيبات الـ $Cr_2O_3 - Al_2O_3$.

العوامل التي تؤثر على الناتج :

إن محصول ودرجة الأوكتين لناتج التكرير تعتمد ليس فقط على نوعية العامل المساعد المستعمل ولكن أيضاً على تركيز النفثينات في مادة الخام الأصلية . وعندما يستعمل عامل مساعد بلاتيني عند ضغوط منخفضة 1378 نيوتن / متر مربع نحصل على عدد أوكتيني يساوي 95 بينما المحاصيل تكون أقل عندما يستعمل أوكسيد المولبديوم أو عامل مساعد المولبدات ، ولكن في هذه الحالة تنتج كميات أكبر من البيوتان . وإن هذا يؤدي إلى ناتج ذي طيارية (**Volatility**) أكبر .

وحوالي 85% من معامل التكرير الكيميائي بالحفز (أي باستخدام العامل المساعد) في الولايات المتحدة الأمريكية تستعمل العوامل المساعدة البلاتينية ، وإن هذه تمثل 70% من سعة التكرير الكيميائي على أساس عدد البراميل في اليوم الواحد . والشكل التالي يوضح ذلك :



الچازولين الطبيعي أو چازولين رأس الغطاء :

الچازولين الطيار جداً يطلق عليه اسم الجازولين الطبيعي أو چازولين رأس الغطاء والذي يحصل عليه من الغاز الطبيعي بعد تخليصه من المركبات الهيدروكاربونية التي تحتوي على أربع إلى سبع ذرات كاربون (C_4 to C_7) .

فالغاز الطبيعي الذي يحتوي على أبخرة هذه المركبات الهيدروكاربونية يقال عنه رطب (**Wet**) وعندما يحتوي 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 .

ويمكن استخلاص هذه الأبخرة من رأس الغطاء بثلاث طرق **(1)** بواسطة تأثير الضغط والتبريد ثم تثبيت السائل المتكثف في برج التركيز ، **(2)** بواسطة الامتصاص في مشتق بترولي خفيف ثم استخلاصه في برج تقطيره **(3)** بواسطة عملية امتزاز (**Adsorpticn**) على سطح فحم نباتي أو حيواني أو على سطح جل السليكا أو الألومينا .

إن الطريقة الأخيرة جيدة بشكل خاص عندما يكون تركيز هذه الأبخرة في الغاز الطبيعي منخفض . ويستخلص وقود الجازولين من الممتز

(Adsorbent) أومجه (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 .

وقود الجازولين المركب :

أصبح من الظاهر أنه توجد أنواع من الوقود السائل يطلق عليها وقود الكازولين وهي / كازولين التقطير المباشر كازولين رأس الغطاء غاز البنزول من فحم حجري أو نباتي ، كازولين البلمرة ، كازولين التكسير ، ناتج التكرير الكيميائي ، الألكلة .

ومزيج من هذه المواد مع مواد متطايرات بترولية (Light ends) أي أجزاء بترولية ذات درجات غليان منخفضة ومواد مضافة تكون وقود الجازولين ذي النوعية المرغوبة من قبل المستهلك .

فأنواع الجازولين المباع تختلف في درجة الأوكتين ويختلف تركيبهما حسب الموسم ومحل الاستهلاك . فمثلاً غاز الشتاء في كندا يحتوي على 14% بيوتان ، بينما في فلوريدا 7% وأحياناً في أماكن أخرى يباع نوعين من وقود الجازولين النوع المحسن والنوع الممتاز .

إن المصطلحات التالية الممتاز (Premium) الاختبار العالي (High test) والأوكتين العالي (High octane) تستعمل بدون تمييز

وأنها تشير إلى أنواع أفضل من البنزين العادي . بصورة أولية تشير هذه المصطلحات إلى درجة أوكتينية أعلى .

فالمصطلح " ممتاز " يعني شي إضافي . الاختبار العالي يشير أيضاً إلى طيارية عالية واشتغال سريع للمحرك . وفي الواقع إن هذه الأنواع ذات الدرجات الأوكتينية العالية تختلف في تركيبها مقارنة بالجازولين العادي ذي الأوكتين المنخفض . لربما يختلفون في طبيعة وعدد المواد المضافة أو المحسنات الموجودة .

وفي الستينات كان معدل عدد الأوكتين للجازولين العادي يساوي 92.9 ومن عدد السيارات التي كانت تعمل في ذلك الوقت تجد 40% كان يشتغل بفرقعة ذات أثر باستعمال جازولين بعدد أوكتيني للبحث يساوي 90 و 52% بعدد أوكتيني يساوي 92 و 70% بعدد يساوي 94 .

وإن 80% كان يعمل بصورة مرضية على عدد أوكتيني يساوي 96 فبالرغم من إنتاج سيارات صغيرة يمكنها أن تشتغل بجازولين عادي ولقد تبين أن 65% من سيارات في الستينات يجب أن تستعمل جازولين عادي ذي أوكتين بحثي يساوي 92.9 على أية حال فإن 80% كانت تعمل بفرقعة ذات اثر على أوكتين بحثي يساوي 95 و 85% بجازولين ذي عدد أوكتيني للبحث يساوي 96 .

ويجب الإشارة أنه في الوقت الذي يعتبر العدد الأكتيني طريقة جيدة لتبيان نوعية وقود الجازولين ، فإنه توجد خواص أخرى مهمة لا تشير لها درجة الأوكتين .

فنوعين من الهيدروكاربونات لها نفس العدد الأوكتيني قد يختلفا إلى حد كبير في مقدار المواد الطيارة فيهما . مثال لهذه الحالة هو البروبان والأيسواوكتين حيث كلاهما له عدد أوكتيني يساوي 100 .

ولكن الأيسواوكتين يغلي عند درجة حرارية تساوي 98.9° م والبروبان عند 6.97° م وعليه فنوعين من وقود الجازولين لهما نفس الدرجة الأوكتينية قد لا يكونا مناسبين بشكل متساو لتشغيل محرك السيارة بصورة سريعة في الشتاء .

كما أن نوعين من الوقود لهما نفس العدد الأوكتيني قد لا يعطيا نفس الطاقة عند احتراقهم فالكحول الذي عدده الأوكتيني يساوي 90 يعطي حوالي 30290×10^3 جول / كيلو جرام بينما چازولين بنفس الدرجة الأوكتينية ينتج 466×10^3 جول / كيلو جرام .

وتنطبق هذه الحقيقة على المركبات الهيدروكاربونية ولكن إلى درجة أقل . وعليه فمركب البنزين (C_6H_6) وقود ذي عدد أوكتيني عالي ولكن له ميل أكبر لتوسيخ المحرك مقارنة بالأيسواوكتين أو الكحول .

كما أن وقود الجازولين ذي النوعية الأحسن بالنسبة للمستهلك هو ذلك النوع الذي يقدم الانجاز الأحسن لمحرك السيارة وعليه فتفضيل صاحب السيارة لنوع من وقود البنزين فيه بعض الحق بالرغم من تساوي الدرجة الأوكتينية للأنواع المختلفة .

<u>وقود الچازولين من مصادر غير بترولية :</u>

وجد في ألمانيا ودول أخرى لا توجد فيها حقول بترولية واسعة تحصل على وقود الجازولين من مصادر غير بترولية وهي طفل زيتي

(Oil shales) وأنواع الفحم القاري (Bituminous coals) أو الفحم البني الداكن (Lignite) .

إن التحسينات التي حدثت في طرق تعدين الطفل الزيتي وطرق استخلاص الزيت أدى إلى تقليل وفرق الكلفة بين وقود الكازولين من هذا المصدر ومن البترول الخام .

ومن الممكن إنتاج وقود الجازولين من فحم حجري أو نباتي بطريقتين بواسطة الهدرجة وبواسطة عملية فيشر / تروبش (Fischer- Tropsch) . في الطريقة الأولى يحول مسحوق الفحم الناعم إلى طين سائل مع الزيت ثم يعرض إلى الهيدروجين تحت ضغط عال وبوجود عامل مساعد .

إن اتحاد الهيدروجين مع الهيكل الكاربوني للفحم يعطي مركبات هيدروكاربونية غازية إلى مركبات شمعية . تجري العملية على مرحلتين وعدد الخطوات يعتمد على نوعية الفحم المستعمل والناتج المطلوب .

وفي عملية إنتاج وقود الكازولين تخضع الزيوت المنتجة في المراحل الأولى إلى مرحلة أخرى من الهدرجة بوجود عامل مساعد مختلف . إن وقود الجازولين المنتج يحتوي على نسبة عالية من المركبات الأروماتية العادية والسلاسل المتفرعة .

وفي الطريقة الثانية لإنتاج وقود الجازولين تستعمل طريقة فيشر / تروبش ، لتركيب أو تصنيع المركبات الهيدروكاربونية من أول أوكسيد الكاربون والهيدروجين . حيث يحول الفحم أولاً إلى فحم كوك

وتستخلص السوائل الطيارة والقطران (Tars) يسخن فحم الكوك فيما بعد مع البخار للحصول على غاز الماء (Water gas) .

$$C + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$$

إن هذا الخليط الغازي يغنى بالهيدروجين ويمر خلال عامل مساعد من النيكل ليعطي ناتجاً يتكون بصورة رئيسية من وقود الجازولين وزيت الوقود ، يتأثر الناتج بالعامل المساعد المستعمل .

فعامل مساعد من الكوبلت يعطي مركبات أولفينية أكثر . اوكسيد الحديد مع كمية قليلة من كاربونات البوتاسيوم كمادة محسنة يعطي مركبات هيدروكاربونية أثقل مقارنة مع أوكسيد الحديد ، مضاف إليه نفس الكمية ولكن من كاربونات الصوديوم .

وعوامل مساعدة مختلطة مثل خليط أوكسيد الثوريوم والمغنيسيا والكوبلت (Cabalt- magnesia- thoria) استعملت أيضاً لإنتاج نوع جيد من وقود الديزل باستخدام غاز الماء المغنى .

وإذا استخدم عامل مساعد أكسيد الخارصين تتكون أنواع من الكحول . خلال الحرب تم تركيب أو تصنيع شحوم أو دهون صالحة للأكل من مركبات استحصلت من تفاعل فيشر / تروبش .

ومن الممكن صنع أو إنتاج وقود الجازولين من الغاز الطبيعي بواسطة تفاعلات مشابهة . إن هذه الطريقة المصدر الأمثل في المستقبل لإنتاج أو تركيب وقود الجازولين ، ولكن على أساس عدد الجالونات المنتجة من الطن الواحد من المادة الأولية وكلفة معمل التصنيع يبقى البترول الخام المصدر الاقتصادي الأمثل .

" الأسئلـــــــة "

1- لماذا تدفع مبلغاً أكبر للوقود ذي الدرجة الأوكتينية العالية ؟

2- تبيع شركة بترولية وقود بنزين بدرجة أوكتينية تناسب سـيارتك وذلـك بخلط نوعين أساسين من الوقود وبنسب مختلفة ، ما هـو الفـرق فـي التركيب الكيميائي بين هذين النوعين من الوقود ؟

3- ما هو الفرق بين وقود الجازولين المهذب كيميائياً وبنزين الألكلة ؟

4- عرف وقود بنزين الألكلة ؟

5- اكتب التفاعل بين جزيئتين من الأيسوبنتين . أعطِ اسماً للناتج ؟

6- وضح كيف يتفاعل الأيسوبيوتان مع البروبلين الطبيعي ؟

7- ما هو وقود بنزين رأس الغطاء ؟

8- لماذا تضاف موانع البلمرة إلى وقود بنزين التكسير ؟

9- خلال أي مرحلة من التصفية تتحول مركبات الكبريت إلى H_2S ؟

10- كيف يمكن إزالة كحول الثايو (**Thio alcohols**) المركبتاني ثانية من وقود البنزين ؟

11- ما هو القانون الكيميائي للمركبتان البيوتلي (**Butylmercaptan**) ؟

12- ما هي بعض التأثيرات الغير مرغوب فيها لمركبات الكبريت في وقود الجازولين ؟

13- عرف كلا من الأيسومرية ، الـ **platforming** ، معمـل التكـسير بالعامل المساعد و **D. S. and A. Plant** ؟

14- ما هي طرق الحصول على وقود الجازولين من الفحم الحجري ؟

15- اكتب المعادلات الكيميائية لإزالة الهيدروجين والمركبتان من البتـرول بواسطة أكسيد النحاس ؟