الباب الثالث

الوقود والإحتراق
وقود الآلات
وقود الجازولين

obeikandi.com

obeikandl.com

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 فى 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 فى حسابات نسب اتحاد المواد ولذا ، فطور الوقود ليس مهماً جداً فى 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 هى ثاني أكسيد الكربون والماء . ويتكون ثاني أكسيد الكربون من تأكسد الكربون فى الوقود ، كما يتكون الماء من تأكسد الهيدروجين فى الوقود بالإضافة إلى الماء الموجود فى الوقود فى الأصل .

ونظراً لوجود كميات متفاوتة من الماء فى 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 فى الأصل والماء المتكون خلال التفاعل إلى ماء سائل عند هذه الدرجة الحرارية (وهى 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 فى 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 فى الأصل فى ا لوقود 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

الوقود	الحالة	نواتج الاحتراق CO, CO_2, SO_2 في الحالة الغازية	القيمة الحرارية الإجمالية	القيمة الحرارية الصافية
كربون (جرافيت)	OC صلب	CO_2	كيلو جول / كيلو مول 393.663	كيلو جول / كيلو مول 393.663
كربون (جرافيت)	C صلب	CO	110.600	110.600
أول أكسيد الكربون	CO غاز	CO_2	283.070	283.070
هيدروجين	H_2 غاز	H_2O	286.024	241.993
ميثان	CH_4 غاز	H_2O,CO_2	890.937	802.853
ايثان	C_2H_6 غاز	H_2O,CO_2	1.560.907	1.428.769
بروبان	C_3H_8 غاز	H_2O,CO_2	2.221.504	2.045.336
بيوتان	$n\text{-}C_4H_{10}$	H_2O,CO_2	2.880.403	2.660.181
ايثلين	C_2H_4 غاز	H_2O,CO_2	1.411.906	1.323.822
استيلين	C_2H_2 غاز	H_2O,CO_2	1.300.469	1.256.415
بروبلين	C_3H_6 غاز	H_2O,CO_2	2.059.826	1.927.688
بنزين	C_6H_6 سائل	H_2O,CO_2	3.269.746	3.137.631
كبريت	S صلب	SO_2	296.932	296.932

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 يعني أن بعض الأكسجين الزائد يخرج ضمن الغازات الناتجة دون تغير.

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

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

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

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

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

مثال الهواء الزائد فى عملية الاحتراق :

فى عملية احتراق 100 كجم من الفحم يحتوى على 80% وزناً كربون و10% وزناً هيدروجين و10% وزناً رماد ينتج غاز يحتوى على 60 كيلو مول نيتروجين إضافة إلى CO و CO_2 و O_2 و H_2O . المطلوب حساب النسبة المئوية للهواء الزائد .

الحل :

أساس الحل : 100 كجم من الفحم .

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

$$C + O_2 = CO_2$$
$$H_2 + {}^1/_2\, O_2 = H_2O$$

كيلو مول من الأكسجين الضروري نظرياً من الهواء .

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

وباعتبار الهواء 21% مولاً O_2 و79% مولاً N_2 ، فيوجد 100 مول من الهواء المزود لكل 21 مول من الأكسجين المزود أو : مول من الهواء الضروري نظرياً :

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

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 :

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

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

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

ولا يؤثر عدم تأكسد بعض الكربون فى 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 يحتوى 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 الجير 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 فى الكوك إلى CO_2 . فالمطلوب حساب نسبة الوقود .

الحل :

أساس أبحل : 100 كيلو مول من الغاز الناتج .

يوجد 25 كيلو مول CO فى الغاز الناتج .

= 25 كيلو مول كربون = 25 كيلو مول أكسجين .

مجموع كيلو مولات أكسجين فى الغازات الناتجة

= 25 + 5 = 30 كيلو مول .

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

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

الفرق بين عدد كيلو مولات الأكسجين الموجودة فى الغازات وعدد كيلو مولات الأكسجين المجهزة من الهواء يجب أن تكون فى تركيب CO_2 الناتج من تحلل $CaCO_3$. لذلك فعدد كيلو مولات الأكسجين فى CO_2 الناتج من تحلل CaCO = 30.0 – 18.6 = 11.4 .

لكل مول واحد من الأكسجين فى CO_2 الناتج من التفاعل :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

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

(11.4) (56) = 638 كجم CaO متكون .

وحيث يوجد 25 كيلومول CO_2 فى الغاز الناتج ، 11.4 مول ناتج عن تحلل $CaCO_3$ ، أو 25.0 – 11.4 = 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 =

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

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

ثانياً : وقود الآلات

القدرة الناتجة (Power Output) ونوعية الوقود :

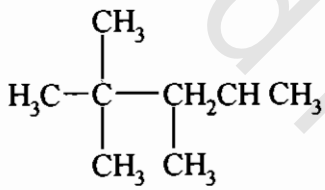
يمكن الاستدلال من علم الديناميكا الحرارية (Thermodynamics) بأن القدرة الناتجة والكفاءة الميكانيكية (Mechanical Efficiency) تزداد بازدياد نسبة الانضغاط (Compression) فى الآلة حيث تعرف بأنها نسبة حجم الغاز عند قاعدة شوط الهبود (Down Strok) إلى حجم الغاز بين نفس السطوح عند نهاية شوط الصعود (Up Strok) .

درجة الأوكتين (Octane Rating) :

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

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 ردئ جداً . تحضر أنواع الوقود القياسية من حليط 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 فى 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 لتميزه من النوع الأخر 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 فى السيارة لذا فإن عدد اوكتين 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 وهى 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 فى الدقيقة مقارنة بطريقة البحث حيث تساوي 600 دورة فى الدقيقة . وهذه الطرق المختلفة تعطى أعداد متشابهة باستثناء البرافينات والايسوبرافينات ، وبصورة عامة يكون عدد الأوكتين للبحث أعلى . وبما أن عدد الأوكتين للبحث يبين ميل الوقود لحدوث الفرقعة فى المحرك عند سرعة منخفضة وعدد الاوكتين للمحرك عند سرع ودرجات حرارية عالية ، فإن الفرق بين قيمة الأول والثاني هى قياس لحساسية الوقود اتجاه درجة الحرارة. فإذا كان نفس البنزين له عدد اوكتين للبحث يساوي 80 وعدد اوكتيني للمحرك يساوي 75 فإن حساسية الوقود خمسة وحدات وتزداد الحساسية بزيادة كميات المواد الهيدروكربونية الغير مشبعة والحلقية فى الوقود .

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

تستخدم اعداد الاوكتين للبحث بطريقة أوسع وأن درجة الاوكتين تشير إلى عدد الاوكتين للبحث ما لم يذكر شئ 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 هى كتلة من الرصاص الخام ومعدن الصوديوم والاثيلين وكلوريد الهيدروجين . يذاب الرصاص ويملغم مع الصوديوم المعدني فى محيط خامل وأن السبيكة الناتجة وهى فى حالة دقائق صغيرة تتفاعل مع الكلوريد الاثيلي كالآتي :

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

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 والتى 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 فى ماء البحر صالحة لهذا الغرض . فبالرغم من تركيزه المنخفض فى ماء البحر وهو حوالي 67 جزء من المليون فقد وجدت طريقة للاستفادة منه كما مبين فى التفاعلات الكيميائية البسيطة التالية :

$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl$$

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

ثالثاً : وقود الجازولين

يختلف الجازولين الحديث عن مستقطرات البترول الخام الخفيفة (ذات درجة الغليان المنخفضة) والتى يستحصل عليها بالتقطير المباشر (Straight Distillation) والتى استخدمت فى السيارات القديمة . كذلك يختلف عن الخيط المتكون من ا لجازولين المستقطر مباشرة (Straight-run gasoline) وجازولين التكسير الحراري (Gracked gasoline) مع رابع اثيل الرصاص والذي استعمل فى العشرينات من هذا القرن . يحتوى البنزين الحديث علىمركبات هيدروكربونية غير موجودة فى البترول الخام الطبيعي ، وإذا وجدت فهي بكميات ضئيلة . إن الطرق الحديثة لتصنيع الوقود تطورت بفضل الباحثين الكيميائين . وتوجد عدة عمليات صناعية لتحسين الجازولين منها : إزالة البيوتان (debutanization) إزالة الغازات المذابة السريعة التطاير (stabilization) ، الالكلة (alkylation) وهى استبدال الهيدروجين بشق اليفاتي هيدروكروني ، (polymerization) وهى تضاعف الأصل ، تماثل التركيب (isomerization) ، المعالجة الكيميائية أو الحرارية (treating) ، التهذيب الكيميائي ، وطرق مشابهة ومعظم هذه العمليات الصناعية تتضمن بعض التحول الكيميائي وهى مستعملة فى المصافي الحديثة.

التكسير (Cracking) :

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

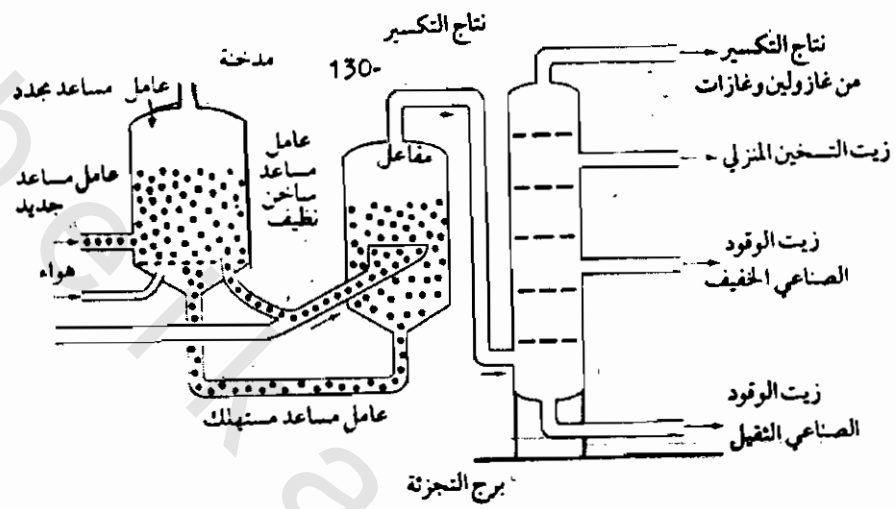
البترولية الثقيلة . ومن هذه الطرق هى عمليات التكسير الحراري التى ضاعفت من كمية الجازولين المشتق من البرميل الواحد للنفط الخام .

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 الاوليفينات نتيجة تكسير الرابطة الكيميائية بين الهيدروجين والكربون ومن ثم تكوين رابطة مزدوجة . قد تستمر عملية إزالة الهيدروجين فى المركب الهيدروكربوني إلى حدود تكوين فحم الكوك . من التفاعلات ذات الأهمية فى عمليات التكسير الحراري تكوين المتماثلات الهيدروكربونية وبعض المركبات الحلقية . إن هذه التغيرات بمجموعها تؤدي إلى زيادة العدد الاوكتيني .

التكسير بالحفز الكيميائي (Catalytic cracking) :

إن ميكانيكية التكسير بالحفز الكيميائي تختلف عن التكسير الحراري حيث أن التكسير بالحفز 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 بالحفز الكيميائي طبقة ثابتة من حفاز جل الالومينا والسليكا (Alumina-Silica gel) ، أما الآن فتستعمل طبقة سائلة من الحفز وبصورة واسعة فى الأجهزة الضخمة للتكسير بالحفز الكيميائي فى المصافي الحديثة . تتكون هذه الأجهزة من مفاعل ومجدد

كيميائي (Regenerator) وأن المجدد أكبر حجماً ، وفى 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 قادم من المجدد على شكل مسحوق أو دقائق . تحدث عملية التكسير على سطح العامل المساعد وذلك أثناء دورانه مع بخار المشتق البترولي فى 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 ، وأن ناتج التكسير يحتوى 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 فى 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 . فى هذه العملية حوالي 17272 إلى 35560 كيلو جرام من العامل المساعد الكيميائي يعاد توليده فى الدقيقة الواحدة . وإن دقائق العامل المساعد التى تحمل مع الأبخرة إلى برج التجزئة فإنها تتجمع فى أسفل البرج مع المشتق البترولي الثقيل والتى 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 ا لتجمد (Anti-Freeze) ومواد لدائنية ومطاط صناعي . فالغازات التى تحتوى على ثلاث ذرات من الكربون أو أقل يمكن إزالتها فى وحدة إزالة البروبان (Depropanizer) والمركبات التى تحتوى على أربع ذرات من الكربون أو أقل يمكن إزالتها فى 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 والتى يجب استرجاعها بغسل هذه الغازات بمشتق بترولي فى برج امتصاص (Absorption tower) حيث يمتص المشتق البترولي هذه الأبخرة الطيارة والتى تستخلص

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

المعاملة الكيميائية (Treating) للجازولين :

بالنظر لاحتواء بنزين التكسير (البنزين الناتج من عملية التكسير) على كميات كبيرة من الاوليفينات فإنه يتميز بميله لتكوين مركبات صمغية (Gummy polymers) وأجسام ملونة . إن هذا التغير فى اللون قلل من أهمية بنزين التكسير فى المراحل السابقة حيث عولج بإضافة صبغة قابلة للذوبان فى 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 فى الوقود ، وإن المسئول فى المصفى البترولي منشغل أكثر من أية وقت سابق بموضوع إزالة المركبات التى يدخل الكبريت فى تركيبها حيث أن للكبريت تأثير سام على أنواع عديدة من العوامل المساعدة الكيميائية التى تستعمل لتصنيع الأنواع المختلفة للبنزين ذي العدد الاوكتيني العالي . أيضاً أن المركبات الكبريتية الموجودة فى 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 فى أجهزة المصافي . الكبريتيدات العضوية والكبريتيدات المضاعفة (polysulphidesn) والـ(thiophenols) تميل إلى تكوين أوساخ تترسب (Sludge) فى خزان البترول أو خزان البنزين وتتميز مركبات المركبتان 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 فى ذلك الوقت لم تقم بإزالة هذه المركبات الكبريتية . إن احتراق أى مركب كبريتي يؤدي إلى توليد غاز ثاني وثالث أكسيد الكبريت والتى تتحد مع البخار المتكون من احتراق الهيدروجين فى 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 المركبتان وأن كبريتيد الهيدروجين يمكن إزالته بسهولة باستعمال الصودا الكاوية .

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

تستعمل مادة الـــ بلوميث الصوديوم sodium plumbite وهى فعالة فى إزالة المركبتانات mercoaptans وذلك بتحويلها إلى مركبتيد الرصاص Lead mercaptide .

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

إذا كان الأساس R لمادة المركبتيد كبير فإن المركب يمكن أن يـذوب فى المشتق البترولي وعليه معالجة المركبتيد مع الكبريت يؤدي إلى تحويلـه إلى كبريتيد ثنائي (disulphide) ويسترجع الرصاص على شـكل كبريتيـد الرصاص .

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

إن الكبريتيدات الثنائية والتى تذوب فى البنزين هى عديمـة الرائحـة ولكن غير مرغوب فيها . يمكن أيضـاً تحليـة (sweetening) المشـتقات 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 أيضـاً أكسـدة الكبريـت الموجـود فـى المركبـات الهيدروكربونية إلى سلفونات RSO_3Na .

فى بعض عمليات التكسير والتهذيب تحول المركبات الكبريتيـة إلـى كبريتيد الهيدروجين الذي يستخلص منه الكبريت الحر وذلك بالتأكسد الجزئي

وتفاعل ثاني أكسد الكبريت الناتج مع كمية إضافية من كبريتيد الهيـــدروجين وتتلخص التفاعلات الكيميائية بالمعادلات التالية :

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,SO_2$$
$$2\,SO_2 + 4\,H_2S \longrightarrow 6\,S + 4\,H_2O$$

$$2\,H_2S + O_2 \longrightarrow 2\,S + 2\,H_2O$$

هناك مركبات أخرى تستعمل فى المعالجة وتحلية المشتقات البترولية مثل كلوريد النحاســيك والبوكســات المنشــطة (Activatod bauxite) أو القواعد العضوية مثــل فينــولات الصــوديوم و Sodium isobutyrate و Ethanolamines و p-phenylene diamine .

<u>الجازولين الطبيعي :</u>

الجازولين الطيار جداً يطلق عليه اسم الجازولين الطبيعي أو جازولين رأس الغطاء والذي يحصل عليه من الغاز الطبيعي بعد تخليصه من المركبات الهيدروكربونية التى تحتوى على أربع أو سبع ذرات كربــون (C_4 to C_7) فالغاز الطبيعي الذي يحتوى على أبخرة هذه المركبات الهيدروكربونية يقــال عنه رطب (wet) وعندما يحتوى بصورة رئيسية الميثان يقال عنــه جــاف (Dry) أو فقير (Lean) يطلق على الجازولين المستخلص باسم غاز الغطاء حيث يستحصل عليه من الغاز الذي يتجمع أو يخرج من رأس الغطاء للبئــر 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 فى مشتق بترولي خفيف ثم استخلاصه فـــى 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 فى الغاز الطبيعي مـــنخفض يســـتخلص وقـــود الجـــازولين مـــن الممتـــز (Absorbent) أومجه (Desorption) بواسطة البخار أو غاز خامل عنـــد درجة حرارية عالية نسبياً وبعد الاستعمالات المتكررة للممتزات يمكن إعادة نشاطها وذلك بتسخينها إلى درجة حرارية تساوي 316 إلى 399°م بوجـــود تيار من البخار أو فى حالة جل السليكا أو الألومينا فبوجود تيار من الهـــواء الحار .

الأســـــئلة

1- ورق رطب يحتوى على 20% وزناً ماء يدخل إلى مجفف (Drier) فى عملية مستمرة . ويخرج الورق من المجفف محتويــاً علـــى 2% وزناً ماء . أحسب وزن الماء المزال من الورق لكل 100 كجم مـــن 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 جرامـــات بخـــار الماء لكل كجم من الهواء الجاف فى الخليط النهائي .

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

4- أفرض 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 كمتر مكعب :

(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 فى خليط من الهواء – بخار ماء عند ضغط كلي يساوي 98.680 باسكال عندما يكون الضغط الجزئي لبخار الماء فى الخليط يساوي 5260 باسكال .

7- أحسب الكثافة كجم / م^3 عند درجة حرارة 273 ك وضغط بار واحد لغاز يتكون من 25% حجماً CO_2 و10% حجماً CO و5% حجماً O_2 و60% حجماً N_2 .

8- ما مقدار الكثافة ككجم/م^3 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 دسم^3 من غاز مثالي عند ضغط ثابت مقداره بار واحد ، وعند درجة حرارة مقدارها 273 ك . ما هى 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 يحتوى على 30% حجماً CO و 60% حجماً N_2 . و10 حجماً O_2 ، 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- تأكسد NH_3 إلى NO بواسطة محفز بلاتيني ودرجة حرارة عالية حسب المعادلة الآتية :

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

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 (40% NaCl و 60% H_2O) و100 كجم من محلول السكر (20% سكر و 80% H_2O) ، و 40 كجم محلول الفضلات (10% NaCl و 5% سكر و 85% H_2O) مزجت سوية وسخنت . بعض الماء فقد بالتبخر . فإذا كان الخليط النهائي يحتوى على 15% NaCl ما هى النسبة المئوية للماء المتبخر إلى مجموع الماء الداخل للمزيج ؟ (كل النسب على أساس الوزن) .

14- 100 كجم من حجم الكلس يحتوى على 80% $CaCO_3$ و 20% مادة خاملة ، حرق مع 100 كجم من الفحم النقي واستعمل 21% هواء زائد . فإذا تحلل كل كربونات الكالسيوم إلى CaO و CO_2 وتحول كل الفحم إلى CO_2 . أحسب التركيب الحجمي لخليط الغازات الناتجة.

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

16- صف طريقة لتعيين درجة اوكتين البنزين .

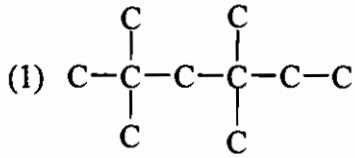
17- أكتب القانون الكيمياوي للايسواوكتين . ملاحظة : يؤكد الباحث الكيمياوي أن اسم ايسواوكتين غير صحيح وأن الأسم الصحيح هو 2,2,4-Trimethylpentane .

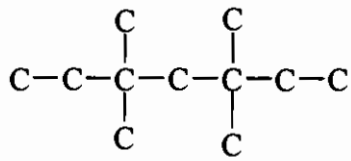
18- كيف يختلف عدد الاوكتين للبحث عن عدد الاوكتين للمحرك ؟

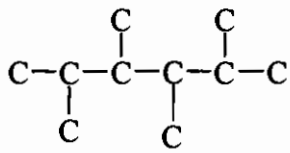
19- ماذا يقصد بحساسية وقود البنزين ؟

20- رتب الايسومر لمركب الهكسان حسب أعداد الاوكتين لها ؟

21- أى من الايسومر لمركب (Docane) سوف يكون له العدد الاوكتين الأعلى أو الأوطأ ؟

(1) 

(2) 

(3) 

22- أعطى اسماً لكل من الايسومر فى السائل (21) .

23- هل توجد فائدة من استعمال البنزين الممتاز فى سيارات عـــام 1979 ولماذا ؟

24- كيف يمكن ايجاد درجة الاوكتين فوق المائة ؟

25- ما هو القانون التركيبي لمركب الـــ Cyclopentadiene .

26- يستعمل الآن رابع مثيلات الرصاص فى وقـــود البنـــزين – اقتـــرح 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 فـــى 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 جزيئتين من الايسوبنتين . أعطى أسماً للناتج ؟

32- وضح كيف يتفاعل الايسوبيوتان مع البروبلين الطبيعي ؟

obeikandl.com

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) المركبتاني ثانية من وقود البنزين؟

37- ما هو القانون الكيميائي للمركبتان البيوتلي (Butylmercaptan) ؟

38- ما هى بعض التأثيرات الغير مرغوب فيها لمركبات الكبريت فى وقود الجازولين ؟

39- عرف كلاً من الايسومرية ، الـPlatforming ، 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 والمركبتان من البترول بواسطة أكسيد النحاس ؟

obeikandl.com