القسم الرابع: العمليات الكيميائية"التحويل " Conversion

تختلف العمليات التحويلية عن عمليات التقطير الجوي والتقطير تحت التفريغ، التي يتم بواسطتها الحصول على المنتجات البترولية بطرق الفصل الفيزيائي للبترول، إلى قطفات تختلف درجات غليانها، فالعمليات التحويلية هي عملية كيميائية، تجري تحت تأثير الحرارة والضغط أو بالعوامل المساعدة، والهدف منها زيادة كمية وقود السيارات والنفاثات وجودته، حيث يتم فيها تغير جزيئات الأيدروكربونات الموجودة في البترول، وتشمل هذه العمليات التحويلية: التكسير الحراري، أو التكسير بالعامل المساعد، وإصلاح البنزين، والألكلة، والأزمرة والبلمرة .

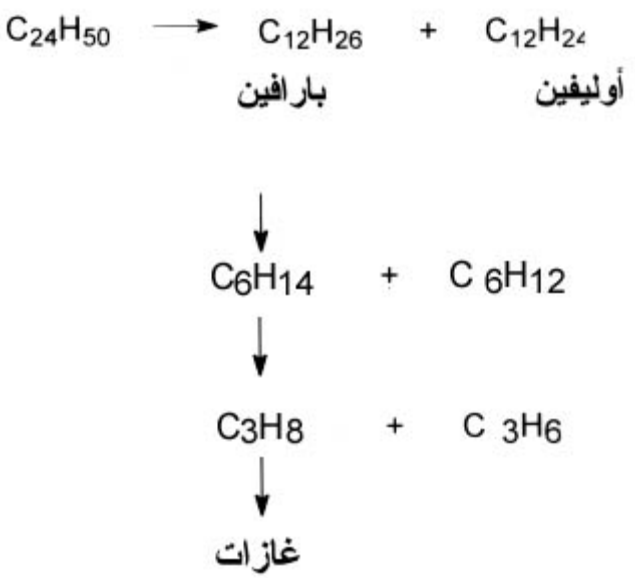
١. العمليات التحويلية الحرارية :

أ. التكسير الحراري :THERMAL CRACKING

تعد عملية التكسير في جوهرها من عمليات التأثير الحراري، حيث تستخدم الحرارة العالية في تقسيم جزيئات الزيت الثقيلة أو الكبيرة، بعد ترتيبها إلى جزيئات صغيرة، ويمكن عن طريق تكسير المازوت المتخلف من عملية التقطير الابتدائي للزيت الخام، الحصول على بنزين إضافي من نوع جيد. وقد استخدمت طريقة التكسير على نطاق تجاري للمرة الأولى في عام ١٩١٣م، فبتعرض الزيت الخام إلى درجات حرارة مرتفعة، وتحت ضغوط عالية، تحدث عملية تكسير الجزيئات الهيدروكربونية الكبيرة إلى جزيئات أصغر. وبهذه الطريقة، أمكن تحويل المنتجات الثقيلة إلى منتجات خفيفة مثل البنزين. وأمكن بهذا الاكتشاف زيادة كميات البنزين المنتجة، فضلاً عن إدخال تحسين مهم من حيث النوع، إذ إن البنزين الناتج من عمليات التكسير الحراري كان أحسن بكثير من حيث مميزات منع الخبط "السقف" في محركات الاحتراق الداخلي، بالمقارنة بالبنزين الناتج من عمليات التقطير العادية .

وبتعرض جزيئات البارافينات إلى الحرارة العالية والضغط يتم تكسير الجزيء إلى بارافين وأوليفين .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



أما الأوليفينات الناتجة فتكون غير مستقرة وتحدث فيها التفاعلات الآتية :

١. مزيد من التكسير إلى أوليفينات صغيرة .
٢. بلمرة الأوليفينات الصغيرة المتكونة .
٣. الأوليفينات الكبيرة تتحول إلى أيدروكربونات حلقية "نافثينية ".
٤. نزع الأيدروجين من النافثينات وتكوين العطريات .
٥. تكاثف العطريات؛ مما يؤدي في النهاية إلى تكوين الكوك .

ب. التفحيم COKING

تتم عملية تفحيم المازوت المتبقي عند درجات حرارة عالية، وذلك لإنتاج فحم كوك بترولي. وبالاعتماد على نوعية المواد الأولية وظروف العملية يمكن أن تنتج ١٥-٣٨% كوك تجاري، ٤٩-٧٧% منتجات سائلة، منها ٧-١٧ %قطفة بنزين، وكذلك ٥-١٢% غازات حتى ذرة كربون ٤. وقد تطورت عملية التفحيم لمقابلة الطلب على إنتاج الكوك المستخدم في أقطاب التحليل الكهربي .

ج. البيروليز PYROLYSIS

تتم عملية البيروليز على الغازات مثل الإيثان وحتى البيوتان، وكذلك على المقطرات الخفيفة مثل البنزين منخفض الأوكتان "النافتا ."وغالبًا ما تتم عند درجة حرارة عالية تصل إلى ٨٥٠ م، والهدف الرئيس منها إنتاج غازات الإيثيلين والبروبلين والبيوتيلين، وهي المواد الأولية لصناعة البتروكيماويات، وكذلك إنتاج العطريات مثل البنزول والطولوين والزيلين .

٢.عملية التكسير بالعامل المساعد Catalytic cracking

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

استخدمت طريقة التكسير بالعوامل المساعدة للمرة الأولى على أساس تجاري في عام ١٩٣٦م. وهذه الطريقة تمتاز بمميزات كثيرة على طريقة التكسير بالحرارة، فهي تنتج بنزينًا من نوع أجود مما ينتج في التكسير الحراري، وبدون الحاجة إلى ضغط عال، ويتحقق ذلك باستخدام عامل حفاز "عامل مساعد" هو مادة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي، دون أن تتعرض لأي تغير كيميائي .

وهناك نوعان من التكسير بالعامل المساعد، الأولى يستخدم فيها العامل المساعد فقط، والثانية تستخدم العامل المساعد في وجود غاز الأيدروجين، الذي ينتج بطريقة رخيصة بوصفه منتجًا ثانويّا في العمليات البترولية، تحت ضغط يصل إلى ٣٠ جوي، ودرجة حرارة منخفضة، وتسمى التكسير الأيدروجيني .Hydrocracking وأهم عامل مساعد يستخدم في هذه الطرق هو نوع من ألومينو سيليكات المخلقة "الزيوليت"، المكون من ١٢% ألومينا ٨٨% سيليكا. ومن أكثر طرق التكسير بالعامل المساعد استخدامًا طريقة التكسير بالعامل المساعد في طبقة مميعة، وفيها يكون العامل المساعد المستخدم مسحوقًا دقيقًا يصير شبيهًا بالسائل عند تعرضه لتيار هواء، حيث إنه عند ترسب الكربون على العامل المساعد، يقلل من كفاءته ويفقد تأثيره "تسمم للعامل المساعد"، فيتم سحب العامل المستهلك وينفخ فيه تيار هواء ساخن، فيعيد العامل المساعد إلى غرفة تجديده، وفيها يحرق الكربون ويعود العامل المساعد صالحًا للاستخدام مرة أخرى .واستخدام العامل المساعد في عمليات التكسير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل، ولكنه يؤدي إلى تحسين خواص المنتج كذلك، ويقلل من تكوين الأيدروكربونات عديمة الفائدة .وجودة البنزين الناتج تأتي من تكو**مقارنة بين التكسير الحراري والتكسير بالعامل المساعد**

التكسير الحراري	التكسير بالعامل المساعد
- يتم التكسير باستخدام الحرارة العالية - - تتم في الطور السائل والطور الغازي - لا تستخدم على نطاق إنتاجي كبير؛ لأنها تحتاج إلى معدات مكلفة - البنزين الناتج يحتوي على الأوليفينات والكوك	- يتم التكسير باستخدام حرارة منخفضة في وجود عامل مساعد - تتم في الطور السائل فقط - تستخدم على نطاق انتاجى كبير - البنزين الناتج يحتوي على كمية أقل من الأوليفينات والكوك

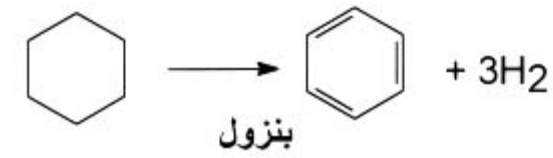
٣.الإصلاح الحفزي للبنزين Reforming

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

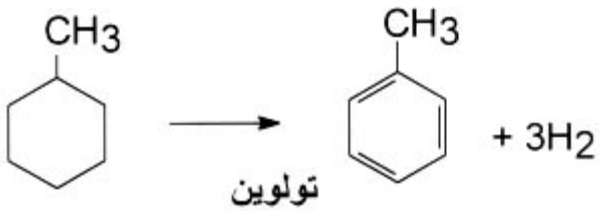
يسمح الإصلاح بالحفز "بالعامل المساعد "بتحويل البنزين ذي العدد الأوكتاني المنخفض الناتج من التقطير، أو من التكسير الحراري، أو التكسير بالعامل المساعد، إلى بنزين ذي عدد أوكتاني مرتفع. وإلى جانب ذلك، يمكن الحصول على الأيدروكربونات الأروماتية "البنزول والطولوين والزيلينات والأيثيل بنزول" التي تعد خامات مهمة في الصناعة البتروكيماوية. ولذلك أصبحت هذه العملية إحدى العمليات المهمة في صناعة معالجة البترول .

وتتم بتعرض البنزين إلى معالجة حرارية "في وجود عامل مساعد" تشبه عملية التكسير، ولكن في زمن قليل جدّاً. ويجري الإصلاح بالحفز "العامل المساعد" في الصناعة باستخدام البلاتين أو المولبيدنم عاملاً مساعدًا محمّلاً على الألومينا أو الألومينا والسيليكا. والإصلاح بالبلاتين Platforming يستخدم بكثرة، وينتج منها بنزين عالي الأوكتان يصل حتى ٩٨ أوكتان، بدون إضافة السائل الأيثيلي للرصاص. وتتم العملية كذلك تحت تأثير إعادة دورة الغاز المتكون في العملية والمحتوي على ٨٠% إيدروجين، وهذا الغاز يعدّ مصدرًا رخيصًا للأيدروجين، لذلك يستخدم في جميع العمليات البترولية وخصوصًا عملية المعالجة بالأيدروجين وعملية التكسير بالأيدروجين، والتفاعلات الكيمائية التي تحدث في عملية الإصلاح الحفزي هي :

أ. **نزع الأيدروجين من النافثينات "الأيدروكربونات الحلقية المشبع :"**



بنزول



تولوين

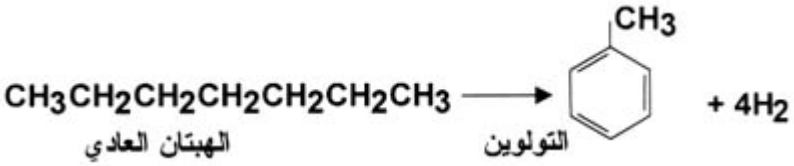
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

ب - التكسير بالأيدروجين :

$$C_9H_{20} + H_2 \rightarrow \underset{\text{بيوتان}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{بنتان}}{C_5H_{12}}$$

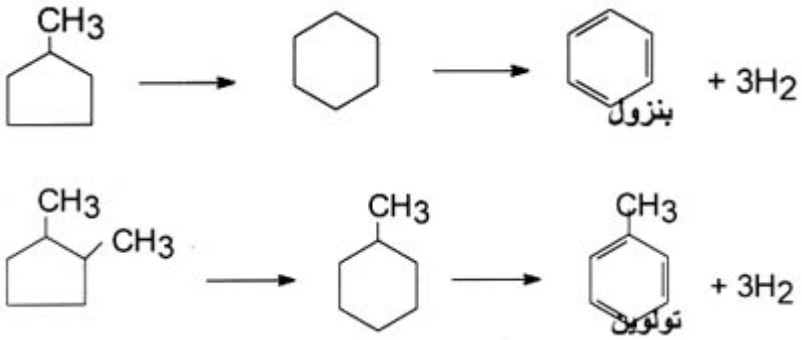
وعملية الأزمرة ملازمة لعملية التكسير بالأيدروجين لتكوين بارافينات متفرعة .

ج. تكوين المركبات الحلقية من الأيدروكربونات البارافينية مع نزع الأيدروجين :



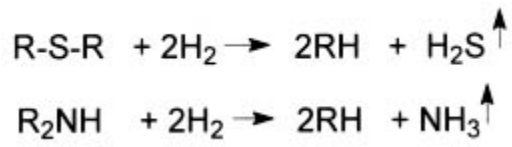
د. تفاعلات الأزمرة :

وتتم للأيدروكربونات البارافينية ذات الوزن الجزيئي المنخفض، مثل تحول البيوتان العادي والبنتان العادي إلى الأيزوبيوتان والأيزوبنتان. كذلك أزمرة النفثينات الحلقية ذات الحلقة الخماسية إلى الحلقة السداسية مثل :



PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

بالإضافة إلى التفاعلات السابقة تجري أيضاً، أثناء عملية الإصلاح الحفزي، تفاعلات هدرجة المركبات الكبريتية والنتروجينية



وهذه المركبات الكبريتية والنتروجينية تسبب تسممًا "إقلال كفاءة العامل المساعد"، لذلك تجري هذه العملية "المعالجة بالأيدروجين" لإزالة المركبات الكبريتية والنتروجينية منفصلة قبل عملية الإصلاح .

والبنزين الناتج من عملية الإصلاح الحفزي" البنزين المحسن"، يكون غنيّا بالأيدروكربونات المتفرعة وكذلك الأروماتية، وهذا هو السبب في ارتفاع رقمه الأوكتاني، وغالبًا لا يحتوي على الكبريت؛ وبذلك تكون له خواص جيدة مانعة للخبط .

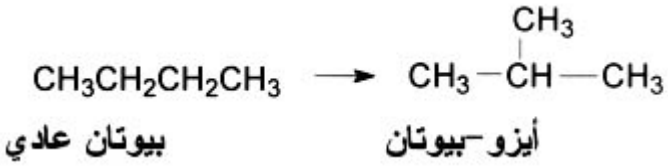
٤. عمليات باستخدام الغازات البترولية

تستخدم قطفات غازات "البروبان -بروبلين "و"البيوتان - بيوتيلين" الناتجة من تجزئ الغازات البترولية في إنتاج بنزين عالي الأوكتان؛ وذلك بعمليات البلمرة والألكله :

أ. عمليات الأزمرة للبارافينات الخفيفة

تستخدم عملية الأزمرة لتحويل الأيدروكربونات ذات التركيب العادي إلى أيدروكربونات ذات بناء متفرع .

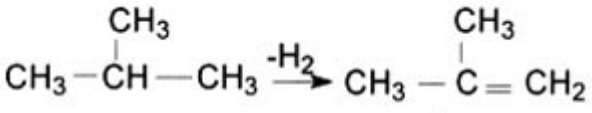
ومن أمثلة ذلك أزمرة البيوتان العادي "قليل النشاط" إلى الأيزوبيوتان



والأيزوبيوتان الناتج يستخدم، بعد ذلك، في عملية الألكلة والبلمرة، ومن أهم العوامل الحفازة المستخدمة في عمليات الأزمرة كلوريد الألمنيوم، مع منشط مثل غاز كلوريد الأيدروجين .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

بعد ذلك، يتم نزع الأيدروجين بالعوامل الحفازة، مثل أكاسيد بعض الفلزات، من الأيزوبيوتان لإنتاج الأيزوبيوتيلين

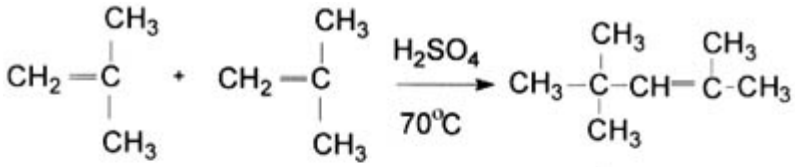


أيزو-بيوتيلين

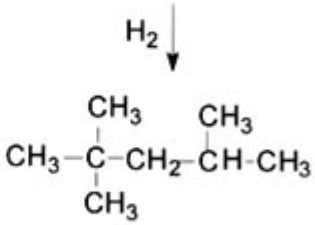
ب. عمليات البلمرة Polymerization

البلمرة ـ كما هو معروف ـ هي اتحاد جزيئين أو أكثر من مركب ما، لتشكيل مركب آخر ذي وزن جزيئي أكبر. أي أن البلمرة هي عكس التكسير. ففي أي عمليات للتكرير تتكون هيدروكربونات غازية، ويتم ذلك بوضوح وبشكل بارز في عمليات التكسير. وإذا عرضت الغازات لدرجات حرارة مرتفعة ولضغوط عالية يمكن التحكم فيها، فإن جزيئاتها تتحد "تتبلمر" في جزيئات أكبر مكونة منتجات سائلة تسمى البلمراتPolymers ، وفي بعض الحالات تستخدم غازات معامل التكرير والغازات من المصادر الطبيعيه سويّا في عمليات البلمرة، والمنتج النهائي في هذه العملية قد يكون مركزًا عالي الأوكتان "الجازولين البوليميري"، وهي خامة للخليط تستخدم في إنتاج البنزين عالي الأوكتان

والجازولين البوليميري ينتج من بلمرة البيوتيلين



داي أيزو بيوتيلين



٤،٢،٢ ـ ثلاثي ميثيل بنتان

"أيزو أوكتان، الجازولين البوليميري"

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

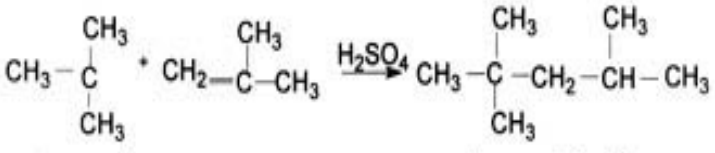
ج. ألكلة الأيزوبيوتان بواسطة الأوليفينات

تعدّ عملية الألكلة إحدى العمليات العالية الفعالية المستخدمة في الحصول على مركبات البنزين ذات العدد الأوكتاني المرتفع، ويمكن التعبير عن تفاعل الألكلة بالاوليفينات بالمعادلة العامة الآتية :

$$C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_{n+m}H_{2(n+m)+2}$$

أوليفين بارافين

وتجري الألكلة عند درجات حرارة وتحت ضغوط معتدلة في وجود العوامل الحفازة، ويعدّ حمض الكبريتيك وحمض الأيدروفلوريك أو كلوريد الألمنيوم أكثر العوامل الحفازة فعالية في عمليات الألكلة



إيزوبيوتان

" مركز عالي الأوكتان يستخدم في عمليات الخلط "

وحيث إن ظروف إجراء تفاعل الألكلة هي ظروف مناسبة لسريان تفاعل بلمرة الأولفينات، ولمنع التفاعل الأخير، تجري عملية الألكلة في وجود فائض كبير ٤-٨ مرات من الأيزو بارافينات .

ين البارافينات المتفرعة، وكذلك الأيدروكربونات العطرية ذات رقم الأوكتان العالي .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

القسم الخامس: المعالجة والتنقية

تهدف عمليات المعالجة لإزالة الشوائب غير المرغوب فيها في المنتجات البترولية أو تحويلها. فمن المعروف أن زيت البترول الخام يحتوي على بعض الشوائب تتراوح نسبتها بين ١-٤% وفقًا لنوع الخام ومصدره، وتتكون هذه الشوائب، عادة، من المركبات الكبريتية والآزوتية والأوكسجينية .

وتبذل معامل تكرير البترول جهودًا كبيرة لتنقية المنتجات البترولية من الشوائب، قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلات تآكل الأجهزة وتلوث الهواء، والوفاء باحتياجات الاستهلاك المحلي، وللتغلب على المنافسة في مجال التصدير .

والمنتجات البترولية الناتجة من عمليات التقطير والتكسير تحتوي على الأولفينات ومركبات كبريتية وأكسجينية، وهي تسبب عدم ثبات المنتجات، وكذلك تكوين رواسب كربونية داخل آلات الاحتراق، وتعطي للمنتجات ألوانًا وروائح غير مرغوب فيها. فعمليات التنقية هي العمليات النهائية للمنتجات البترولية، وهي إما كيميائية أو فيزيائية، والكيماويات المستخدمة في عمليات التنقية كثيرة، منها محلول الصودا الكاوية الذي يستخدم في تنقية البوتاجاز والبنزين من كبريتيد الأيدروجين ومركبات المركبتان، وحامض الكبريتيك المركّز الذي يستخدم في تنقية الكيروسين من المواد الكبريتية والعطرية التي تسبب تصاعد الدخان الأسود، كما يستخدم في تنقية وقود النفاثات وغيره، كذلك يستخدم غاز الأيدروجين في إزالة عديد من الشوائب .

١ . إزالة كبريتيد الأيدروجين :

الغازات والمقطرات الخفيفة "الغازات البترولية والمسالة والبنزين والكيروسين" غالبًا ما تحتوي على كبريتيد الأيدروجين، وهو موجود أساسًا في الخام أو تكون من تحلل المركبات الكبريتية خلال العمليات المختلفة. وهو غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهة، وكذلك تحوله بسهولة إلى كبريت؛ مما يسبب تآكلاً في الآلات والمعدات. وهناك طريقتان لإزالة H_2S حسب نسبته .

أ. إذا كانت النسبة ضئيلة يستخدم محلول الصودا الكاوية.

$$2Na\,OH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2\,H_2O$$

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

ب. أما إذا كانت النسبة عالية فيستخدم سائل مناسب لامتصاص غاز كبريتيد الأيدروجين، وبعد ذلك يستخدم السائل مرة أخرى بعد التخلص من الغاز، ويوجد لذلك طريقتان تقليديتان.

١. طريقة "شل فوسفات"، وفيها يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

$$K_3PO_4 + H_2S \rightarrow K_2HPO_4 + KHS$$

فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

٢. أما الطريقة الثانية فتتم باستخدام الأمينات العضوية مثل أحادي الإثيانول أمين أو ثنائي الإيثانول أمين

$$NH_2CH_2CH_2OH + H_2S \rightarrow CH2CH_2OHNH_3HS.$$

$$NH(CH_2CH_2OH)_2 + H_2S \rightarrow (CH_2CH_2OH)_2NH_2HS.$$

٢ .إزالة مركبات المركبتان :

المركبتانات الموجودة في المنتجات البترولية غير مرغوب فيها؛ نظرًا لرائحتها الكريهة، فتعالج هذه المنتجات للتخلص منها أو تحويلها إلى مركبات أقل ضررًا أو مقبولة .

والمركبتانات الموجودة في المنتجات التي تغلي حتى أقل من ١٠٠ م، يمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاوية التي تكون مركبات مذابة في الصودا الكاوية .

$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$$

أما المركبتانات الثقيلة الموجودة في المقطرات العالية التي تغلي أعلى من ١٠٠ م، فهي لا تذوب في الصودا الكاوية .

عملية التحلية" Sweetening :طريقة "Doctor treatment

$$2NaOH + PbO(litharge) \rightarrow Na_2PbO_2 + H_2O$$

بلومبات الصوديوم أكسيد الرصاص

$$RSH + Na_2PbO_2 \rightarrow 2NaOH + Pb(SR)2$$

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

مركبتايد الرصاص

$$Pb(SR)_2 + S \rightarrow PbS + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R$$

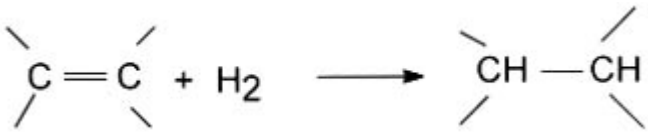
ثنائي الكبريتيد الذائب	راسب الكبريتيد	كمية محسوبة بعناية

تحول فيها المركتبانات الضارة إلى ثنائي الكبريتيد الأقل ضررًا أو المقبولة والمسموح بوجودها في المنتجات. فبالرغم من أن الكبريت لم تتم إزالته، إلا أن المنتج خضع لعملية تحلية بتحويل المركبتان إلى ثنائي الكبريتيد. وذلك باستخدام محلول الصودا الكاوية مع أكسيد الرصاص وبإضافة كمية محسوبة بعناية من الكبريت .

٣. التنقية بالايدروجين

تطورت في السنوات الأخيرة عملية تنقية المنتجات البترولية بواسطة الأيدروجين تطورًا كبيرًا، وذلك مع توافر غاز الأيدروجين بوصفه منتجًا ثانويّا رخيصًا ناتجًا من عمليات الإصلاح الحفزي، حيث إن الغاز الناتج من هذه العمليات يحتوي على ٨٠% أيدروجين. ولذلك نجد أن عمليات التكسير والإصلاح والمعالجة تتم في وجود الأيدروجين، وتنقسم العمليات المستخدم فيها الأيدروجين إلى التكسير بالأيدروجين وتنقية بالأيدروجين. وتستخدم التنقية بالأيدروجين الآن تجاريًّا على نطاق واسع، نظرًا لأنها عملية متعددة الوظائف، فهي تزيل المواد الكبريتية المحدثة للتآكل بتحويلها إلى كبريتيد أيدروجين، بالإضافة إلى ذلك عملية التنقية بالأيدروجين تؤدي إلى إزالة المواد النتروجينية والأكسجينية والهالوجينية .

كذلك إزالة الشوائب المعدنية الموجودة في الزيت، كما يتم تشبع الأوليفيات؛ مما يؤدي إلى ثبات المنتجات .



أ.الهدرجة مع إزالة الكبريت

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

1- للمركتبانات

$$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$$

٢- للكبريتيد

$$R_2S + 2H_2 \rightarrow 2RH + H_2S$$

٣- للثيوفين

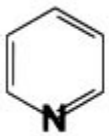
$$+ 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$$

ب.الهدرجة مع إزالة النتروجين

١- للبيرول

$$+ 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + NH_3$$

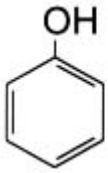
٢- للبيريدين



$$+ 5H_2 \longrightarrow C_5H_{12} + NH_3$$

ج.الهدرجة مع إزالة الأكسجين

١- للفينول



$$+ H_2 \longrightarrow$$

$$+ H_2O$$

٢- لفوق الأكاسيد

$$C_6H_{13}OOH + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{14} + 2H_2O$$

د.الهدرجة مع إزالة الهالوجين

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

للكلوريد

$$RCl + H_2 \longrightarrow RH + HCl$$

هـ. تشبع الأوليفينات

$$C_5H_{10} + H_2 \longrightarrow C_2H_{12}$$

بنتين بنتان

القسم السادس: الإضافات البترولية

١. الإضافات إلى زيوت التزليق

تفرض صناعة بناء المحركات الحديثة شروطاً قاسية بالنسبة لجودة زيوت التزليق. وهذه الشروط تتزايد باستمرار نظراً لتحسين تصميم المحركات وتصعيب ظروف عملها .

ولا تحقق زيوت التزليق الناتجة من الخامات البترولية المتطلبات المتزايدة التي يبديها المستهلكون، حتى بعد انتقائها الدقيق وإجراء التنقية طبقاً للمخططات التقنية الحديثة. ولكي تصل جودة الزيوت المنتجة إلى مستوى هذه المتطلبات، من الضروري أن نضيف إلى الزيت الإضافات التي يجب أن تعطي الزيوت الخواص التشغيلية المناسبة .

ولا تتمتع الزيوت الناتجة من البترول بالثبات، إذ تخضع الأيدروكربونات الداخلة في تركيبها تحت تأثير أكسجين الهواء لعمليات تحول كيميائية عميقة، تتكون لها الأحماض والألدهيدات والمواد الإسفلتية والراتنجية .

وتحطم الأحماض الداخلة في تركيب الزيت أجزاء المحرك، وبترسب الكوك والزفت على المكبس وعلى حلقات المكبس فتؤدي إلى تكسيرها .ويزداد تآكل المحرك برفع لزوجة الزيوت. وتنشط تفاعلات الأكسدة بالتأثير الحفزي للسطح المعدني للمحرك وكذلك للراسب عديم الذوبان المتكون أثناء عملية الأكسدة" أملاح الأحماض النفثينية مثلا ."

ولمنع تأكسد الزيت أثناء عملية التشغيل يجب استخدام الإضافات المانعة للأكسدة، إلا أن الإضافات لا تمنع نهائياً عمليات الأكسدة التي تؤدي إلى تكون المواد الإسفلتية

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

والراتنجية المترسبة على أجزاء المحرك، وإلى تكون المركبات الحمضية التي تحت هذه الأجزاء . لذلك فللحصول على زيوت محركات ذات خواص تشغيلية جيدة، تضاف إلى الزيوت إضافات لا تتمتع فقط بطابع مانع للأكسدة، وإنما بطابع منظف ومانع للتحات أيضاً .

وطبقاً للمعلومات الموجودة فإن ٦٠-٧٠% من بلى المحرك يتم في فترات بدء إدارته، أي عندما يكون الزيت بارداً لم يسخن بعد ولزوجته مرتفعة. ويمكن التوصل إلى تحسين الخواص الحرارية ولزوجة الزيوت تحسينًا فعالاً باستخدام الإضافات اللزوجية بالحصول على زيوت عامة يمكن تشغيلها في أي ظروف مناخية .

وتعد درجة عقد الزيوت المنخفضة خاصية مهمة لجودتها التشغيلية أيضاً. ويطبق عمليًّا الحصول على زيوت ذات درجة عقد منخفضة عن طريق نزع البارافين، في حالة احتواء الخام على نسبة كبيرة من البارافين. وإذا كانت نسبة الأيدروكربونات البارافينية غير كبيرة، فتستعمل الإضافات التي تخفض درجة العقد. وينبغي أن نشير إلى أنه عند التنقية العميقة للزيوت بالمذيبات الانتقائية، في حالة احتوائها على نسبة صغيرة من البارافينات، ترتفع درجة عقدها. وتساعد إضافة كمية صغيرة من المخفض على تخفيض درجة عقد الزيوت بدرجة كبيرة. وتصنف الإضافات إلى زيوت المحركات طبقاً لطابع تأثيرها، ويمكن تقسيمها إلى المجموعات الآتية :

- إضافات منظفة مشتتة تمنع ترسيب الرواسب على أجزاء المحرك.
- إضافات مقاومة للتحات الكيميائي تقلل الخواص الحاتة للزيت.
- إضافات مقاومة للأكسدة ترفع ثبات الزيت لعمليات الأكسدة.
- إضافات اللزوجة التي ترفع لزوجة الزيت وتحسن الخواص الحرارية للزوجة.
- إضافات مخفضة تخفض درجة عقد الزيت.
- إضافات مقاومة للنحت ومقاومة للبلى تستخدم أساساً بالنسبة للزيوت التي تعمل في ظروف التحميل والسرعات الكبيرة ودرجات الحرارة المرتفعة.
- إضافات خاصة "مانعة للرغاوي ومانعة للصدأ وغيرها".

وتستخدم في الحياة العملية استخداماً واسعاً الإضافات التي تحسن عدة خواص للزيت في وقت واحد. ويطلق على مثل هذه الإضافات اسم" الإضافات ذات المجموعات الوظيفية العديدة". وفي السنوات الأخيرة استخدم تركيب الإضافات مثل التركيب المنظف المشتت المقاوم للأكسدة استخداماً واسعًا. ويتحدد اختيار التركيب بالشروط الواجب توافرها في جودة الزيوت، وكذلك بالخواص الفيزيائية الكيميائية

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

للزيوت الأساسية "الزيت الذي يحصل عليه من الخام البترولي قبل إضافة الإضافات" التي تضاف إليها هذه الإضافات. ويجب في جميع الحالات أن يكون الزيت الأساسي جاهزاً لإضافة الإضافات، أي يكون منقى من المركبات غير المرغوب فيها .

أ.الإضافات المنظفة المشتتة :

يجب أن تكسب هذه الإضافات الزيوت خواص مشتتة ومنظفة. وأحد الشروط الأساسية الواجب توافرها في الزيوت، هو انخفاض ميلها إلى ترسيب القشور واللك على أجزاء المحرك. وتتكون هذه الرواسب نتيجة للثبات غير الكافي للزيت لعمليات الأكسدة في ظروف تشغيل المحرك. ولا تمنع إضافة الإضافات المنظفة المشتتة تكوّن الرواسب، وإنما تساعد على بقائها في الزيت على صورة معلق. وتنتمي إلى الإضافات المنظفة والمشتتة، بصورة أساسية، فيناتات الفلزات المختلفة والفينولات المستبدلة وكبريتيداتها ومشتقاتها الثنائية الكبريت، وكذلك المركبات التي هي فيناتات منتجات تكاثف الفينولات المتبدلة مع الفورمالدهيد. وعلاوة على ذلك، تنتشر وسط مجموعة الإضافات المنظفة، الإضافات التي يحصل عليها على أساس أملاح الأحماض العضوية كالسلفوناتات مثلاً .

ب.الإضافات المنظفة :

تحتوي، عادة، على مركبات أو مجموعات وظيفية تؤثر أيضاً على الخواص المانعة للتحات، لذلك فهذه الإضافات ذات مجموعات وظيفية عديدة أو إضافات مركبة. وتزيد الإضافات المنظفة ميل الزيت إلى تشتيت الرواسب المغسولة من أجزاء المحرك، وتمنع التصاق الرواسب بالمعدن، وتساعد على ارتخاء القشور في غرفة الاحتراق وإخراجها جزئياً .

ج. الإضافات المقاومة للتحات :

تحمي معدن الأسطح المزلقة من التحات الذي تسببه المنتجات الحمضية المتكونة في الزيت أثناء عملية تشغيله. وتستعمل مشتقات الكبريت والفوسفور، والمركبات الفينولية. ونفثينات الألومنيوم والكروم، وغيرها إضافات مقاومة للتحات .

ويرجع أن تأثير الإضافات المقاومة للتحات يتلخص في أنها تكوّن على سطح المعدن طبقة رقيقة، تحميه من التحات، وكذلك تقي الزيت من تكوّن منتجات الأكسدة .

د.الإضافات المقاومة للأكسدة :

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

تستعمل المركبات الكبريتية والنتروجينية والفوسفورية والألكيل - فينولية، وكذلك الفينول ذو المجموعات الوظيفية المختلفة" الفينول الأميني والنفثيل-آمين والبارا-أكسي-ثنائي-فينيل-آمين وغيرها" إضافات مقاومة للأكسدة. وتعتمد فعالية الإضافات المقاومة للأكسدة على عمق تنقية الزيت الأساسي. وتبطل الراتنجات والإسفلتيات الموجودة في الزيت غير المنقى تأثير المواد المقاومة للأكسدة .

ولاستخدام الإضافات المقاومة للأكسدة أهمية خاصة بالنسبة للزيوت التي تعمل فترة طويلة، في ظروف التلامس المباشر مع أكسجين الهواء، زيوت الطاقة، مثلاً زيت المحولات والتوربينات. وعلاوة على ذلك، تستخدم بنجاح الإضافات المقاومة للأكسدة في التركيب مع الإضافات الأخرى لزيوت المحركات .

هـ.إضافات اللزوجة :

ترفع هذه الإضافات اللزوجة وتحسن الخواص الحرارية للزوجة. وهي تتمتع بوزن جزيئي عالٍ ولزوجة مرتفعة ومقدرة على رفع لزوجة الزيوت عند إضافتها بكميات صغيرة .

وتستخدم إضافات اللزوجة للحصول على الأنواع الشتوية والأركتيكية من الزيوت، التي تتمتع بدليل لزوجة مرتفع حوالي ١٢٠، ودرجة عقد منخفضة .

و.الإضافات المخفضة :

تخفض درجة عقد الزيوت مع تحسين قابليتها للنقل، وظروف بدء إدارة المحركات في فترة الشتاء .

ز.الإضافات المقاومة للبلى والمقاومة للنحت :

تستخدم هذه الإضافات للزيوت التي تعمل في مسننات النقل وفي المسننات الهيبودية في ظروف التحميل والسرعات الكبيرة ودرجات الحرارة المرتفعة. ويزيل الزيت في هذه الظروف من أسطح الاحتكاك الشيء المرتبط ببلى الأجزاء قبل الأوان، والمرتبط حتى بكسرها. ولتحسين خواص تزليق الزيوت تضاف إليها الإضافات المحتوية على مركبات قطبية نشطة. وتستخدم الزيوت النباتية "زيت الخردل وزيت الشلجم وغيرهما" وأسترات الأحماض الكربوكسيلية، مع الكحولات ومنتجات أكسدة البارافين، والكبريت الأيدروكربونية المحتوية على الكلور والفوسفور، وخاصة البارافين المكلور، والمركبات الأروماتية المكلورة، وغيرها كإضافات لتحسين خواص هذا النوع .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

ح. الإضافات الخاصة :

تستخدم لمنع تكون الرغاوي في الزيوت أثناء العمل. ولوقاية الأجزاء المعدنية من الصدأ في ظروف تأثير الوسط الرطب وأكسجين الهواء، تضاف إلى الزيوت الإضافات المقاومة للصدأ مثل الإضافات السلفونية والإضافات المحتوية على الفازلين المؤكسد، والإضافات المركبة من الأحماض الدهنية العديدة الأيدروكسيل ذات السلسلة الطويلة والمواد الأخرى ذات النشاط السطحي .

وتشكل الإضافة إلى الزيت التي ينصح بها نحو1-3% ، ويستخدم، عادة، هذا الزيت في محركات السفن .

٢. الإضافات إلى الوقود :

يحضر بنزين الطائرات والسيارات بخلط المركبات المختلفة مثل الألكيل-بنزين، والألكيل-بنزول، والبيروبنزول والطولوين، والقطفات التي يحصل عليها من التقطير الأولي للبترول، وكذلك القطفات التي يحصل عليها من التكسير بالحفز والتكسير الحراري .

وإلى جانب ذلك تضاف إلى وقود الطائرات وبعض أنواع وقود السيارات المواد المانعة للخبط التي تساعد على رفع العدد الأوكتاني للبنزين .وأكثر مادة مانعة للخبط انتشارًا هي رابع-أثيل-الرصاص $Pb\ (C_2H_5)_4$ وهو سائل شفاف عديم اللون يذوب بسهولة في الأيدروكربونات ولا يذوب في الماء، وله سمّيّة عالية. ويستخدم رابع - أثيل - الرصاص على صورة إضافة إلى الوقود في المخلوط مع بروميد الأثيل وثنائي - برومو - الأيثان أو مع ثنائي - برومو البروبان وأحادي - كلور - النفثالين. وقد اتضح أن إضافة هذه المركبات لابد منها، إذ إن رابع أثيل - الرصاص، عند احتراقه، يكوّن على جدران غرفة الاحتراق والأسطوانة، وكذلك على شموع الشرارة والصمامات رواسب تخلّ بالعمل الطبيعي للمحرك. وعند إضافة بروميد - الأثيل وأحادي - كلورو - النفثالين إلى رابع - أثيل - الرصاص تتكون مركبات الرصاص الكلورية والبرومية المتطايرة، التي يقذف بها من أسطوانة المحرك مع غازات العادم. ويطلق على مخلوط المركبات اسم السائل الأثيلي. ويوضح الجدول التالي تركيب السوائل الأثيلية .II-2, P-9, 1-TC

تركيب السوائل الأثيلية

تركيب السائل الأثيلي	السائل الأثيلي		
	TC-١	P-9	II-2

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

رابع أثيل - الرصاص (%)	٥٨	٥٤	٥٥
مواد القذف (% بالوزن)			
يروميد الأثيل	-	٣٣،٠	-
ثنائي - برومو - الأيثان	٣٦،٠	-	-
أحادي - كلور - النفثالين	-	٦،٨ +٠،٥	٦-٥
ثنائي - برومو - البروبان	-	-	٣٤،٤
مادة الحشو (بنزين الطائرات)		الباقي	

ويتلخص الاختلاف الأساسي بين السائلين الأيثيلين P-9 و II-2، في وجود الأيدروكربون المهلجن. ويعد ثنائي - برومو - البروبان أقل تطايراً، ولذلك فهو يوفر ثباتًا كبيراً للسائل الأثيلي، وأكبر تجزئة وتوزيعاً منتظمين لرابع أثيل - الرصاص ومادة القذف في أسطوانة المحرك. ويلون السائل الأثيلي بألوان مختلفة، تبعاً لنوع البنزين الذي يستخدم له السائل الأثيلي .

وتعتمد زيادة العدد الأوكتاني للبنزين عند استخدام السائل الأثيلي "قابلية البنزين للسائل الأثيلي" على التركيب الكيميائي للبنزين. وإذا رتبت الأنواع المختلفة للوقود، طبقاً لحساسيتها للسائل الأثيلي، فإنها تكون السلسلة الآتية: البنزين البارافيني ذو العدد الأوكتاني المنخفض، البنزين النفثيني، مخاليط الأيسو - أوكتان والأيسو - بنتان مع بنزين التقطير المباشر، المخاليط البنزولية والبيرو - بنزولية، بنزين التكسير .

وتؤثر نسبة وجود الكبريت في البنزين على حساسية الأخير للسائل الأثيلي. ويخفض توافر الكبريت والمركبات الكبريتية قابلية البنزين لرابع أثيل الرصاص .

وترفع الكميات الأولى من رابع - أثيل - الرصاص المضافة إلى البنزين، العدد الأوكتاني للبنزين بدرجة كبيرة وتؤثر الكميات التالية تأثيراً أقل فعالية. فمثلاً عند إضافة أول سنتيمتر مكعب من السائل الأثيلي إلى ١ كجم من البنزين، يزداد العدد الأوكتاني ١٠-١٤ وحدة، وبرفع السنتيمتر المكعب الثاني، المضاف إلى البنزين نفسه، العدد الأوكتاني بمقدار ٥-٧ درجات فقط، والثالث 3-2 درجات فقط. ولا يؤثر تقريباً السائل الأثيلي في رفع العدد الأوكتاني عند إضافته بعد ذلك .

ويشكل الحد الأقصى لإضافة السائل إلى البنزين 4-3 سم٣ لكل ١ كجم. وعند إضافة السائل الأثيلي تتحسن نوعية البنزين، وخاصة عند إضافة الكميات الأولى .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

ويتضح من التجربة العملية لاستخدام بنزين الطائرات الأثيلي أن هذا البنزين يتأكسد بسهولة بواسطة الأكسجين الجزيئي، مع تكوين رواسب فينخفض نتيجة لذلك، العدد الأوكتاني ونوعية البنزين .

وتستخدم المواد المقاومة للأكسدة لمنع تحلل السائل الأثيلي. وتعرقل هذه المواد أكسدة رابع - أثيل - الرصاص والأيدروكربونات .وينضم بارا - آكسي - ثنائي - فينيل - آمين $C_6 H_5 - NH- C_6 H_5 OH$ الذي تركيزه ٠ر٠٠٤ - ٠ر٠٠٥ % بالوزن إلى أكثر المواد المقاومة للأكسدة انتشاراً. ويحفظ البنزين المثبت بواسطة البارا - آكسي - ثنائي - فينيل - آمين لمدة تزيد عن سنتين دون أن يتحلل، في حين يفقد البنزين غير المثبت مواصفاته بعد ١ - ٥ر١ سنة .

ويجب أن يتمتع وقود الديزل بعدد سيتاني في حدود ٤٥-٥٠ درجة، لتوفير العمل الاقتصادي للمحرك. ويحصل على مثل هذا الوقود من أنواع البترول ذات القاعدة البارافينية. ولرفع العدد السيتاني لوقود الديزل، ينصح باستخدام النيترات مثل نيترات الإميل ونيترات الأيسو - بروبيل إضافات. وتؤدي إضافة 1% من نيترات البيوتيل أو نيترات الإميل إلى زيادة العدد السيتاني لوقود الديزل الناتج من التقطير المباشر للبترول، بمقدار ١٠-١٣ درجة. وتتمتع بعض البيروكسيدات أيضاً بخاصية رفع العدد السيتاني لوقود الديزل .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com