

تقييم خصائص ومضافات

وقود المشتقات النفطية

د. محمد بن عتيق الدوسري
م. سعود بن عبدالعزيز الدريس

جدول (٢) ، ومن أهم الخصائص المستخدمة في تقييم وقود المشتقات النفطية مايلي:

● رقم الأوكتان

رقم الأوكتان (Octane Number) هو خاصية تحدد نوعية الجازولين الذي تستخدمه السيارات المستعملة حالياً في جميع بلدان العالم، وهو مقياس عددي يتم تحديده في المختبر بالمقارنة مع أنواع معروفة من المواد الهيدروكربونية. حيث تم إعطاء الهبتان العادي - هيدروكربون له خواص احتراق سيئة - الرقم صفر بينما تم إعطاء الأيزو أوكتان ذي خواص الإحتراق الجيدة الرقم مائة. وقد اختبر هذان المركبان لأنهما أكثر المركبات الهيدروكربونية المتاحة استقراراً ونقاوة؛ ولأنهما الأنسب لمركبات الاختبار. فعند تعيين رقم الأوكتان لجازولين ما، فإنه يتم حرقه في آلة اختبار خاصة، ثم تتم مقارنة خواص احتراقه بالخواص المناظرة لحرق خلائط قياسية من الهبتان العادي والأيزو أوكتان بنسب مختلفة، ويعرف رقم الأوكتان بأنه: " النسبة الحجمية للأيزو أوكتان في خليط من الأيزو أوكتان والهبتان العادي الذي يعطي نفس خواص احتراق الجازولين عند قياسه في هذه الآلة " ، فإذا كانت لعينة الجازولين نفس شدة الخبط (Knocking) لمزيج مكون من ٥٪ هبتان و ٩٥٪ أيزو أوكتان فإنه يقال إن هذه العينة لها رقم أوكتاني يساوي ٩٥ .

يعبر رقم الأوكتان عن كفاءة احتراق الجازولين في محرك السيارة، أي مدى قابليته لعدم إحداث فرقة أو خبط بالمحرك، حيث تنتج هذه الفرقة عن احتراق الجازولين بشكل سريع إلى درجة التفجر مما يقلل من القوة المحركة، ويتلف أجزاء المحرك إذا سمح له بالاستمرار. وعليه تتطلب عملية دفع السيارة وقيادتها احتراق الوقود بصورة بطيئة. ويرجع سبب حدوث الفرقة أو الخبط إلى عدة أمور أهمها:

وقود المشتقات النفطية عبارة مزائج معقدة من المركبات الهيدروكربونية، ونسب قليلة من الشوائب، مثل: المركبات الكبريتية، والنيتروجينية، والأكسجينية، وهذه تختلف نوعيتها وكميتها باختلاف النفط الخام الأساس وبإختلاف طرق تكريره. إضافة لذلك توجد في وقود المشتقات النفطية مقادير ضئيلة جداً من عناصر فلزية كالحديد، والنيكل، والفاناديوم، وغيرها. يختلف التركيب الجزيئي للخواص الفيزيائية والكيميائية لمكونات الوقود من نطف إلى آخر.

فرنسا (AFNOR) وغيرها من الأنظمة، وتعد الأنظمة الأمريكية والألمانية والبريطانية الأكثر شيوعاً. الجدير بالذكر أن خصائص الوقود ومواصفات وقود المشتقات النفطية ترتبط بتركيبه وأدائه، جدول (١)، ولكنها تختلف من دولة لأخرى بحسب النوع المستخدم، فعلى سبيل المثال تتطلب محركات الطائرات النفاثة وقوداً مختلفاً في خصائصه ومواصفاته عن جازولين الطائرات،

لا تستطيع المشتقات النفطية الناتجة عن تقطير النفط الخام أن تفي بالغرض المطلوب لاستخدامها، بل لابد من تقييم خصائصها وتنقيتها واستخدام أنواعاً معينة من المضافات للحصول على خواص ومواصفات مناسبة للإستخدام. تتناسب طرق تقنية الوقود عادة مع الطبيعة الكيميائية للشوائب الموجودة فيه. تختلف نوعية تلك الشوائب وكميتها باختلاف مجال درجات غليان المقطرات الناتجة عن تقطير النفط الخام. ويجب أن يتمتع الوقود بخصائص تغطي مدى واسع من ظروف التشغيل، مثل: اختلاف أنظمة احتراق الوقود، ودرجات حرارة المحرك، ومضخات الوقود، وحفظ الوقود. كما يجب أن يغطي مناخات استخدام متنوعة. يتناول هذا المقال تقييم خصائص ومضافات وقود المشتقات النفطية، وذلك كما يلي:

تقييم خصائص وقود المشتقات النفطية

تُقَيِّم خصائص أو مواصفات وقود المشتقات النفطية مثل: الجازولين، ووقود الطائرات، والديزل، باتباع طرق قياسية وضعتها جمعيات وهيئات ومراكز أبحاث في الدول الصناعية المتقدمة مثل: نظام الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد (ASTM)، ونظام المعهد البريطاني للبتترول (IP) ونظام ألمانيا (TGL) و(DIN)، ونظام روسيا (OST)، ونظام

الخاصية	التأثير على الأداء	زمن مدى التأثير
نقطة الوميض	سلامة التعامل واستخدام الوقود ولا تعزى مباشرة لأداء المحرك. ومرشحات الوقود والحاقتان. سهولة بدء تشغيل المحرك والدخان. تذبذب بخ الوقود وتزيت نظام الوقود. إعطاب نظام حقن الوقود وتسبب ترسبات في غرفة الاحتراق. انبعاثات الجسيمات	--- مدى طويل فوري ومدى طويل
ماء وترسبات التنطيرية اللزوجة الرماد	تآكل وتعرية الاسطوانة والترسبات. تآكل الأجزاء المعدنية. مقياس لنوعية الاشتعال ويؤثر على بدء تشغيل المحرك بالبرودة والاحتراق والانبعاثات.	مدى طويل فوري
الكبريت	مقياس لكفاءة احتراق الجازولين. التشغيل عند درجات حرارة منخفضة. قابلية الوقود لتكوين الكربون	فوري
ناقل وتعرية شريط نحاسي رقم السيخان	ترسبات المحرك	مدى طويل
رقم الأوكتان	اقتصادية الوقود	فوري
نقطة التغير ونقطة الإنسكاب المتبقي من الكربون	قيمة التسخين. تكوين مواد غير قابلة للذوبان أثناء الاستخدام أو/والتخزين. مضمخة الوقود وأجزاء الحاقتان. إمكانية إنتاج وقود جاف.	فوري مدى طويل ---
القيمة الحرارية (محتوى الطاقة)		
الكثافة اللغابائية		
التزيت قابلية فصل الماء		

● جدول (١) العلاقة بين خصائص الوقود والتركيب والأداء.



من خبرة الدول المتقدمة في هذا المجال: أن ثلاثي ميثيل بيوتيل إيثر (MTBE) هو أنسب البدائل، وهو مركب أكسجيني تعتمد طرق تصنيعه على التفاعل بين الأيزوبيوتلين والميثانول في الطور السائل بواسطة لدائن محفزة بالتبادل الأيوني - عبارة عن سلفنات الاستارين مع فينيل البنزين الثنائي - عند درجات حرارة تتراوح ما بين ٣ إلى ١٠٠ م، وضغط جوي يتراوح بين ٧ إلى ١٤. ويوضح جدول (٣) أهم خصائص جازولين ممتاز خال من الرصاص.

أما بالنسبة لعملية الخبط في محركات الطائرات، فإنها تتراوح ما بين منخفضة إلى مرتفعة. وتشبه مواد جازولين الطائرات في تصنيعها جازولين السيارات، حيث إنها تصنف تبعاً لقدرتها على منع الدق بالمقارنة مع الوقود القياسي (أيزوأوكتان مع كميات محددة من رباعي إيثل الرصاص).

المواصفات	الخاصية والوحدة
٧٩٠ (حد أعلى) ٧٢٥ (حد أعلى)	الكثافة عند ١٥ م ^٣ (كجم/م ^٣)
٧٠ (حد أعلى) ١١٥ (حد أعلى) ١٨٠ (حد أعلى) ٢٠٤ (حد أعلى) ٢ (حد أعلى) ٠,١٠ (حد أعلى) ١ (حد أعلى)	التقطير (ASTM) ١٠٪ (م) ٥٠٪ (م) ٩٠٪ (م) نقطة الغليان النهائية (م) بقايا (٪ حجماً) مجموعة الكبريت (٪ وزن) تآكل شريط النحاس ٣ ساعات عند ٤٠ م (كجم).
٠,٦٧ (حد أعلى) ٢٤٠ (حد أعلى) ٥ (حد أعلى) ٩١ (حد أعلى) ٠,٠١٣ (حد أعلى) أحمر ٠,٠٠٠٨ (حد أعلى) ٠,٠١ (حد أعلى)	ضغط بخار ريد فترة التحريض ١٠٠ م (كجم/م ^٣) الأصماغ (ملجم/١٠٠ مل) رقم أوكتان البحث محتوى المنغنيز (جم/ليتر) اللون (تجارياً) محتوى الصباغ (٪ وزن) ماء وترسبات (حجماً)

● جدول (٣) أهم خصائص جازولين ممتاز خال من الرصاص.

٢- إضافة مواد كيميائية إلى الجازولين تعمل داخل المحرك على توليد جذور تستطيع أن تتفاعل مع الجذور الناتجة عن احتراق وقود ذي رقم أوكتان منخفض، ويمكن تحقيق ذلك من خلال إضافة مواد محسنة لرقم الأوكتان إلى أصناف الجازولين المختلفة.

وتعتبر إضافة ألكيلات الرصاص مثل: رباعي إيثل الرصاص، ورباعي ميثيل الرصاص إلى الجازولين أنسب طريقة اقتصادية لتحسين رقم الأوكتان. فقد ثبت أن

إضافتها بنسب صغيرة ترفع من رقم الأوكتان، وتحسن من كفاءة وانتظام احتراق الجازولين؛ وبالتالي تمنع حدوث ظاهرة الخبط في المحركات. وبالرغم من المزايا العديدة لإضافة ألكيلات الرصاص إلى الجازولين؛ فإن الأبحاث المتعددة على مدى سنوات طويلة لمعرفة دور الرصاص المنبعث من عوادم السيارات على صحة الإنسان قد أكدت أن الضرر الناتج عن استخدام هذه المواد يفوق كثيراً الفوائد الناتجة عن استخدامها كإضافة لجازولين السيارات. فمركبات الرصاص بصفة عامة هي مواد كيميائية سامة جداً؛ ولذا فإن التعامل معها وتداولها يتطلب حذراً شديداً، كما أن تخزينها أو التخلص من انسكابات أو مخلفاتها يكون عادة مصحوباً بدرجة عالية من الخطورة. وقد وجد أن التركيز المنخفض من ألكيلات الرصاص في البخار يمكن أن يؤدي إلى أمراض شديدة تؤدي إلى العاهات المستديمة أو الوفاة.

وفي هذا الشأن توجد بدائل كثيرة لمثل هذه الإضافات مثل الميثانول، والكحول، وبعض المركبات الأكسجينية. هذا وقد وجد

التركيب	ممتاز (TS-1)	عادي (TS-1)	عادي (T-1)
الحموض (حد أعلى). عطريات (٪ وزن). عدد اليود (جم/١٠٠). كبريت، مجموع (٪ وزن). كبريت، مركبتان (٪ وزن). التطايرية درجة الغليان الأولية (م). قطعة ١٠٪ (م). قطعة ٥٠٪ (م). قطعة ٩٠٪ (م). قطعة ٩٨٪ (م). نقطة الوميض (م) حد أدنى. الكثافة (كجم/م ^٣) حد أدنى. الانسيابية نقطة التجمد (م). اللزوجة (٢٠ م) سنتي ستوك حد أدنى. اللزوجة (٤٠ م) سنتي ستوك حد أدنى.	٠,٧ ٢٢ ٢,٥ ٠,٢٠ ٠,٠٠٣ ١٥٠ ١٦٥ ١٩٥ ٢٣٠ ٢٥٠ ٢٨ ٧٨٠ ٦٠- ١,٣٠ ٨	٠,٧ ٢٢ ٣,٥ ٠,٢٥ ٠,٠٥ ١٥٠ ١٦٥ ١٩٥ ٢٣٠ ٢٥٠ ٢٨ ٧٧٥ ٦٠- ١,٢٥ ٨	٠,٧ ٢٠ ٢,٠ ٠,١٠ — ١٥٠ ١٧٥ ٢٢٥ ٢٧٠ ٢٨٠ ٣٠ ٨٠٠ ٦٠- ١,٥٠ ١٦
الاحتراق حرارة الاحتراق الدنيا (كيلوجول/كجم). نقطة التسخين (حد أدنى) ترسبات (ملجم/١٠٠ سم ^٣) حد أعلى. ملوثات محتوى الرماد (٪) حد أعلى قواعد أملاح مذابة أحماض نيتينية أصماغ (ملجم/١٠٠ سم ^٣) حد أعلى	٤٣١٢٠ ٢٥ ١٨ ٠,٠٠٣ — — ٣	٤٢٩٠٠ ٢٥ ١٨ ٠,٠٠٣ — — ٥	٤٢٩٠٠ ٢٠ ٣٥ ٠,٠٠٣ — — ٦

● جدول (٢) مواصفات بعض أنواع كيروسين الطائرات.

- فرط الإحماء (الحرارة الزائدة) للمزيج داخل الأسطوانة.

- سوء ضبط أو معايرة المغذي (الكربريتور)؛ لأنه ينظم ويحدد نسبة الهواء الداخلة إلى الاسطوانة.

- وجود رواسب في رأس اسطوانة المحرك أو على كباسات المحرك.

- استعمال وقود له رقم أوكتان منخفض لايناسب المحرك (السبب المباشر)، حيث يسبب الانفجار المبكر لمزيج الوقود الناتج من استخدام وقود ذي رقم أوكتان منخفض تكون ما يعرف بالجذور الحرة (Free Radicals) عند بداية الاشتعال، وهذه الجذور شديدة النشاط وتتفاعل بصورة انفجارية مسببة الخبط. ولتحاشي أثرها لا بد من كبتها، أو التخلص منها في الوسط الذي تتكون فيه، ويتم ذلك بطرق متعددة من أهمها:

١- زيادة نسبة المركبات الهيدروكربونية المتفرعة والمغلقة في مزيج الوقود (الجازولين) المستخدم من خلال عمليات تحسين طرق التشغيل في المصافي، حيث تبدو هذه الطريقة أكثر تكلفة ولكنها أكثر أماناً.



حجماً من الوقود الذي تم الحصول عليه في العلاقة الرياضية المعقدة لتحديد رقم السيتان. وهناك طرق أخرى لتحديد قرينة السيتان تعتمد على الخواص الفيزيائية وطرق كروماتوغرافية وسبكتروسكوبية للوقود ولكنها لا تستخدم على نطاق واسع. وتفيد قرينة السيتان في إعطاء فكرة عن رقم السيتان، لوجود علاقة خطية بين رقم السيتان وقرينة الديزل.

● نقطة التعر

نقطة التعر هي درجة الحرارة التي يبدأ عندها تعكر عينة من الوقود عند تبريدها تحت ظروف معينة. ويعود سبب التعر إلى ترسب بعض البرافينات والمواد الأخرى عند تعرضها إلى درجة حرارة منخفضة. وتفيد هذه الخاصية في معرفة تأثير انخفاض درجة الحرارة على الوقود أثناء تخزينه أو نقله أو استخدامه.

● نقطة الانسكاب

نقطة الانسكاب هي درجة الحرارة التي توقف سيلان عينة من الوقود عند تبريدها تحت ظروف معينة. وتفيد هذه الخاصية في معرفة تأثير درجة الحرارة على الوقود أثناء تخزينه أو نقله أو استخدامه.

● المتبقي من الكربون

يفيد المتبقي من الكربون في معرفة كمية الكربون المترسبة بعد عملية الاحتراق.

● نقطة الوميض

نقطة الوميض هي أقل درجة حرارة تتصاعد عندها أبخرة من السائل تكفي لوصول تركيزها في الهواء إلى الحدود

يدخل إلى اسطوانات المحرك (غرف الانفجار) لايحترق بسرعة فور دخوله إليها، بل هناك فترة زمنية بين عملية ضخ الوقود إلى الإسطوانة وعملية الاحتراق. وتسمى هذه الفترة زمن التأخير في عملية الاحتراق.

يعرف رقم السيتان لوقود الديزل بأنه: النسبة المئوية الحجمية لنظامي هكساديكان (سيتان) في خليط نظامي هكساديكان و ١-ميثيل النفثالين، فعندما يحتوي وقود الديزل على ١٠٠٪ من السيتان فإنه يحترق بشكل جيد، ويساوي رقم السيتان في هذه الحالة ١٠٠، أما عندما يحتوي وقود الديزل على ١٠٠٪ من ١-ميثيل النفثالين، فإن احتراقه يكون الأسوأ ويبلغ رقم السيتان حينئذ صفر.

يستخدم المركبان في عملية الاحتراق لقياس الزمن بين دخول الديزل إلى غرفة الانفجار واحتراقه، فعلى سبيل المثال، عندما نقول: إن رقم سيتان وقود ديزل (٤٠)، فإن هذا يعني أن هذا الوقود يعمل في المحرك كخليط مكون من ٤٠٪ نظامي هكساديكان و ٦٠٪ ١-ميثيل النفثالين، وكلما ازداد رقم السيتان لوقود الديزل كانت عملية الاحتراق منتظمة والأداء أفضل، وعندما يكون منخفضاً يتم الاحتراق بصورة غير منتظمة.

تحتاج المحركات سريعة الدوران إلى ديزل ذي رقم سيتان لا يقل عن (٤٥)، أما المحركات متوسطة الدوران فتحتاج إلى ديزل ذي رقم سيتان في حدود (٣٥)، في حين تحتاج المحركات الثقيلة إلى ديزل ذي رقم سيتان يساوي (٢٥) تقريباً.

● قرينة السيتان

تعرف قرينة السيتان بعلاقة رياضية معقدة، وهي تفيد في تحديد رقم السيتان لوقود في حالة عدم توفر محرك أو كمية الوقود غير كافية لاختبار المحرك، وذلك بعد معرفة كثافة الوقود ودرجة حرارة تقطيره الوسطى. وتوجد طريقة قياسية تستخدم كثافة الوقود ودرجات حرارة تقطير عند ١٠٪ حجماً، ٥٠٪ حجماً و ٩٠٪

وتوجد طرق اختبار قياسية لتعيين رقم الأوكتان، فمثلاً عندما يقال إن رقم أوكتان جازولين الطائرات هو (١٤٥/١١٥) فإن هذا يعني: أن الجازولين بحد أدنى من الأوكتان مقداره ١١٥ عند اختباره تحت شروط منخفضة و١٤٥ تحت شروط ووقود مرتفعة.

أدى التطور التقني لصناعة السيارات واستخدام نسبة انضغاط مرتفعة في محرك السيارات إلى ظهور ثلاثة أنواع من أرقام الأوكتان تختلف عن بعضها باختلاف ظروف التشغيل، وهي كما يلي :
* رقم أوكتان البحث (Research Octane Number- RON): ويجري تحديد مقداره بواسطة فحص الجازولين في المختبر بتشغيل المحرك تحت ظروف القيادة السهلة في طرق ممهدة وبسرعات منخفضة، ويعد أكثر أرقام الأوكتان شيوعاً واستخداماً، ويزيد عن المائة في حالة جازولين الطائرات.

* رقم أوكتان المحرك (Motor Octane Number-MON): ويجري تحديد مقداره بواسطة فحص الجازولين في المختبر بتشغيل المحرك تحت ظروف القيادة الشاقة في طرق غير ممهدة وبسرعات كبيرة.

يلعب كل من رقم أوكتان البحث ورقم أوكتان المحرك دوراً أساسياً في قياس احتراق وقود الجازولين، ويكون رقم أوكتان البحث عادة أكبر من رقم أوكتان المحرك لنفس الجازولين، ويسمى الفرق بينهما مدى حساسية الجازولين، أي يعبر عن مدى تغير خواص احتراق الجازولين بتغير ظروف القيادة.

* رقم أوكتان الطرق (Road Octane Number): ويعبر عن أداء محرك السيارة أثناء سيرها على الطريق.

● رقم السيتان

يعبر رقم السيتان (Cetane Number) عن جودة وقود الديزل من ناحية قابليته للاشتعال الذاتي، أما فترة تأخير الاشتعال في مقياس رقم السيتان فتعبر عن سهولة إشعال الوقود والأداء الأفضل لمحرك الديزل، حيث من المعلوم أن الوقود الذي



حرقه، بالإضافة إلى ذلك فإن التطايرية المرتفعة للوقود؛ يمكن أن تؤدي إلى زيادة تبخره. وتعتمد التطايرية على خاصيتين فيزيائيتين هما: ضغط البخار ومنحنى التقطير، فالوقود الأكثر تطايراً يتمتع بضغط بخار أعلى وبدرجات حرارة تقطير أولية أقل.

● عدد البروم وعدد اليود

يعرف هذا الصطلح بأنه كمية البروم (أو اليود) التي تضاف للرابطة الثنائية في المركبات الهيدروكربونية غير المشبعة ويقدر بعدد جرامات الهالوجين لكل ١٠٠ جرام من عينة الوقود. ويفيد هذا العدد في معرفة طبيعة المركبات غير المشبعة الموجودة في الوقود.

● قرينات الحموضة

تعرف قرينات الحموضة للأحماض العضوية وغير العضوية في عينة الوقود، بعدد المليجرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتعديل الحموض الموجودة في جرام واحد من الوقود. وتشير قرينة الحموضة إلى دور الوقود في تآكل المعادن.

● الكثافة

تتراوح كثافة المشتقات النفطية المستخدمة كوقود ما بين (٠,٧٢-٠,٩) فهي في الجازولين ما بين (٠,٧٢-٠,٨٧)، وفي وقود الطائرات (٠,٨-٠,٨٦)، وفي الديزل (٠,٨٤-٠,٩) وغيرها، وتقاس كثافة الوقود عادة بدرجات المعهد البترولي الأمريكي (API). وللثافة علاقة بطبيعة المركبات الهيدروكربونية الموجودة في الوقود، لذلك فمن الممكن الاستدلال على

خزان وقود الطائرات، وهذا يساعد على الطيران لفترات زمنية أطول.

من جانب آخر كلما كانت القيمة الحرارية أو حرارة الاحتراق أكبر، كان محتوى الطاقة المتحررة من احتراق وحدة الكتلة أو الحجم أكبر، مما يؤدي إلى زيادة سرعة الطيران وانخفاض كمية استهلاك الوقود.

● الرماد

يعرف رماد المنتجات النفطية بأنه الجزء المعدني المتبقي من هذه المنتجات بعد ترميدها بالحرق.

● نقطة الاشتعال

نقطة الاشتعال هي أقل درجة حرارة تصل عندها درجة تركيز الأبخرة إلى الحد الذي يجعل اللهب الناتج عن الانفجار يستمر في الوجود والاحتراق.

● نقطة الاشتعال الذاتي

نقطة الاشتعال الذاتي هي درجة الحرارة التي يشتعل عندها الوقود تلقائياً، ومن ذاته دون تقريب لهب أثناء عملية تسخين الوقود.

● اللزوجة

اللزوجة هي مقياس لمقاومة السائل للتدفق تحت ضغط ناشئ عن الجاذبية أو عن مصدر ميكانيكي. تتمتع السوائل رقيقة القوام مثل الماء والجازولين بلزوجات منخفضة، في حين تتمتع السوائل غليظة القوام مثل زيوت المحركات بلزوجات مرتفعة. وترتفع لزوجة السائل بانخفاض درجة حرارته.

تؤثر لزوجة الوقود على انخفاض الضغط في أنابيب نظام الوقود، ففي حالة لزوجات مرتفعة ينتج عنها انخفاضات كبيرة في الضغط، وبالتالي يتطلب من مضخة الوقود أن تعمل بمجهود أكبر لإبقاء معدل تدفق الوقود ثابتاً. كما تؤثر اللزوجة أيضاً على أداء وحدة التحكم بنظام الوقود.

● التطايرية

التطايرية هي ميل الوقود للتبخر، وهي مهمة جداً؛ لأن الوقود يجب أن يتبخر قبل

الدنيا للانفجار بحيث ينفجر المزيج إذا تم تقريبه من اللهب.

● القيمة الحرارية

تفيد القيمة الحرارية (حرارة الاحتراق) في معرفة كمية الحرارة الصادرة عن الوقود ويعبر عنها، جدول (٤) بوحدتين هما :

* القيمة الحرارية الوزنية : وهي كمية الحرارة الناتجة عن الاحتراق التام لجرام واحد أو كيلو جرام واحد من الوقود عند الظروف القياسية، وتقدر بوحدتي الحرارة أو كيلو حريرة.

* القيمة الحرارية الحجمية: وهي كمية الحرارة الناتجة عن احتراق لتر واحد من الوقود احتراقاً كاملاً.

وهناك مستويان للقيمة الحرارية (الوزنية و الحجمية) هما:-

١- القيمة الحرارية العليا: وتعني محتوى الطاقة الاجمالي الناتج عن عملية احتراق الوقود وحرارة تكثف الماء الناتج عن الاحتراق.

٢- القيمة الحرارية الدنيا: وتعني محتوى الطاقة الصافي، وهي أقل من القيمة العليا؛ لأن الماء يبقى في الحالة الغازية. وبما أن المحركات تطرح الماء الناتج عن الاحتراق على هيئة بخار؛ فإن القيمة الحرارية الدنيا هي القيمة المناسبة التي يمكن أن تقارن بواسطتها أنواع الوقود.

عند التطرق إلى مواصفات كيروسين الطائرات يجب التنويه بأنه توجد علاقة بين القيمة الحرارية والكثافة التي تختلف باختلاف تكوين الوقود. فكلما ازدادت كثافة الوقود أمكن شحن كمية أكبر منه في

نوع الوقود	القيمة الحرارية (كيلوحريرة/كجم)	
	الدنيا	العليا
جازولين	١٠٥٠٠	١١٢٥٠
كيروسين	١٠٢٠٠	١٠٧٥٠
ديزل	١٠٠٠٠	١٠٥٠٠
زيت الغاز	١٠٠٠٠	١٠٥٠٠

● جدول (٤) القيمة الحرارية العليا والدنيا لوقود بعض المشتقات النفطية.

طبيعة الوقود إلى حد ما بمعرفة كثافته.

● محتوى الكبريت

يوجد الكبريت في الوقود على شكل مركبات مختلفة مثل الثيوفينات والكبريتيدات والمركبتانات وغيرها، ولهذه المركبات تأثير ضار على البيئة وعلى المحرك، فعلى سبيل المثال، تساعد المركبات الكبريتية على تآكل أجزاء المحرك، حيث يتجمع الماء المحتوي على ثاني أكسيد الكبريت الناتج عن الاحتراق في المحرك مسبباً تآكله. إضافة إلى ذلك تسبب المركبات الكبريتية الفعالة تآكلاً شديداً في وحدة الاحتراق في المحرك وفي خزانات حفظ ونقل الوقود.

● ضغط البخار

يعد ضغط البخار من خصائص الوقود الهامة، حيث يؤدي وجود كميات كبيرة من المركبات منخفضة درجة الغليان في الوقود إلى ارتفاع في ضغط بخاره، وهذا يؤدي إلى فقدته عند ضخه ونقله وتخزينه. ويؤدي انخفاض ضغط البخار عن حد معين إلى صعوبة تشغيل المحرك خاصة في الأجواء الباردة. ويقاس ضغط البخار عادة بطريقة ريد (Reid) عند درجة حرارة ٣٨°م.

● عدد البريق

تقاس قابلية تشكل البقايا الكربونية بعدد البريق، ويقاس هذا العدد بإجراء تجارب احتراق بوجود خلية ضوئية، وذلك بمقارنة بريق الاحتراق مع البريق الحاصل عند حرق الأيزو أوكتان (ذي البريق المنخفض) وحرق التنزالين (ذي البريق المرتفع)، فكلما ارتفع عدد البريق كان تشكل البقايا الكربونية منخفضاً والعكس صحيح. وتعد هذه الخاصية من المواصفات الأساسية لكيروسين الطائرات.

● نقطة التدخين

تدل نقطة التدخين على قابلية احتراق الوقود، ويتم قياسها بنسبة الكربون المتوضع والدخان المتشكل وإشعاع اللهب، وتعتمد في ذلك على التركيب الكيميائي للوقود، حيث تمتاز المركبات البرافينية بخواص احتراق جيدة مقارنة بالمركبات

العطرية، أما المركبات النفثينية فهي متوسطة في خصائصها وأقرب إلى البرافينية منها إلى العطرية. وتعد هذه الخاصية من المواصفات الأساسية لكيروسين الطائرات.

مضافات وقود المشتقات النفطية

تختلف أنواع وخواص الوقود بالإضافة إلى الشوائب الموجودة فيه باختلاف النفط الخام الأساس المنتج منه وطرق تصنيعه، ويؤدي وجود الشوائب في الوقود إلى اضطرابات أثناء الاستخدام والنقل والتخزين ومن أهم تلك الشوائب مايلي:

١- مركبات أوليفينية وحيدة وثنائية الرابطة المضاعفة، ومركبات نتروجينية وأكسجينية، حيث يؤدي وجود مثل هذه المركبات في الوقود إلى عدم ثباتيته عند التخزين.

٢- برفينات صلبة لها تأثير سلبي على الوقود عند انخفاض درجة الحرارة أثناء الاستخدام والتخزين والنقل.

٣- مركبات أوليفينية وعطرية تؤدي إلى انخفاض عدد السيتان في الديزل على سبيل المثال.

٤- مركبات كبريتية وحموض نفثينية تؤدي إلى حدوث تآكل عند الاستخدام والتخزين. ويوضح الجدول (٥) متطلبات نظام الجمعية الأمريكية (ASTM) لثلاثة أنواع من زيوت وقود الديزل ذات الكبريت المنخفض.

وبناءً عليه، فإن وجود الشوائب

المذكورة في معظم أنواع الوقود الناتجة عن عمليات تكرير النفط الخام تحتاج إلى عمليات تنقية، ومضافات تختلف باختلاف أنواع وكمية الشوائب الموجودة فيه، وذلك للحصول

على وقود له مواصفات عالية من الجودة. فعلى سبيل المثال: يمكن التخلص من مركبات الكبريت والنيتروجين بالإضافة إلى الأكسجين، بواسطة التنقية بالهيدروجين، كما يمكن التخلص من المركبات الأوليفينية وحيدة وثنائية الرابطة المضاعفة بواسطة الهدرجة.

تستخدم مضافات وقود المشتقات النفطية لأغراض كثيرة ومتعددة فهي إما لتحسين أداء المحرك، أو لثباتية الوقود، أو لتداول الوقود، أو للتحكم في التلوث، ومن أهم هذه المضافات مايلي:

● مضافات أداء المحرك

تستخدم هذه المضافات لتحسين أداء المحرك، ومن أهمها ما يلي:

● محسنات رقم السيتان: وهي محسنات لاشتعال وقود الديزل حيث تعمل على خفض ضجيج الاحتراق والدخان، وتعد مادة نترات ٢- إيثيل الهكسيل (نترات الأوكثيل) من أكثر هذه الأنواع استخداماً.

ومن خصائص هذه المادة أنها غير ثابتة حرارياً، وتتفكك بسرعة عند درجات حرارة عالية في غرفة الاحتراق، حيث تساعد نواتج التفكك على بدء احتراق الوقود، مما يقلل من فترة تأخير الإشعال، مقارنة بالوقود الذي لا يحتوي على مثل هذه المادة. وتختلف الزيادة في رقم السيتان لتركيز ما من نترات الأوكثيل من وقود لآخر، وتكون هذه أكبر لوقود له رقم سيتان عال نسبياً. وتستخدم هذه المادة بتركيز يتراوح ما بين ٠,٠٥٪ إلى ٠,٤٪ وزناً حيث تزيد رقم سيتان الوقود بمقدار (٣-٨)، كما

الخاصية	كبريت منخفض 1-D	كبريت منخفض 2-D	4-D
نقطة الوميض، حد أدنى (م) . ماء ورواسب أقصى (حجم). درجة حرارة التقطير (٩٠٪ حجماً) حد أقصى (م) اللزوجة الكينماتيكية (سنتي ستوك)، ٤٠°م. (حد أدنى) (حد أعلى)	٣٨	٥٢	٥٥
الرماد (٪ وزناً)، حد أعلى. محتوى الكبريت (٪ وزناً) عدد السيتان، حد أدنى. قربنة السيتان، حد أدنى. العطرية (٪ حجماً) حد أعلى. المتبقي من الكربون - متبقي تقطير - (١٠٪ وزناً)، حد أعلى.	٢٨٨	٢٣٨	٠,٥
	١,٣	١,٩	٠,٥
	٢,٤	٤,١	٢,٤
	٠,٠١	٠,٠١	٠,١
	٠,٠٥	٠,٠٥	٢
	٤٠	٤٠	٣٠
	٤٠	٤٠	-
	٣٥	٣٥	-
	٠,١٥	٠,٣٥	-

● جدول (٥) متطلبات (ASTM-D975) لثلاثة أنواع من زيوت وقود الديزل.

مركبات ذات صفة حامضية ضعيفة، وتكون منتجات تبقى مذابة في الوقود، ولكن دون أن تتفاعل مع أي من مكوناته.

✱ **مثبطات المعادن:** وتعمل على ربط المعادن الذائبة بكميات صغيرة جداً - مثل النحاس والحديد - التي تساهم في عدم ثباتية الوقود عن طريق تسريع التفاعلات، وتوجد هذه المثبطات عادة بتركيز يتراوح ما بين ١٥-١٠٠ جزء من مليون.

✱ **مانعات التآكل:** وتعمل على منع التآكل حيث إن معظم أنابيب البترول والخزانات مصنوعة من الفولاذ؛ مما يؤدي إلى تكوين الصدأ بوجود الماء. ومع مرور الزمن فإن الصدأ يعمل على إحداث مسامات في جدران الأنابيب مما يسبب في تسرب الوقود منها، كما يتلوث الوقود بجسيمات الصدأ التي قد تعمل على انسداد مرشحات الوقود وتزيد من تعرية المضخة والحاقن. إضافة إلى ذلك ينتج التآكل عادة بسبب وجود مركبات الكبريت في الوقود؛ التي تحترق مكونة غاز ثاني أكسيد الكبريت الذي يتفاعل بدوره مع بخار الماء الناتج عن الاحتراق مكوناً حمض الكبريتيك الذي يتأكسد كلياً أو جزئياً مكوناً حمض الكبريت، حيث يؤدي كلا الحمضين المتشكّلين إلى تآكل الحديد والفولاذ؛ وبالتالي إلى عطب أجزاء المحرك مع مرور الزمن. لذا فإن إضافة مركبات ترتبط بجدار سطح المعدن؛ لتشكل واقياً يمنع وصول عوامل التآكل يعد أمراً حيوياً. وتستخدم هذه المركبات بتركيز تتراوح بين ٥-١٥ جزء من مليون.

✱ **الأصبغ:** وتستخدم لتمييز أصناف الوقود.

✱ **مضافات الناقلية الكهربائية:** وتعرف أيضاً بمضافات مبددة للشحنات الكهربائية الساكنة أو مضافات محسنات الناقلية الكهربائية.

✱ **مبيدات حيوية (Biocides):** وهي عبارة عن مواد مثل الديوكابورينان (Diocaborinanes) تضاف للوقود للقضاء على بعض الجراثيم اللاهوائية التي تقوم بإختزال الكبريتات إلى كبريتيد الهيدروجين بتآكل النحاس والفضة. كما تسبب تشكل الأوحال والطلاءات العطرية والمنتجات الثانوية الأكلة تآكلاً لخزان الوقود. لذا يضاف لبعض أنواع الوقود وخاصة وقود الطائرات.

✱ **مانعات التجمد:** وتستخدم لمنع تجمد الماء الحر الموجود بكمية قليلة جداً في الوقود والذي يؤدي إلى انسداد أنابيب الوقود أو المرشحات. ومن هذه المضافات أحوال بوزن جزئي منخفض مثل الأيزوبروبانول، وتضاف لجميع أنواع الوقود مثل جازولين السيارات والطائرات والديزل.

✱ **مضافات تشغيل عند درجات حرارة منخفضة:** وتستخدم لخفض نقطة انسكاب الوقود أو نقطة التعرّك أو خواص تدفق الوقود في الطقس البارد. ومعظم هذه المضافات عبارة عن مركبات بوليمرية تتداخل مع بلورات الشمع التي تتكون في الديزل عندما يبرد إلى درجة حرارة أقل من نقطة التعرّك.

✱ **مثبتات الوقود:** وتعمل على علاج عدم ثباتية الوقود الناتجة عن تكوين الأصماغ والتي يمكن أن تؤدي إلى تكوين ترسبات في الحاقنات، أو جسيمات تؤدي إلى انسداد مرشحات الوقود أو نظام حقن الوقود. ويعتمد استخدام هذه المضافات على نوعية مصدر الوقود مثل نوعية الزيت الخام، وعمليات التكرير وغيرها.

✱ **مانعات الأكسدة:** وتعمل على عدم أكسدة الوقود الناتج عن عمليات تكرير النفط الخام على أوليفينات أي مركبات غير مشبعة تتأكسد أثناء التخزين وبشكل غير مرغوب بها. وتعد الأكسدة أحد عوامل عدم ثباتية الوقود، والتي فيها يهاجم الأكسجين الموجود في كمية صغيرة من الهواء المذاب في المركبات الفعالة في الوقود، وتجرى تفاعلات متسلسلة معقدة. وفي هذه الحالة يعمل مانع الأكسدة على تثبيط هذه التفاعلات، ومنع تشكل مركبات فوق الأكاسيد. ومن أهم مانعات الأكسدة المستخدمة مركبات فينولية وأمينية مثل فينيلين ثنائي أمين والتي تستخدم بتركيز ١٠-٨٠ جزء من مليون.

✱ **مثبتات الرقم الهيدروجيني:** حيث تعد التفاعلات الحمضية والقاعدية أحد العوامل الأخرى لعدم ثباتية الوقود، يمكن استخدام أنواع معينة من المثبتات لمنع حدوث مثل هذه التفاعلات. ومن أمثلة هذه المثبتات: أمينات قاعدية قوية تستخدم بتركيز تتراوح ما بين ٥٠-١٥٠ جزء من مليون، حيث تتفاعل مع

أدخل حديثاً فوق أكسيد ثنائي ثالثي البيوتيل تجارياً كمحسن لرقم السيتان.

تعمل نترات أيضاً الألكيل الأخرى والنترات وبعض مركبات النتروزو على تحسين رقم السيتان، ولكنها لا تستخدم في الوقت الحاضر على مستوى تجاري.

✱ **مضافات تنظيف الحاقن:** وتعمل على إزالة الترسبات المتشكلة بواسطة الوقود وزيت علبة الكرنك (Crank case) على سطح فوهة الحاقنات. ويتنوع مدى تكوين الترسبات باختلاف نوع وتصميم المحرك، وتركيب الوقود، وتركيب مادة التزييت، وظروف التشغيل. لذا فإن مضافات تنظيف بوليمرية عديمة الرماد يمكن أن تنظف ترسبات حاقن الوقود، وتحافظ على نظافة الحاقنة، وتستخدم المضافات المنظفة - تتركب من مجموعة قطبية ترتبط بالمواد المترسبة ومن مجموعة غير قطبية تذاب في الوقود - بتركيز يتراوح ما بين ٥٠ إلى ٣٠٠ جزء من مليون.

✱ **مضافات التزييت:** وتستخدم مع وقود الديزل المعالج بالهيدروجين تحت ظروف قاسية والذي له قابلية تزييت ضعيفة. وكذلك مع أنواع الوقود الأخرى وتحتوي هذه المضافات على مجموعة قطبية تنجذب إلى سطح المعدن مكونة طبقة سطحية رقيقة، فتعمل كمادة تزييت فاصلة عند تماس سطحين معدنيين مع بعضهما. ومن الأنواع الشائعة المستخدمة أحماض دسمة بنسبة ١٠-٥٠ جزء من مليون، واسترات بنسبة ٥٠-٢٥٠ جزء من مليون.

✱ **مثبطات الدخان:** وتستخدم لخفض نسبة انبعاث الدخان الأسود الناتج عن الاحتراق غير الكامل للوقود، وهي عبارة عن محفزات عضو معدنية يدخل في تركيبها الحديد والسيريوم والبلاتين.

● **مضافات التعامل مع الوقود**

من أهم هذه المضافات مايلي:

✱ **مانعات للرغوة:** وتضاف لمنع تشكل الرغوة أثناء ضخ الوقود في الخزان، وأغلب هذه المضافات عبارة عن مركبات سيليكون عضوية تستخدم بتركيز تصل إلى ١٠ جزء من مليون.