وقود الديزل

د. حامد بن عودة المقرن

وقود الديزل عبارة عن مزيج من المركبات الهيدروكربونية، تتراوح عدد ذرات الكربون فيه بين ١٠ ذرات (C_{10}) إلى ٢٢ ذرة (C_{22})، ويتم الحصول عليه من التقطير التجزيئي للبترول الخام عند درجات حرارة تتراوح بين ٢١٠-٣٨٠°م تحت الضغط الجوي أو من إحدى عمليات التكسير، لينتج وقوداً بكثافة ٠,٨٥٠ جرام/مل وطاقة احتراق تصل إلى ٤٠,٩ ميجا جول/لتر.

يتكون وقود الديزل من حوالي ٧٥٪ مركبات هيدروكربونية مشبعة – عبارة عن برافينات نظامية وآيزوبرافينات حلقية – وحوالي ٢٥٪ مركبات هيدروكربونية نفثينية وعطريات مثل ألكيلات البنزين، إضافة إلى مركبات أخرى بكميات قليلة.

يعد وقود الديزل أكثر كفاءة حرارية من وقود المحركات الأخرى، مثل: الجازولين ووقود الطائرات بأنواعه المختلفة. فضلاً على ذلك: فإن مجال استخدام وقود الديزل يعد واسعاً مقارنة بأنواعه المختلفة، حيث يعتمد عليه ـ بجانب استخدامه كوقود للسيارات ـ في الشاحنات الثقيلة والبواخر والآلات الزراعية وغيرها، ويوضح الجدول (١) إنتاج الجازولين بالمملكة مقارنة بوقود الديزل خلال الفترة من ١٩٩٨-٢٠٠٣م.

ورغم الأهمية المتزايدة لوقود الديزل؛ فإنه يعد وقوداً قذراً (Dirty Fuel) بسبب ماينجم عن احتراقه من غازات وأدخنة سوداء ضارة بالبيئة؛ ولذلك فقد تم وضع قوانين صارمة بهدف تقليص نسبة التلوث المنبعث من جراء إحتراقه لما لها من أضرار صحية واقتصادية وبيئية.

تتشابه خواص وقود الديزل وخواص وقود الجازولين من حيث الطاقة الحرارية، لكن لوقود الديزل بعض الخواص المختلفة عن وقود الجازولين، ويوضح جدول (٢) مواصفات بعض أنواع وقود الديزل في بعض الدول المتقدمة.

أنواع وقود الديزل

هناك ثلاثة أنواع من وقود الديزل هي:

ديزل السرعات العالية

يعد وقود الديزل الخاص بالسرعات العالية (أكثر من ألف دورة في الدقيقة) وقوداً خفيفاً وذا جودة عالية بالمقارنة مع الأنواع الأخرى. وبحسب المواصفة رقم (ASTM D975) الصادرة عن الجمعية الأمريكية للإختبار والمواد فإن وقود الديزل للسرعات العالية يقع تحت الرقم (1-D)، وهو يصنع من الوقود الخام أو من عمليات التكسير المهدرج، ويطلق عليه أحياناً الديزل الممتاز، بسبب إرتفاع رقم السيتان (أعلى من ٤٥). وبما أنه وقود متطاير؛ فإنه يستخدم عند درجات حرارة منخفضة ـ تتراوح مابين ١٥٠إلى٣١٦م° ـ في المحركات التي تتطلب سرعات عالية وحمولة متغيرة مثل السيارات، والشاحنات والبصات. ومن الاستخدامات الأساسية لهذا الوقود، خلطه مع وقود السرعات المتوسطة (2-D) خلال فصل الشتاء، وذلك لتحسين مواصفات الإنسكاب.

السنة	الإنتاج (برميل)	
	ديزل	جازولين
١٩٩٨	١٦٢,٤٦٢,١٣٢	٧٣,٨٦٦,٣٨٠
١٩٩٩	١٦١,٦٠٩,٣٠٨	٧٤,٢٣٥,٨٠٥
٢٠٠٠	١٦٧,٦٢٨,٤٨٠	٧٥,٩٤٠,٤٢٢
٢٠٠١	١٦٣,٠٨٨,٤٣٩	٧٣,٤٠٩,٩٦٣
٢٠٠٢	١٦٥,٤٨٣,١٢١	٧٣,٥٦٤,٣٠٠
٢٠٠٣	١٨١,٩٥٧,٤١٠	٨٠,٤٣٣,٨٠١

جدول (١) إنتاج وقود الديزل والجازولين بالمملكة من عام ١٩٩٨-٢٠٠٣م.

الدولة / المواصفة	الولايات المتحدة	اليابان	ألمانيا
رقم السيتان	٤٤,٩	٥٤,٩	٥١,٦
قرينة السيتان	٤٥,٢	٥٦,٥	٥٠,٢
الكبريت(٪وزناً)	٠,٠٢٧	٠,١٥٤	٠,١٢٤
الكثافة (جم/مل)	٠,٨٤٦	٠,٨٣٥	٠,٨٣٤
نقطة التعكر(م°)	١٤-	٥-	٩-
نقطة الإنسكاب(م°)	٢٩-	١٦-	٣٢-

جدول (٢) مواصفات وقود الديزل في بعض الدول المتقدمة.

سيارة تعمل بالوقود (1-D) الخاص بالسراعات العالية.

قطار يعمل بالوقود (2-D) الخاص بالسرعات المتوسطة.

ديزل السرعات المتوسطة

ينتج هذا النوع –(2-D)–من الوقود الذي يستخدم في المحركات ذات دوران يتراوح بين ٣٠٠إلى ١٠٠٠دورة في الدقيقة؛ من عملية التكسير. وقد يمزج مع النفثا والكيروسين وزيت التكسير الخفيف، وتقتصر استخداماته على المحركات التي لاتتطلب وقوداً ذا تطاير عالٍ مثل مكائن المصانع وخدمات النقل الثقيل.

ديزل ثقيل

يعتبر هذا النوع من الوقود – (4-D) – أقل جودة من الأنواع الأخرى، ويطلق عليه أيضاً الزيت الثقيل، ويستخدم لمكائن السرعات البطيئة (أقل من ٣٠٠دورة في الدقيقة) والمتوسطة، ولكنه غير صالح للنقل.

تركيب وقود الديزل

يختلف تركيب وقود الديزل عن تركيب الجازولين والكيروسين، ولذا تختلف خواصه من حيث درجة الغليان ومعيار الجودة، جدول (٣). يتركب وقود الديزل بشكل أساسي مما يلي:

١– برافينات (ألكانات): وهي عبارة عن مركبات هيدروكربونيه مشبعة صيغتها الجزيئية (C_nH_{2n+2}) تكون على شكل سلاسل هيدروكربونية متفرعة، وتسمي آيزوبرافينات. ويتراوح عدد ذرات الكربون فيها مابين عشر ذرات كربون (C_{10}) إلى أثنان وعشرون ذرة (C_{22})، وتختلف صفات وقود الديزل بإختلاف طول السلاسل وتفرعاتها. تمتاز البرافيتات ذات السلاسل الطويلة بأرقام سيتان عالية ؛ ولذلك فهي تحترق بشكل جيد، ولكن من عيوبها أن ارتفاع درجة غليان السلاسل الطويلة يؤدي إلى ارتفاع نقاط التعكر وبالتالى تكون لها خواص تدفق رديئة في الأجواء الباردة.

٢– النفثينات: وهي عبارة عن مركبات هيدروكربونية حلقية مشبعة، وقد تكون على شكل حلقة وحلقتين وثلاث حلقات مثل ألكيل الهكسانات الحلقية، ومركبات الديكاهيدرو نفثالين، ومركبات بيرهيدرو فينانثرين على التوالى. ويعتمد محتوى وقود الديزل من النفثينات على نوع الزيت الخام ومكونات الخلط، وكذلك على ظروف التصنيع.

٣– الأوليفينات: وهي مركبات هيدروكربونية غير مشبعة وحيدة أوثنائية الرابطة المضاعفة تكون أيضاً على شكل سلاسل هيدروكربونية مستقيمة ومتفرعة. وتوجد هذه المركبات بكميات قليلة في وقود الديزل.

٤– العطريات: وهي عبارة عن مركبات هيدروكربونية حلقية غير مشبعة، وقد تكون على شكل حلقة واحدة وحلقتين وعديدة الحلقات، ومن أمثلتها ألكيلات البنزين، ومركبات الإندين، والنفثالين، والتترالين، وثنائي الفينيل، والأسيتافنين، والفينانثرين، والكرايسين، والبيرين.

٥– مركبات أخرى : وهي عبارة عن مركبات غير متجانسة ومن أمثلتها:

– المركبات الكبريتية: وتعتمد نسبة وجودها في وقود الديزل على عملية التكرير التي ينتج منها، وتوجد أكثر مركبات الكبريت في الديزل على شكل ألكيلات بنزوثيوفين وثنائي بنزوثيوفين.

– المركبات النيتروجينة: وتوجد بكميات أقل من المركبات الكبريتية في وقود الديزل، ومن أمثلتها مركبات الإندول، والكربازول، والكينولين، والأكريدين، والفيناثريدين.

–المركبات الأكسجينة: وتوجد بكميات أقل من المركبات الكبريتية والنيتروجينة

الوقود	مشتق التقطير	حدود درجة الغليان (م°)	الكبريت (٪ وزناً)	دليل الجودة
جازولين وقود الطائرات	الجازولين	٣٠–٢٢٥	٠,٠٣٥	رقم الأوكتان
	الكيروسين	١٦٠–٣٠٠	٠,٤	مواصفات
الديزل	زيت الغاز الخفيف	١٦٠–٣٨٠	٠,٠٥	رقم السيتان

جدول (٣) مقارنة أنواع الوقود المختلفة.

محطة معالجة النفثا.

في وقود الديزل، ومن أمثلتها مركبات ألكيل الفينول، وثنائي بنزوفيوران.

مضافات وقود الديزل

مضافات وقود الديزل عبارة عن مواد كيميائية تضاف إليه بنسب قليلة لرفع أدائه وتحسين خواصه، حيث إن هناك مضافات تعمل بالتأثير الفيزيائي، وأخرى تعمل بتفاعلات كيميائية مع مكونات الوقود، كما أن دورها لايقتصر على تحسين مواصفات الوقود، ولكنها ترفع أيضاً من قيمة الوقود، وهذا يعتبر المحرك الأكبر لشركات البترول لاستخدام المضافات، ويوضح جدول (٤) قائمة بأهم أنواع المضافات لوقود الديزل مع تطبيقاتها.

إنتاج وقود ديزل نظيف

يتطلب وقود الديزل الناتج عن عملية التقطير وغيرها العديد من العمليات لتحسين خواصه الاحتراقية وإزالة الملوثات منه، مثل المركبات الكبريتية والنيتروجينة والأكسجينية.

ومن أهم اللقائم للحصول على وقود الديزل:

– مشتقات المقطرات الوسطى غير المعالجة الناتجة عن تقطير الزيت الخام،

– مشتقات المقطرات الناتجة عن عمليات التكسير بوجود الهيدروجين والتكسير الحفزي بالطور السائل والتكسير الحراري وتفحيم الزيوت المتبقية من أبراج التقطير تحت الضغط الجوي وتحت الفراغ

– عمليات التكسير بالهيدروجين والتكسير الحفزي بالطور السائل لزيوت الغاز الناتجة عن التقطير تحت الفراغ.

يحتاج وقود الديزل الناتج عن العمليات المذكورة إلى معالجة للحصول على ديزل نظيف، فعلى سبيل المثال تمتاز المقطرات غير المعالجة الناتجة عن تقطير الزيت الخام وكذلك المركبات العطرية برقم سيتان مرتفع، ولذلك فهي تحتاج فقط الى المعالجة بالهيدروجين لخفض نسبة محتوى الكبرين فيها . أما بالنسبة للديزل الناتج عن عمليات تفحيم زيت الغاز فإنه يكون ذومحتوى عال من المركبات العطرية ورقم سيتان منخفض، وبالتالي يكون هذا النوع من الديزل رديئاً.من جانب أخر يحتوي وقود الديزل الناتج عن عمليات المعالجة بالهيدروجين على محتوى كبريت منخفض جداً، ويمتاز برقم سيتان مرتفع مما يجعله ديزل ممتاز. يوضح الجدول (٥) أرقام السيتان لبعض المشتقات النفطية، التي يمكن مزجها في خليط وقود الديزل.

كما شهدت صناعة التكرير تغيرات عديدة لتواكب قوانين البيئة الصارمة الجديدة التي أدت إلى إضافة عمليات على مصافي النفط؛ لتنتج وقوداً مطابقاً للمواصفات والمقاييس، مثل إنقاص الكبريت والنيتروجين والمركبات العطرية باستخدام عملية الهدرجة.

تتطلب عملية الهدرجة استخدام محفزات يكون شكلها وحجمها ومساحتها السطحية مدروس بعناية، وتقوم بخفض تركيز الكبريت والنيتروجين والمركبات

المجموعة	النوع والاستخدام	الوصف
التخزين والنقل والتعبئة	مضافات لثباتية التخزين لمنع تكوين الاصباغ	مضادات الأكسدة مثل:ـ 2,6-Di-tert-buty1-4-methyl-phenol وأمينات ثانوية (٢٠ج م م)
	مثبطات التآكل	فوسفات الألكيل (١٥ج م م)
	مضافات لمنع تآكل خطوط الانابيب	إستيرات أو أملاح امينات الألكينيل أحماض السكسونيك، ألكيل حمض الفوسفود أو إيريل أحماض السلفونيك (١٥ج م م)
	مانعات الإستحلاب	عامل مانع الرطوبة (٥ ج م م)
	مضافات مانعة للرغوة	مخفض التوتر السطحي من السيلكون (١٠–٢٠ ج م م)
قبل الاحتراق	محسنات التدفق في الأجواء الباردة	خلات فينيل الإثيلين، إستر بولي أوليفين، بولي أميد (١٠٠–٥٠٠ ج م م)
	مبعثرات لتحجيم الجزيئات المتكونة	بولي أميدات، أمينات (٦٠–٨٠ ج م م)
	منظفات لإزالة ترسبات الكربون والأصماغ من حاقن الوقود	أمينات، أميدات، إميدازون (١٠٠–٢٠٠ ج م م)
الاحتراق	محسن رقم السيتان	نترات الألكيل مثل نترات الآيزو أوكتيل (٣٠٠ ج م م)
	محسن الاحتراق	مركبات عضوية لبعض الفلزات مثل (Ca,Mn,Fe)
	محسنات الترسبات	مخفضات رواسب الوقود غير المشتعلة
خفض الانبعاث	مخفضات انبعاثات احتراق الديزل	مركبات فلزية للإشتعال ، بولي إيثر

› جدول (٤) مضافات وقود الديزل.

اللقيم	رقم السيتان
مقطرات خفيفة غير معالجة (نطاق وقود الطائرات)	٣٥–٤٦
مقطرات متوسطة غير معالجة (نطاق الديزل)	٣٥–٦٠
مقطرات ثقيلة غير معالجة (زيت الغاز)	٤٦–٥٦
زيت دوار خفيف من التكسير الحفزي	١٤
نفثا ناتجة من التفحيم الشديد	٣٧
زيت غاز ناتج من التفحيم الخفيف	٤٠–٤٥
المتبقي من وحدة تجزئة التكسير الهيدروجيني	٤٢–٥٨

› جدول (٥) أرقام السيتان لبعض مشتقات عمليات التكرير المختلفة.

› مصفاة لتكرير البترول.

دليل الجودة	١٩٩٦-٩٩	٢٠٠٠	٢٠٠٥	٢٠١٠
الكثافة القصوى	٠,٨٦٠	٠,٨٤٥	٠,٨٤	٠,٨٤-٠,٨٢
الكبريت (ج م م)	٥٠٠	٣٥٠	٥٠	≥ ١٠
رقم السيتان	٤٩	٥١	٥٣	< ٥٥
قرينة السيتان	٤٦	٤٦	٥٠-٤٨	< ٥٢
حجم التقطير (٩٥٪)	٣٧٠	٣٦٠	٣٦٠-٣٤٠	٣٤٠
العطريات (٪وزناً)	-	١١	١١-٣	≥ ٢
مجموع العطريات	-	-	-	≥ ١٥

› جدول (٦) الخطة الزمنية لرفع جودة وقود الديزل.

العطرية لإنتاج وقود ديزل ممتاز من ناحية الرقم السيتاني، والثباتية، وانخفاض درجة الحرارة وكمية الكبريت.

› خفض الكبريت

تتمثل الطرق التقليدية المتبعة في عملية إزالة الكبريت والنيتروجين بالهدرجة (Hydro Desulfurization- HDS) باستخدام كمية كبيرة من المحفزات التقليدية مع تغيير ظروف التفاعل؛ بإطالة عمر البقاء على سطح المحفز وتعزيز تفاعل الهدرجة، أو باستخدام خليط ذي تركيز منخفض من الكبريت. ومع ذلك فقد أصبح من الصعوبة بمكان تطبيق المواصفات الجديدة للوقود تحت ظل القوانين البيئية الصارمة باستخدام الطرق التقليدية، خاصة أن عملية إزالة الكبريت بالهدرجة، وكذلك إزالة النيتروجين ليست بالعملية السهلة. وتعد القوانين البيئية تحدياً جدياً لصناعة مصافي البترول، مما يستدعي السعي لتطوير تقنية مصافي البترول الجديدة؛ وذلك بإضافة وحدات من (HDS)، وتطوير محفزات تقليدية فعالة جداً، مثل: محفزات السلفيد، ومحفزات الكربيد والنيتريد، لتواكب المواصفات الجديدة.

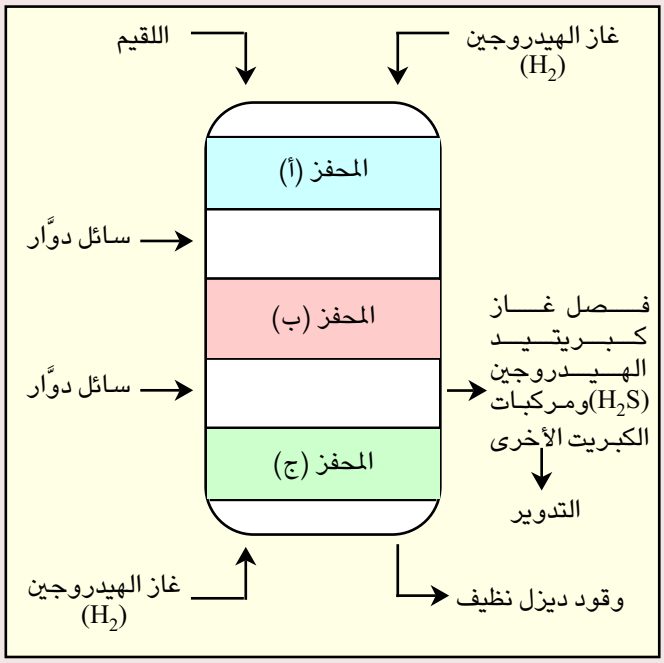
كما أن هناك أبحاثاً لإيجاد محفزات جديدة نشطة لنزع الكبريت من وقود الديزل مثل استخدام محفز (Co-Mo) المدعوم على الكربون أو على مركبين من أكاسيد ($Ti0_2$-AL_2O_3) (Co-Mo).

كما تم التعرف على محفزات بكتيرية، لديها المقدرة على إنتاج وقود جازولين أو ديزل ذي محتوى كبريتي منخفض، ومازالت الأبحاث جارية لتقليص المحتوى الكبريتي في الوقود إلى أقل من (١٠) جزء في المليون في المستقبل القريب، جدول (٦).

من جهة أخرى لابد من التنبيه إلى أن الحصول على وقود ديزل ذي تركيز منخفض من الكبريت يؤدي لفقدان خاصية التزلق (Lubricity) للوقود، بسبب أن المعالجة تساعد على التزلق. ولذلك فلا بد من إضافة بعض المواد الخاصة بالتزلق للوقود.

› خفض المركبات العطرية

يمكن إزالة المركبات العطرية عن طريق تشبعها بواسطة الهدرجة، مما يؤدي إلى رفع رقمها السيتاني بشكل ملحوظ، ولكن تحت ظروف تختلف عن تفاعل المعالجة بالهدرجة لإزالة الكبريت والنيتروجين، وذلك لأن المحفزات النشطة المستخدمة في تفاعل الهدرجة لإزالة المركبات العطرية يستخدم فيها عناصر نبيلة مثل: عنصر البلاتين التي تتسمم سريعاً عند تعرضها للكبريت أو النيتروجين الموجود في اللقيم، مما يؤدي إلى تثبيطها وشلل نشاطها، عليه فلا بد من إجراء عملية إزالة الكبريت والنيتروجين على محفزات السلفيد الخاصة بعملية المعالجة بالهيدروجين، ومن ثم إزالة المركبات العطرية باستخدام العناصر النبيلة كمحفزات، ولهذا الغرض فإنه يستخدم نماذج من المفاعلات الكيميائية متعددة الطبقات بحيث يوضع لكل طبقة محفز خاص، ويوضح شكل (١) نموذج المفاعل ثلاثي الطبقات والمسمى بمفاعل (SynSat/Synshift)،



› نموذج لمفاعل ثلاثي الطبقات (SynSat/Synshift).

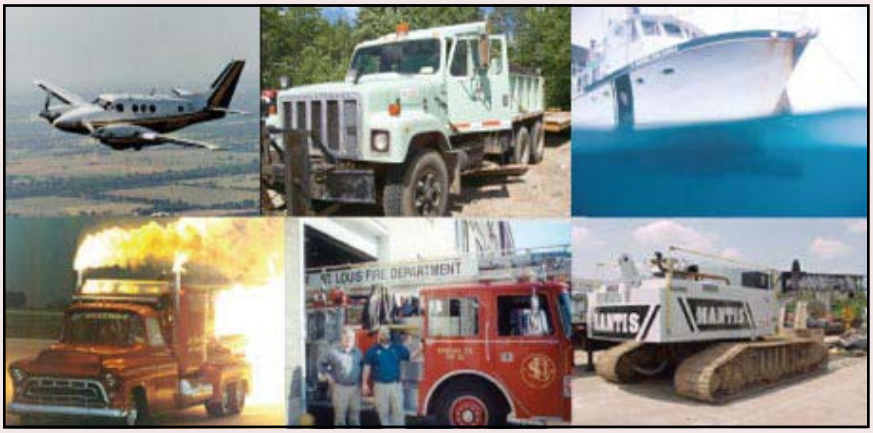
حيث يمر اللقيم المعالج بالهيدروجين خلال المحفز (أ) للتخلص من النيتروجين على هيئة غاز النشادر (NH_3)، وذلك نظراً لسمية مركبات النيتروجين على بقية المحفزات الأخرى، ثم ينتقل اللقيم إلى المحفز (ب) والخاص بعملية إزالة الكبريت من مركباته، وذلك بتحويله إلى غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) وسحبه للخارج عن طريق الفاصل (غاز – سائل) وإعادة تدويره للاستفادة منه في الصناعات الأخرى، ثم يمر اللقيم من خلال المحفز (ج) للتقليل من المركبات العطرية، وإعطاء وقود ديزل نظيف، ويوضح جدول (٧) مواطرأ من تحسن على مزيج لقيم وقود الديزل قبل وبعد مروره خلال مفاعل (SynSat/Synshift).

أبخرة وقود الديزل

تطلق الآلات التي تستعمل وقود الديزل أدخنة من عوادمها بسبب ارتفاع حدود درجة الغليان، مشكلة أضراراً صحية وبيئية واقتصادية. تنبعث هذه الأدخنة –الهيدروكربونات وغاز أول أكسيد الكربون (CO)– نتيجة الاحتراق غير المكتمل للوقود، كما تنبعث أبخرة أكاسيد النيتروجين مثل (NO_2 , NO , N_2O , NOx)، عند درجات الحرارة العالية حوالي ١٣٧٠م.

الخواص	اللقيم	المنتج
الجاذبية (API)	٢٥,٠	٣٣,١
الكبريت(ج م م)	١٥١٥٠	٢
النيتروجين (ج م م)	٦٣١	< ١
العطريات (٪ وزناً)	٦٤,٧	٣٤,٣
قرينة السيتان(D-976)	٣٤,٢	٤٣,٧
مردود السائل باللقيم (٪حجم)	–	١٠٣,٥

جدول (٧) مقارنة اللقيم قبل وبعد مروره على المفاعل (Synsat/Synshift).



مجالات استخدام الديزل الحيوي.

ولتقليل هذه الانبعاثات، هناك أربع طرق:

١– تطوير كفاءة المحركات لحرق الوقود كاملاً.

٢– استخدام المرشحات لتصفية الجزيئات الصغيرة المنبعثة من العوادم.

٣– تقليل تركيز الكبريت والنيتروجين والمركبات العطرية.

٤– استخدام وقود ديزل معالج أو وقود ديزل مصنع مثل الديزل المؤكسد أو الديزل الحيوي.

وقود الديزل البديل

يعتبر أمر تطوير وقود ديزل بديل – غير ضار بالبيئة – أمراً ملحاً، وفي غاية الأهمية، كما أنه يساعد على تلبية الاحتياج المتزايد من الوقود في المستقبل وذلك من خلال تنويع مصادره، ومنها :

القطارة المتوسطة لغاز التصنيع

هي عملية تحويل غاز التصنيع إلى وقود سائل باستخدام طريقة **فيشر–تربش** والتي تقوم على تحضير غاز التصنيع من الغاز الطبيعي ثم إمراره على محفزات الحديد (Fe) أو الكوبلت (Co) لإنتاج خليط من برافينات عالية وهيدروكربونات سائلة نظيفة.

ثنائي ميثل الإيثر

تعتبر هذه المادة وقوداً بديلاً لمحركات الديزل، وهي مادة لا لون لها وغير سامة، ولها رقم سيتاني أعلى من ٥٥، ودرجة اشتعال ٢٣٥م، ويمكن تصنيعها من الميثانول بواسطة التفاعل الحفزي للنزع بالهدرجة.

الديزل الحيوي

الديزل الحيوي عبارة عن إسترات ناتجة من تفاعل الزيوت النباتية والشحوم الحيوانية مع الأغوال (الكحولات)، وذلك باستخدام محفزات حامضية. ويتميز الديزل الحيوي بأنه خال من الكبريت والمركبات العطرية، ويحتوي على ١١٪ أكسجين ويمكن استخدامه كجزء من خليط وقود الديزل الاعتيادي، مثل وقود الديزل (B_{20}) والذي يتكون من ٢٠٪ ديزل حيوي و ٨٠٪ وقود الديزل، ويستخدم للشاحنات الثقيلة.

المراجع

1. "Chemistry of Diesel Fuels" **Chunshan Song, Chang S. Hsu, and Isao Mochida,** Applied Energy Technology Series, Taylor & Francis, 2000.

2. "Evoluation of Refining and Petrochemicals" **Christian Marcilly**, Studies in Surface and Catalysts 135, 37, 2001.

3. "Handbook of Heterogeneous Catalysis" **G.Ertl,H.Knozinger, J. Weitkamp,** Vol.4, 1801, 1997.

٤– تقارير سنوية لشركة أرامكو السعودية للفترة من ١٩٩٨م إلى ٢٠٠٣م.