المضافات الخاصة بوقود الديزل:

هناك بعض المضافات الخاصة بوقود الديزل المستخدم كوقود في بعض المكائن ، ومن هذه المضافات :

1. محسنات العدد السيتاني : يعتبر العدد السيتاني من الخصائص المميزة لوقود الديزل ويكون العدد السيتاني بوقود الديزل الجيد بحدود 50 ويمكن الحصول على هذه المشتقات الوقودية من مباشرة للخامات النفطية البارافينية الاساس ولكن بتطور الصناعة النفطية امكن الحصول على المشتقات الوقودية هذه من عمليات الحل الحراري غير ان العدد السيتاني للمشتقات الوقودية المنتجة في هذه العمليات ينخفض الى 37 وبذلك يصبح الوقود غير مناسب كوقود لمكائن الديزل وبالرغم من التحويرات الكبيرة التي ادخلت في تصميم المكائن التي بإمكانها ان تعمل بوقود ذي عدد سيتاني واطيء. غير ان معظم هذه التحويرات ترافقها مشاكل اخرى مثل زيادة سرعة الاندثار ونسبة الدخان والترسبات .

لقد اظهرت بعض المركبات الكيمياوية كفاءة عالية في رفع العدد السيتاني لوقود الديزل ومن اهم هذه المركبات البيروكسيدات العضوية والنترات العضوية فقد وجد ان كميات قليلة جدا من نترات الاميل Amylnitrate بحدود 0.1-0.3 حجما فيمكن بواسطة هذه المضافات تحويل زيوت التسخين Heating oils الى وقود ديزل ذي عدد سيتاني طبيعي .

2. السوائل البادئة لوقود الديزل: عندما تتعرض بعض المكائن المستخدمة لوقود الديزل الى درجات حرارية منخفضة في فصل الشتاء مثل الباصات والساحبات و الشاحنات عندئذ يصعب بدأ تشغيلها ومن المعروف بأن درجة حرارة بدأ التشغيل تقل بأرتفاع العدد السيتاني ولكن المدى الحراري للتشغيل يختلف بإختلاف انواع مكائن الديزل فلا يمكن بدء تشغيل محرك يعمل بوقود الديزل عدده السيتاني 35 عند درجة حرارة 15 مئوي ويمكن تشغيل نفس هذا المحرك عند درجة حرارة الصفر المئوي عند استخدام وقود عدده السيتاني 60 غير انه ليس من الممكن تشغيله عند درجة 18 مئوي حتى اذا استخدم وقود عدده السيتاني 80 .

يصبح بدء التشغيل starting لمعظم وقود الديزل التجارية صعباً عند درجة الحرارة الاقل من الصفر المئوي وذلك لأن درجة حرارة مزيج الوقود في فجوة الإحتراق في نهاية مرحلة الانضغاط وتكون اقل من درجة حرارة اشتعال وقود الديزل وعليه تضاف عادة مواد مساعدة تسهل من اشتعال وقود الديزل عند الدرجات الحرارية الواطئة فيمكن مثلا تشغيل مكائن الديزل حتى عند درجات حرارية واطئة جدا بحدود 30- مئوي وذلك بربط مكائن الديزل بنظام يحقن هذه المضافات المساعدة للأشتعال في المكائن الباردة . وتتكون هذه المضافات من مزيج من بعض الهيدروكاربونات مع الايثرات او مزيج من الايثرات والهبتان .

وعموما يمكن تلخيص اهم مواصفات مضافات وقود الديزل كالآتي:

أ. مواد مانعة للتآكل اثناء الاستخدام او الخزن.

ب. ان تقاوم المصافات فعل ازالتها بالماء او بواسطة مرشحات الوقود .

ج. ان تكون ذائبة في الوقود وتبقى ذائبة فيه لفترة الخزن والنقل والاستخدام .

د. ان لا يكون لها اي تأثير سلبي على الخصائص الاشتعالية الاخرى مثل العدد السيتاني او تكون ترسبات اثناء عملية حرق الوقود .

هـ. ان تنسجم مع الوقود والمضافات الاخرى لوقود الديزل.

المضافات الخاصة بشحوم السيارات وزيوت التشحيم :

Additives for automotive lubricants

من المعروف ان الخصائص المطلوبة لشحوم السيارات تعتمد على استخداماتها وتصنع الشحوم النفطية تبعاً لهذه المواصفات مثل معامل الاحتكاك الواطئ ، والقوة التلاصقية العالية مع السطوح المراد تشحيمها وان تكون ذات ثبات فيزيائي جيد بالنسبة لدرجة الحرارة والضغط وذات ثبات كيمياوي متميز اتجاه الاكسدة والتفكك الحراري وان تكون خالية من الحوامض المسببة للتآكل والصدأ ومقاومة لفعل المستحلبات وغير متطايرة وذات انسيابية مناسبة عند درجات الحرارة الواطئة وان تكون خالية من المواد القاشطة Abrasive. تستخدم زيوت التشحيم السائلة في معظم المكائن الحديثة اما الشحوم النفطية Greases فتستخدم عند المفاصل التي لا يمكن استخدم الزيوت السائلة في تشحيمها حيث تنتج انواعاً مختلفة من زيوت السيارات مثل زيوت المحركات و زيوت مكائن الديزل المستخدمة في Crank case والزيوت الخاصة بالسيارات الآلية التحويل Automatic transmitions و زيوت جهاز نقل الحركة Gear والشحوم النفطية المتعددة الاستخدامات حيث تضاف الى كل نوع من هذه الزيوت انواع مختلفة من المضافات ، ومنها:

1. مانعات الاكسدة والتأكل oxidation and corrosion inhibitors :

تقلل مضافات الاكسدة من سرعة اكسدة الزيوت والتشحيم من ناحية أخرى فإنها تقلل من سرعة تكوين المركبات المسببة للتأكل مثل الحوامض العضوية ان معظم مضادات الاكسدة المستخدمة مع الزيوت هي من نوع معطلات الجذور الحرة free radical inhibitors او المركبات القادرة على تفكك البيروكسيدات peroxid decomposers ويستخدم النوع الأخير عادة مع الزيوت الخاصة بالمكائن ذات الاحتراق الداخلي كمضافات أساسية للزيوت crankcase ويؤدي حدوث الاكسدة واستمرارها إلى زيادة لزوجة الزيوت إلى درجة يصعب تداورها في المحرك مؤدية بذلك إلى لحدوث خلل ميكانيكي وذلك بسبب عدم وصول الزيت الى هذه المواضع بغية تزييتها مما يؤدي إلى حدوث تفاعلات التأكسد للمركبات النفثينية والبرافينية مكونة البيروكسيدات في مرحلة الوسطية والتي بدورهل تشطر وتفكك مكونة الحوامض الكاربوكسيلية المسبلة للتآكل لبعض الأجزاء المهمة للمحرك وتحتوي معظم مضادات الاكسدة على بعض مركبات الكبريت والفوسفور التي تسلك بدورها كمضادات للتآكل ولعل من اهم الاصناف المستخدمة صناعيا لهذا الغرض

أ- داي ثايوفوسفات الخارصين

ب- نواتج تفاعل خامس اوكسيد الفسفور مع الاولفينات P2O5 - olefin

ج- نواتج تفاعل التيربينات مع خامس كبريتيد الفسفور P2S4-terpene

د - الاولفينات المكبرتة sulfunted olefines

ان مشتقات الفينولات والامينات المألوفة الاستعمال كمضادات للأكسدة بالنسبة للعديد من المشتقات النفطية الاخرى غير مستخدمة مع زيوت المكائن ذات الاحتراق الداخلي وذلك بسبب المدى الحراري المرتفع المستخدم فيها والذي يتراوح بين 100-120 مئوي .

2. محسنات مقاومة الاستهلاك wear resistance improvers :

تعتمد سرعة اندثار الاجزاء الميكانيكية في محركات السيارات اعتماد كبير على الخصائص التشخيصية للزيوت المستخدمة عندما تكون الأجزاء المتحركة مغطاة بطبقة كثيفة من زيوت التشحيم يكون تلامس

السطوح المعدنية مع بعضها قليل جدا وبذلك يقل الاحتكاك ونتيجة لذلك تقل سرعة اندثارها اماعندما تكون الطبقة المزيتة رقيقة وغير قادرة على عزل السطوح المعدنية المتلامسة وخاصة عند الأجزاء العرضة للزيت الحديد boundary lubrication كما هوة الحال في مضخة الدهن oil pump وحلقات المكبس piston rings لذلك تضاف إلى الزيوت بعض المركبات المقاومة للاندثار anti wear مثل داي ثايوفوسفات الخارصين والتي تسلك بدورها كمضادات للاكسدة ايضا وفوسفات تراي كريسيل trtceteyl phosphate حيث يمكن تفسير ميكانيكة عملها وذلك بتفاعلها مع السطوح المعدنية عند بعض النقاط الساخنة hot spot لتكوين مشتقات ذات درجات انصهار واطئة مما تسهل من حركة السطوح المعدنية المتلامسة وتساعد على توزيع الإجهاد stress dister i bution حيث ان فعل هذه المواد يشبه الكيفية التي تسلك فيها الزيوت المتعددة اللزوجة multy viscosity oils ولنأخذ مثلا زيت المحركات المتعدزة اللزوجة من صنف -30 SAE 10 ان هذا الزيت له مواصفات اولية مشابهة لزيت صنف SAE10W عند درجة حرارة 20- مئوية وله لزوجة تكافئ _SAE30 عند درجة حرارة 100 مئوي لغرض الحصول على الزيت بهاتين المواصفتين يمزج الزيت المفصول بعمليات التقطير ذات اللزوجة الثابتة مع 5-10 مع بعض المواد البوليمرية الذائبة في الزيت لغرض زيادة اللزوجة الزيت الى المدي المطلوب ولا تتصف هذه الزيوت بمفردها بخواص مقاومة الاندثار لذلك تضاف اليها بعض مشتقات داي ثايوفوسفات الخارصين التي لها التركيب العام

حيث ان R قد تكون مجموعة الكيل او اريل او الكيل اريل . لقد وجد ان مقاومة الاندثار لهذه المضافات تزداد عندما تكون R2=R1، R4=R3

وقد وجد في هذه السلسلة من المركبات وجود علاقة عكسية بين خواص الثبات الحراري وكفاءتها كمضادات للاكسدة فمثلا لل Zincdi n- octyldi thio phosphate درجة تفكك حراري تبلغ 251 مئوي ذات خصائص مضادة للاكسدة اضعف بكثير من zinc - methyl pentyl - 2 - di thiophosphate التي تبلغ درجة تفككه الحراري 197 مئوي كذلك الحال فأن مشتقات الكحولات الثانوية للخارصين داي ثايوفوسفات اكثر كفاءة كمضادات للأكسدة ومقاومة التآكل من مشتقات الكحولات الاولية.

3. المانعات المنتشرة (المنظفات) (Dispersant Inhibitors) Detergents :

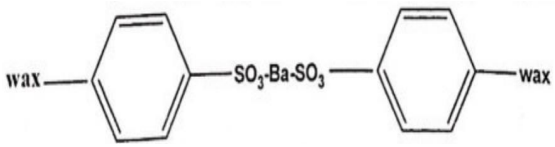
يقصد بمصطلح المنظفات المستخدمة في مجال زيوت التشحيم بقابلية الزيت لإبقاء نواتج عمليات الاكسدة او الاحتراق غير الذائبة منتشرة Dispersed في الزيت لمنع تراكم الترسبات في المكائن لذلك يطلق عليها احيانا بالمنتشرات Dispersants . ان قابلية الزيوت لإبقاء الترسبات الكاربونية منتشرة مهم ايضا في مكائن الكازولين عليه ، تكمن اهمية هذه المضافات في المحافظة على نظافة هذه المكائن من الترسبات المختلفة وتحولهما الى عوالق غروية ممتزجة مع الزيوت يتم التخلص منها عند تبديل الزيت . ويستخدم صنفان من المضافات لهذا الغرض التي تكون عادة ذات مفعولين بكونهما منظفات بوليمرية ومحسنات للزوجة وهذه عبارة عن كوبوليمرات ل داي اثيل امينو اثيل ميثا اكريلات و لوريل ميثا اكريلات ويزيد من كفاءة هذه المنظفات عادة وجود بعض مركبات الباريوم ومن اهم المنظفات التجارية المستخدمة لهذا الغرض هي الاصناف التالية :

أ. سلفونات البترول petroleum sulphonate والتي تركيبها العام

$KSO_3 - M - SO_3R$

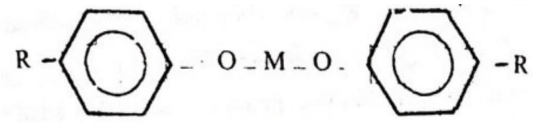
$RSO_3 - M - OH$ M= Ba , Ca

ب. املاح الباريوم لسلفونات البنزين في الشمع المعوض والتي لها التركيب العام :



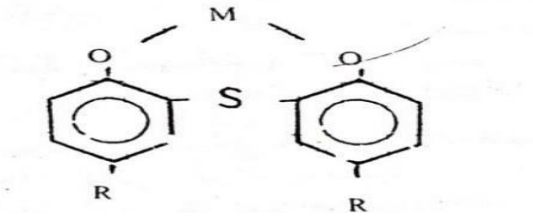
ج. مشتقات الكيلات الفينولات للكالسيوم والباريوم Calcium or barium alkyl phenate:

والتي لها التركيب العام :



د. مشتقات الباريوم او الكالسيوم لكبريتيد الفينول Barium or calcium phenol sulphide:

والتي تركيبها العام :



هـ. نواتج تفاعلات املاح الباريوم لخامس كبريتيد الفوسفور البوليمرية .

4. محسنات معامل اللزوجة Viscosity Index Improves:

تعتبر خاصية اللزوجة من الاعتبارات الاولية التي تؤخذ بنظر الاعتبار عند اختيار زيت لإستخدام ما . ولبعض انواع الزيوت ذات اللزوجة الواطئة خواص جيدة في تقليص الاحتكاك حيث يكون تداورها سهلا في الدرجات الحرارية الواطئة اما في الدرجات الحرارية العالية نسبياً فتقل لزوجتها ويقل تبعاً لذلك سمك الطبقة الزيتية المحيطة بالسطح المعدني مما قد يؤدي الى حدوث تلامس واحتكاك بين السطوح المعدنية معجلا بذلك من سرعة اندثارها عليه ، يكمن دور هذا الصنف من المضافات في المحافظة على لزوجة الزيت ثابتة تقريباً عند مدى حراري معين . من المتطلبات الأساسية لأي زيت ان تكون العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة مسطحة عندى المدى الحراري المطلوب .ويطلق عادة على تغير اللزوجة مع درجة الحرارة بمعامل اللزوجة Viscosity Indx والتي يمكن تعيينها اما من دراسة تغير اللزوجة مع درجة الحرارة او يتم تعيينها عمليا وذلك بمقارنتها مع انموذجين لهما نفس معامل لزوجة 0 و 100 ,وعليه تمثل قيم معامل اللزوجة تأثير تغير درجة الحرارة على اللزوجة حيث تشير القيم الواطئة لمعامل اللزوجة الى حدوث تغير كبير في اللزوجة مع درجة الحرارة ويتم قياس معامل اللزوجة عمليا حسب المواصفات القياسية ATSM D567 . ان عملية تحسين معامل اللزوجة بواسطة المضافات توسع مجال استخدام زيت معين ليعطي مدى لزوجة اوسع حيث ان مثل هذا التحسين لا يمكن التوصل اليه بمزج زيوت مختلفة اللزوجة لان المحرك يحتاج الى لزوجة واطئة عند بدء تشغيله والاحتفاظ باللزوجة عند حد معين بأرتفاع درجة الحرارة ضمن المدى المقرر تستخدم انواع مختلفة من محسنات معامل اللزوجة منها :

أ. بوليمرات الايزوبيوتلين .

ب. كويوليمرات الميثا اكريلات methacrylate copolymers : وتشمل كويوليمرات الميثا اكريلات أما على بولي لوريل ميثا اكريلات او كويرليمرات اللوريل والبيوتيل ميثا اكريلات ويتم السيطرة على الوزن الجرئي للبوليمر للبوليمرت المستخدمة لهذا الغرض لاستباب التوازن بين معامل اللزوجة وثبات القص shear stability حيث أن زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر المضاف يؤدي الى زيادة تحسن معامل اللزوجة غيران ازدياد الوزن الجزيئي بدرجة كبيرة يؤدي الى انحلاله عند تعرضه إلى جهد قص عالي High shear stress وهنالك صنف ثالث من محسنات اللزوجة يتكون من كربوليمرات الميثا اكريلات وبعض مركبات النتروجين واحد هذه الأصناف المهمة هي كوبوليمرات لوريل ميثا اكريلات وداي اثيل امينواثيل ميثا اكريلات.

5.خافضات نقطة الانسكاب Pour point depressant :

من المعروف أن بعض اصناف محسنات معامل اللزوجة تتميز بقدرتها ايضا على خفض نقطة الانسكاب كتأثير ثانوي لها عند استخدامها بتراكيز مناسبة وتكون التراكيب المناسبة والفعالة في خفض نقطة الانسكاب بحدود 0.2-0.02% نسبة الى نوع الزيت ونقطة الانسكاب المطلوبة حيث يمكن خفض نقطة الانسكاب إلى حوالي 30% بأختيار الخافضات المناسبة ومن اهم المضافات المستخدمة لهذا الغرض هي :

أ . نواتج تكثف الشمع والنفثالين Wax_Naphthalene condensation products .

ب. نوانج تكثف الشمع مع الفينول .

ج. بوليمرات الميثا اكريلات.

ويتم تحضير المشتقات أ . بخطوتين : خطوة كلورة الشمع ثم مفاعلة الشمع الكلوربي مع الفينول او النفثالين.

6. المضافات المضادة للرغوة Anti foamng agents :

تساعد الظروف التي تعمل عندها المحركات على تكوين الرغوة حيث ان السرعة العالية ووجود تيار هوائي ووجود المنظفات السلفونية ودرجة الحرارة المرتفعة نسبياوغيرها من العوامل. ان تكوين الرغوة في المحرك يقلل من كفاءة التدوير مثلا في مضخة الزيت حيث يخرج الزيت الي الخارج بشكل فقاعات رغوية عن طريق انبوب التنفس وعليه لابد من اضافة بعض المواد المانعة لتكوين الرغوة في الزيت فقد وجد ان اضافة تراكيز قليلة جدا من بوليمرات السليكون الى الزيت تمنع تكوين الرغوة ويعود سبب كفاءة بوليمرات السليكون الى تأثير هذه البوليمرات في تقليل قوة الشد السطحي بين الفقاعات الرغوية مانعة بذلك نمو الفقاعات الصغيرة في حجمها حتى اذا تكونت.