

بنزین

از زمان شناخت بنزین به عنوان مایع حرکت و سرعت در خودروها و زندگی صنعتی امروزی، تغییرات زیادی در ترکیب ساختاری و موتور خودروهای وابسته به آن ایجاد شده است. برخی از این تغییرات، جهت افزایش کارایی و راندمان خودروها بوده و برخی نیز جهت حفظ سلامت و جلوگیری از تهدیدهای آلاینده ها و فاجعه های مرئی و نامرئی حاصل از آنها.

نفت خام را تا حدود 400°C گرم می کنند تا بخاری داغ و مخلوطی سیال تولید کند که وارد برج تقطیر می شود. در این برج، بخارها بالا می روند و در نقاط مختلف در طول برج، متراکم و به مایع تبدیل می شوند. اجرایی که نقطه جوش کمتری دارند (یعنی آنها که فرارترند) بیشتر از اجزایی که نقطه جوش بیشتری دارند، به حالت گازی باقی می ماند. این تفاوت در گستره های نقطه جوش امکان می دهد که اجزای نفت از هم جدا شوند، به همان طریق که در یک تقطیر آب و الکل، بطور جزئی از هم جدا می شوند. بعضی از گازها، مایع نمی شوند و از بالای برج بیرون می روند. باقیمانده تبخیر نشده نفت نیز در ته برج جمع می شود. محصولات آن که از جدا سازی نفت بدست می آیند، به این ترتیب است بنزین دست اول که از تقطیر جزء به جزء نفت بدست می آید، عمدتاً شامل هیدروکربنهای خطی است که به سرعت می سوزد و به عنوان سوخت برای وسایل نقلیه موتوری مناسب نیست. آتشگیری سریع این ماده، سبب کوبش یا صدای تق تق در موتور می شود که توان موتور را کم می کند و به آن آسیب می رساند. این مایع فرار و اشتعالزا را نخستین بار در آلمان «بنزین» نامیدند که ظاهراً گرفته شده از نام ماده شیمیایی بنزن است. در انگلیسی نیز نام این سوخت "Petrol" مشتق شده از کلمه petroleum (نفت خام) و یا "Gasoline" (در ایالات متحده: Gas) است. بنزین ترکیبی از چندین ماده آلی به دست آمده از تقطیر جزء به جزء نفت خام همراه با مواد افزودنی است و در دمای 70 تا 175 درجه سانتی گراد تقطیر می شود. لذا عمده بنزینهای تولیدی شامل هیدروکربنهایی بین 4 تا 12 اتم کربن در هر مولکول هستند. چگالی بنزین $0,719$ گرم بر سانتی متر مکعب است و به همین دلیل همیشه بر روی آب شناور می ماند به همین علت آب ابزار خوبی برای خاموش کردن آتش بنزین نیست. به طور کلی بنزین معمولی عمدتاً مخلوطی است از پارافین ها، آلکان ها، آلکن ها، نفتن ها، سیکلو آلکان ها، آروماتیک ها و اولفین ها. نسبت های دقیق به عوامل زیر بستگی دارد:

- پالایشگاه نفت که سازنده بنزین است از این نظر که پالایشگاه ها یکسری واحدهای پردازش مشابه دارند.
- نفت خام مورد استفاده پالایشگاه در یک روز خاص.
- درجه بنزین و به طور خاص عدد اکتان آن.

امروزه بسیاری از کشورها در مورد ترکیبات آروماتیک بنزین به طور عام و بنزن به طور خاص و ترکیب اولفین، آلکن محدودیت‌هایی را اعمال می‌کنند. تقاضای اجزای تشکیل دهنده پارافین آلکان خالص با عدد اکتان بالا از قبیل آلکیلات در حال افزایش است و پالایشگاه‌ها مجبور به افزودن واحدهای پردازش جهت کاهش محتوای بنزن هستند. طبق استانداردهای جهانی، میزان بنزن موجود در هر لیتر بنزین نباید بیش از یک درصد باشد.

بنزین همچنین شامل مواد آلی دیگری نیز می‌باشد؛ از قبیل اترهای آلی (که با هدف به آن افزوده شده) به اضافه مقدار کمی ناخالصی، اختصاصاً ترکیبات گوگرد از قبیل دی سولفیدها و تیوفن‌ها و بعضی از ناخالصی‌ها برای مثال تیول‌ها و سولفید هیدروژن به علت ایجاد خوردگی در موتورها باید حذف شوند.

فراریت

فراریت بنزین از نفت دیزل جت یا کروزن نه تنها به خاطر اجزای تشکیل دهنده اصلی بلکه به دلیل افزایش‌دهنده‌ها که به آن افزوده می‌شود بیشتر است. فراریت مطلوب بستگی به دمای محیط دارد، در هوای گرم تر اجزایی از بنزین مورد استفاده قرار می‌گیرند که وزن مولکولی بالاتر و بنابراین فراریت کمتر دارند. در هوای سرد برای اینکه ماشین شروع به کار کند از اجزای با فراریت بسیار کم استفاده می‌شود. در هوای گرم فراریت اضافی باعث اشباع شدن بخار می‌شود که در این حالت احتراق رخ نمی‌دهد. در استرالیا محدوده فراریت هر ماه تغییر می‌کند و برای هر مرکز توزیع اصلی تفاوت دارد. اما اکثر کشورها به سادگی محدوده تابستانی زمستانی و حتی چیزی بین این دو را دارند در ایالات متحده برای کاهش نشر هیدروکربن‌های سوخته نشده مراکز شهری بزرگی تاسیس می‌شود. در شهرهای بزرگ از بین دیگر خواص بنزین، بنزین با فرمولاسیون جدید که کمتر تبخیر می‌شود مورد نیاز است.

استانداردهای فراریت در موارد اضطراری که کمبود بنزین وجود دارد کمتر رعایت می‌شوند (و در نتیجه عناصر آلاینده بنزین در جو زمین افزایش می‌یابد). اگر چه استانداردهای کاهش یافته فراریت باعث تخریب لایه اوزون و آلودگی هوا می‌شوند بنزین دارای فراریت بالاتر (که در مقایسه با بنزین با فراریت پایین افزایش‌دهنده‌های کمتری دارد) ذخیره بنزین

کشور را به طور محسوس افزایش می‌دهد چرا که پالایشگاه‌های نفت می‌توانند با سهولت بیشتر محصول خود را تولید کنند.

عدد اکتان

با شناخت عملکرد سوختی مانند بنزین در موتور خودروها و به دنبال آن اثر ترکیباتی به عنوان مواد افزودنی به آن ، تلاش سازندگان خودرو بالا و بالاتر بردن قدرت موتورها بدون رسیدن صدمه به اجزائی مانند سیلندرها و پیستونهاست. اما چگونه می‌توان توان موتورها را بدون آسیب و مشکلی بالا برد ؟ این عمل در صورتی امکان پذیر است که بنزین و هوای مخلوط متراکم شده داخل موتور در حد امکان دیرتر مشتعل شود و نسبت به پدیده احتراق مخرب مقاوم تر باشد. معیاری که مشخص می‌کند سوخت تا چه میزان توانایی متراکم شدن قبل از احتراق خودبخودی مخرب (بدون جرقه) را داراست ، عدد اکتان نامیده می‌شود. یک سوخت خوب باید فقط پس از جرقه شمع مشتعل گردد و شعله احتراق آن بصورت آرام‌سوز سرتاسر اتاقک احتراق را طی نماید تا انرژی مفیدی بر تاج پیستون وارد آید. شعله احتراق بصورت یک موج از شمع شروع می‌شود، سپس بصورت یکنواخت تمامی اتاقک احتراق را دربر می‌گیرد. اگر بخواهیم گسترش شعله احتراق را مجسم کنیم باید آن را به موجی که در اثر برخورد یک قطره آب به سطح یک حوض به وجود می‌آید تشبیه کنیم؛ پس از برخورد قطره آب به سطح آب راکد حوض یک موج کوچک دایره شکل تولید می‌شود که هر لحظه بزرگتر می‌شود تا به تمامی پیرامون حوض برسد. گسترش شعله احتراق به این شکل سبب برخورد موج انفجاری یک دست ، قوی و یکنواخت بر تاج پیستون می‌گردد. حال چنانچه قطرات متعددی بر مناطق مختلف سطح آب حوض برخورد نماید امواج دایره‌ای شکل متعددی در مراحل گوناگون تولید می‌شود که پس از گسترش و رشد به یکدیگر برخورد می‌کنند و بر هم اثر متقابل می‌گذارند و گاه همدیگر را خنثی می‌کنند. امواج احتراق مخرب درست به مانند امواج سطح چنین حوضی می‌شوند . در مراحل مختلف تولید شده و آثار متقابل بر هم اعمال می‌کنند و یکدیگر را خنثی می‌کنند. در این حالت فشار داخلی اتاقک احتراق همراه با ارتعاشات زیان بار بالا می‌رود و دمای زیاد ، انرژی مکانیکی موتور را تلف می‌کند. در صورتی که سوخت از اکتان صحیحی (مطابق با نظر سازنده و نسبت تراکم موتور) برخوردار نباشد زودتر از زمان مقرر محترق گشته و قبل از رسیدن پیستون به نقطه مرگ بالا و همچنین قبل از جرقه شمع مشتعل می‌شود که عواقب این امر پر واضح است.

تاریخچه عدد اکتان :

نام "اکتان" برگرفته از این موضوع است که وقتی نفت خام در پالایشگاه مولکول شکنی می شود ، زنجیره هایی از هیدروکربن با طول های مختلف بدست می آید . سپس این زنجیره ها را می توان از هم جدا کرده و مخلوط کرد تا سوخت های مختلف ساخت. به عنوان مثال شما ممکن است تا به حال نام های متان، پروپان و بوتان را شنیده باشید. این سه از هیدروکربن ها هستند. مولکول متان یک اتم کربن دارد (CH_4) . مولکول پروپان سه اتم کربن دارد که به طور زنجیروار به هم متصل هستند (C_3H_8) . مولکول بوتان چهار اتم کربن دارد که به طور زنجیروار به هم متصل هستند (C_4H_{10}) . پنتان پنج، هگزان شش، هپتان هفت و اکتان ۸ اتم کربن دارد که به طور زنجیروار به هم متصل هستند . هپتان نمی تواند تراکم زیادی را تحمل کند و از این نظر بسیار ضعیف است. اگر مقدار کمی آن را متراکم کنید، خود به خود محترق می شود. ولی اکتان ظرفیت تراکم بسیار بالایی دارد. اگر اکتان را تحت تراکم زیاد قرار دهید می بینید که اتفاقی نمی افتد . بنزین با اکتان ۸۷ بنزینی است که ۸۷ در صد آن را اکتان و ۱۳ در صد بقیه آن را هپتان (یا ترکیب دیگری از سوخت ها که عملکرد یکسانی با ترکیب ۸۷/۱۳ اکتان/هپتان دارند) تشکیل می دهد. این نوع بنزین در سطح تراکم مشخصی خود به خود محترق می شود و می توان از آن فقط در موتورهای استفاده کرد که نسبت تراکم آنها از این سطح فراتر نرود.

عوامل موثر بر عدد اکتان :

۱. ارتفاع از سطح دریا:

هرچه ارتفاع از سطح دریا بالاتر باشد سوخت دیرتر دچار خودسوزی می شود که مانند این است که عدد اکتان بنزین بالاتر باشد. اگر با خودروی خود به مناطق کم ارتفاع همچون شمال کشور سفر کرده باشید حتما با افزایش شدید صدای موتور روبرو شده اید که دلیل آن نیز تاثیر ارتفاع بر اکتان سوخت می باشد. برای رفع این مشکل با تنظیم دلقوی خودرو ، تنظیم موتور با دستگاه و فیلرگیری می توان خودسوزی سوخت را در این خودروها مرتفع و صدا را برطرف کرد.

۲. میزان رطوبت و دمای هوا :

هرچه قدر که به میزان رطوبت هوا اضافه شود شاهد بالا رفتن عدد اکتان هستیم و همچنین هرچه قدر که دمای هوا کاهش پیدا کند دوباره شاهد افزایش این عدد اکتان خواهیم بود.

۳. سایر عوامل:

نسبت تراکم موتور ، آوانس و ریتارد دلکو ، میزان کارکرد موتور ، دمای موتور ، نسبت بنزین و هوا که البته خودرو های مجهز به ECU چون می توانند نسبت هوا و سوخت رو اندازه گیری کنند و سوخت متناسب با دور موتور ، دمای هوا، غلظت اکسیژن و ... را وارد موتور کنند کمتر دچار مورد سوم می شوند.

درجه اکتان بنزین

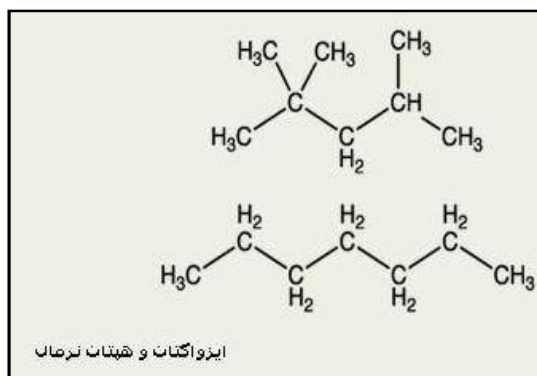
- هیدروکربن شاخه دار ایزو اکتان (۲،۲،۴- تری متیل پنتان) در بنزین - به عنوان مرجع استاندارد جهت سنجش تمایل آن به مقاومت در برابر خود اشتعالی ، عدد اکتان ۱۰۰ و به هیدروکربن نرمال (خطی) هپتان کمترین مقاومت یعنی عدد صفر داده شده است. پس عدد اکتان بنزین درصدی از ایزواکتان در نرمال هپتان است که بیانگر خاصیت ضد کوبشی برابر با بنزین مورد آزمایش در شرایط آزمون استاندارد است.
- برای تعیین درجه اکتان نوعی بنزین ، آن را در یک موتور استاندارد بکار می گیرند و خواص کوبشی آن را ثبت می کنند. در این عمل ، رفتار مخلوط هایی از n- هپتان و ایزواکتان را با رفتار بنزین مورد نظر مقایسه می کنند. درصد ایزواکتان مخلوطی را که خواص کوبش یکسانی با رفتار بنزین مورد آزمایش دارد ، درجه اکتان آن بنزین می نامند.
- درجه اکتان بنزین دست اول با تبدیل کاتالیزوری و اکتان افزاینده ها ، زیاد می شود. فرآیند تبدیل کاتالیزوری برای تولید هیدروکربن های شاخه دار و آروماتیک بکار می رود. هیدروکربن های خطی با عدد اکتان کم را می توان تحت تاثیر کاتالیزورهای خاص ، مانند پلاتین بسیار ریز شده ، به ایزومرهای زنجیری شاخه دار ، که عدد اکتان بالاتری دارند، تبدیل کرد. تبدیل کاتالیزوری برای تولید هیدروکربن های آروماتیک مثل بنزین و تولوئن نیز بکار رود. در این عمل ، از کاتالیزورهای متفاوت و مخلوط های نفت استفاده می شود. مثلاً هرگاه بخاری های نفت ، نفت سفید و اجزای نفتی

سبک را از روی کاتالیزور مس در دمای 650°C عبور دهیم، درصد زیادی از مواد اصلی، به مخلوطی از هیدروکربنهای آروماتیک تبدیل می‌شود. از این مخلوط از تقطیر جزء به جزء، بنزین، تولوئن جدا می‌شود.

- عدد اکتان مخلوط معینی از بنزین را می‌توان با افزایش عوامل ضد کوبش یا اکتان افزاینده‌ها بالا برد. پیش از سال ۱۹۷۵، متداول‌ترین عامل ضد کوبش، تترا اتیل سرب، $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ بود. افزایش ۳ گرم تترا اتیل سرب در هر گالن، عدد اکتان را ۱۰ تا ۱۵ درجه بالا می‌برد و پیش از آنکه سازمان حفاظت محیط زیست (EPA) کاهش محتوای سرب بنزین را ضروری بداند، هم بنزین معمولی و هم بنزین سوپر در هر گالن بطور متوسط ۳ گرم تترا اتیل سرب یا تترا امتیل سرب داشت.

عدد اکتان چگونه تغییر می‌کند؟

عدد اکتان بنزین با تغییر شکل مولکولهای کربن آن تغییر می‌کند، هر چه زنجیره مولکولی بنزین خطی تر باشد، عدد اکتان کمتری داشته و با پیچیده تر شدن آن، عدد اکتان بنزین نیز بالا می‌رود؛ اگر بخواهیم هیدروکربن های موجود در بنزین را بر پایه عدد اکتان آن دسته بندی کنیم، آلکانها (هیدروکربنهای خطی) دارای پایین ترین عدد اکتان و هیدروکربن های ایزومری (شاخه دارها) و حلقوی ها پس از آن قرار می‌گیرند؛ و در آخر این تقسیم بندی نیز آروماتیکها مانند بنزن با بالاترین عدد اکتان قرار دارند. بنابراین، عدد اکتان در آروماتیکها (که به نظر می‌رسد دارای پیچیده ترین شکل مولکولهای کربن هستند) به بالاترین میزان خود رسیده و در آلکانها یا هیدروکربنهای خطی این عدد حتی از صفر نیز پایین تر است.



روشهای اندازه گیری عدد اکتان :

۱. RON (Research Octane Number) - روش تحقیقی

معمولاً در همه کشورها مقدار عددی RON به عنوان عدد اکتان بنزین به کار می رود. این مقدار ، از سوختن سوخت در موتور آزمایشگاهی با ضریب تراکم (CR) متغیر و تحت شرایط کنترل شده تعیین می شود و نتایج به دست آمده با نتایج مخلوط ایزواکتان و نرمال هپتان مقایسه می شود .

۲. MON (Motor Octane Number) - روش موتوری

اندازه گیری اکتان در این روش برای دانستن رفتار سوخت ، تحت بار و فشار سخت تر آزمایش است. یعنی اکتان سوخت مخلوط از قبل گرم شده ، با سرعت موتور بالاتر و با سیستمهای احتراقی متغیر که بستگی به ساختار سوخت دارد ، اندازه گیری می شود. MON سوختهای جدید حدود ۸ تا ۱۰ واحد پایین تر از RON خواهد بود . به هر حال ارتباط مستقیمی بین دو عدد MON و RON وجود ندارد.

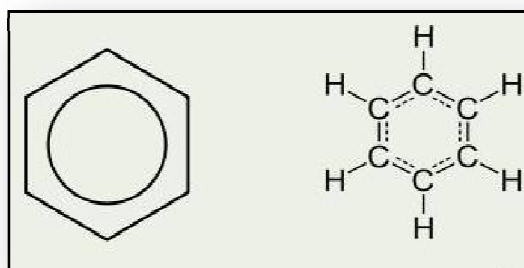
۳. AKI (Anti-Knock Index) - شاخص ضد کوبش

در بسیاری از کشورها از جمله ایران عدد اکتان بر اساس عدد بدست آمده RON است و در پمپ بنزینهای کشورهایمانند استرالیا و اروپا عدد اکتان مشخص شده در بالای پمپها بر اساس عدد RON محاسبه می شود. اما در کشورهای کانادا و ایالات متحده و دیگر کشورهایی مانند برزیل ، عدد منعکس شده میانگین RON و MON یعنی $(R+M)/2$ است که گاهی به آن (Pump Octane Numbr) PON نیز گفته می شود. مسلماً برای یک نوع بنزین مشخص به دلیل شرایط سخت تر آزمایش در روش MON نسبت به روش RON ، عدد به دست آمده از آزمایش به روش RON عدد بیشتری خواهد بود . فاصله میان ۲ عدد بدست آمده از این ۲ روش آزمایش را ، sensitivity یا حساسیت سوخت مینامند که بسیار مهم است چرا که ممکن است بنزینی بدلیل نوع افزودنی ها و مواد بکار رفته جهت بالا بردن اکتان در شرایط آزمایش RON عدد بالایی از اکتان را ارائه دهد اما در شرایط سخت تر ، توانایی مقابله بار کمتری نسبت به تراکم پذیری داشته و عدد حاصل از آزمایش MON بسیار پایین باشد ، لذا بین چند بنزین مختلف که از آزمایش RON عدد مشابهی بدست آورده اند ، بنزینی مرغوبتر است که فاصله اعداد

بدست آمده از ۲ آزمایش RON و MON برای آن نوع بنزین کمتر از بقیه باشد (حداکثر ۱۰ عدد اختلاف، قابل قبول است) . با توجه به موارد فوق مبنا قرار دادن عدد بدست آمده از آزمایش RON بعنوان عدد اکتان ، چندان صحیح به نظر نمی رسد و حتی راه را برای تقلب شرکتهای نفتی و استفاده از افزودنیهای ارزانتر باز می گذارد. بدست آوردن عدد جدیدی به نام PON یا Pump Octane Number این مشکل را تا حد زیادی حل کرده و راه تقلب در این زمینه را می بندد. حال با شناخت عدد اکتان، مهمترین مواد افزودنی در بنزین که با هدف افزایش این عدد مورد استفاده قرار گرفته و می شود مرور می کنیم.

بنزن

بنزن بعنوان یک ماده آلی آروماتیک بطور طبیعی در نفت خام و بالطبع در بنزین وجود دارد. ولی از آنجایی که این ترکیب باعث افزایش عدد اکتان و بهسوزی بنزین و کاهش ضربه خوری موتور خودروها می شود بسیاری از کشورها (هم اکنون) تمایل به استفاده از این ماده افزودنی را در بنزین دارند.



تا قبل از سال ۱۹۵۰ این ترکیب در بنزین مصرف می شد تا وقتی که تترا اتیل سرب بعنوان یک افزودنی ضد ضربه خوری موتور، بطور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفت. بنزن ترکیبی بسیار خطرناک بوده که به سرعت تبخیر می شود و خوشبو است. این ماده در سالهای اخیر به مقدار زیادی در بنزین تولید داخل وجود داشت. این هیدروکربن آروماتیک در صنایع پلاستیک، رزین و نایلون سازی نیز به کار می رود. عامل اصلی به وجود آمدن آلایند بنزن ، بخارات ناشی از مصرف بنزین است که متأسفانه کنترلی بر این بخارها که ناشی از فعالیت پمپ های بنزین و خودروها است وجود نداشت. لازم به ذکر است که در اثر احتراق ناقص بنزین در محفظه احتراق موتور خودروها، چند نوع ترکیب آروماتیک چند حلقه ای از جمله بنزن تولید می شود . برابر با استاندارد EN ۲۲۸ و ASTM D ۱۳۱۹ حداکثر میزان مجاز بنزن در بنزین ۱ درصد حجمی است. برای سال ۲۰۱۱ میلادی ایالات متحده میزان مجاز بنزن در بنزین را به ۰/۶۲

درصد کاهش داد. حد استاندارد اروپا برای آلاینده بنزن موجود در هوا ۵ میلی گرم در متر مکعب و در ژاپن ۳ میلی گرم بر متر مکعب است در حالی که در سال ۱۳۸۸ در پنج منطقه آلوده تهران بالاترین میزان بنزن موجود در هوا ۱۵۰ میلی گرم بر متر مکعب و کمترین میزان ۵۰ میلی گرم در متر مکعب بود. یعنی حدود ۱۲ برابر حد مجاز.

اثرات بنزن

بنزن به عنوان ترکیبی سرطانزا شناخته شده است. تمام روش کارهای آزمایشگاهی با بنزن را باید در زیر هود انجام داد و از دستکش‌های آزمایشگاهی استفاده کرد. از بنزن در گذشته به عنوان یک حلال متداول در آزمایشگاه‌ها استفاده می‌شد ولی بعد از اینکه دانشمندان پی به هویت سرطانزایی آن بردند، استفاده از آن به عنوان یک حلال بسیار محدود شد و سعی گردید از حلال‌های مشابه مانند استون و ... استفاده شود. تماس طولانی مدت با بنزن، تأثیرات مخربی را بر روی بافت‌های سازنده سلول‌های خون خصوصاً سلول‌های مغز استخوان می‌گذارد. عوارض تماس مزمن با بنزن، کاهش خون سازی بدن، ناتوانی در سیستم ایمنی بدن و همچنین سرطان خون، اختلال در سیستم تنفسی، تأخیر در استخوان بندی جنین انسان، صدمه به سیستم تولید مثل انسان، ناباروری، تولید تومورهای غدد لنفاوی و صدمه به کبد است. چندین مؤسسه از جمله انجمن تحقیقات سرطان دنیا، انجمن حفاظت محیط زیست آمریکا، اداره خدمات بهداشت آمریکا، بنزن را عامل سرطان خون (لوسمی) و دارای درجه سرطان زایی ۱ معرفی کرده‌اند. دوره پنهانی سرطان خون به طور معمول ۵ تا ۱۵ سال بعد از اولین تماس روی می‌دهد.

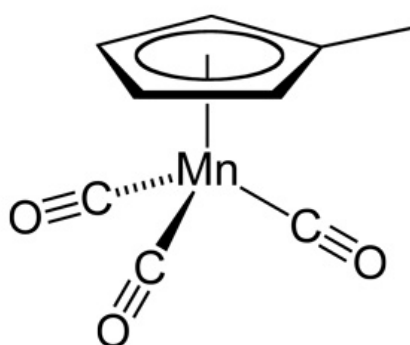
سرب

بعد از تشخیص خطرناک بودن بنزن به تدریج ماده افزودنی دیگر با ترکیب سرب دار وارد بازار مصرف شد. اضافه کردن آن یعنی تترا اتیل سرب $Pb(CH_2CH_3)_4$ به بنزین به دو علت انجام می‌گیرد. ۱- این ماده بعنوان ضد کوبش (تق تق کردن) موتور عمل می‌کند. ۲- از احتراق این ترکیبات، سرب روی دیواره محفظه احتراق می‌نشیند و به عنوان روانکار از سایش سوپاپ جلوگیری می‌کند. ولی از طرف دیگر وجود سرب در بنزین: ۱. برای سلامتی انسان خصوصاً اطفال و زنان باردار مضر است (باعث بروز عقب‌ماندگی ذهنی در اطفال می‌شود) ۲. امکان استفاده از کاتالیزورهای

ضد آلودگی مانند کانورتور (دستگاه تبدیل کننده گازهای مضر به گازهای بدون خطر که در انتهای اگزوز نصب می‌شود) را غیر ممکن می‌سازد. علی‌رغم بالا بودن عدد اکتان بنزین سرب دار (در ایران حدود ۹۳ بوده است) به دلایل فوق بتدریج استفاده از سرب در دنیا و از جمله ایران کاهش یافته و مواد افزودنی دیگری را برای بالا نگهداشتن عدد اکتان استفاده کردند.

MMT

متیل سیکلو پنتا دی انیل منگنز تری کربنیل (MMT) یک افزودنی فلزی بر پایه منگنز است که برای بالا بردن عدد اکتان به بنزین اضافه می‌گردد. «MMT» مقرون به صرفه ترین جایگزین تترا اتیل سرب است. زیرا افزودن تنها چند قطره از آن (معادل ۱۸ میلی گرم منگنز) می‌تواند عدد اکتان یک لیتر بنزین را دو تا سه شماره بالا ببرد. برای دستیابی به این مهم نیاز به افزودن حجم نسبتاً زیادی (۸ تا ۱۰ درصد) از مواد آمیختنی مانند MTBE، می‌باشد.



یکی از روش‌های بالا بردن عدد اکتان بنزین استفاده از افزودنی‌های فلزی است که نمونه آشنای آن تترا اتیل سرب است که به علت اثرات زیان‌آوری که برای محیط زیست داشت امروزه استفاده از آن در بسیاری از کشورها از جمله کشور ایران ممنوع گردیده است. امروزه پالایشگاه‌ها به دنبال افزودنی‌های جایگزین مناسب برای بالا بردن عدد اکتان بنزین هستند. افزودنی‌های جایگزینی که تاکنون معرفی شده‌اند همگی از تترا اتیل سرب گران قیمت‌تر بوده‌اند و هر یک مشکلات خاص خودشان را داشته‌اند. مثلاً MTBE به سهولت از بنزین جدا شده و آبهای سطحی را آلوده می‌کند. ضمن اینکه حجم مصرف آن نیز بالا (بین ۱۰ تا ۱۵ درصد) است. یا اتانول دارای فراریت بالایی بوده و گران قیمت است، فروسین موجب ایجاد رسوب اکسید آهن در شمعک موتور می‌شود. حتی «MMT» نیز در مسافت‌های زیاد (بیش از ۳۰ هزار کیلومتر) رسوب قرمز رنگ اکسید منگنز را بر روی مبدل کاتالیستی اگزوز، دیواره محفظه احتراق، سرشمع‌ها و سنسور اکسیژن تشکیل و آلودگی را افزایش می‌دهد.

خواص شیمیایی

«MMT» یک افزودنی چند کاره برای سوخت است که از سال ۱۹۵۰ برای بالا بردن عدد اکتان و بهبود احتراق در سوخت هایی همچون بنزین، گازوئیل، نفت کوره و سوخت توربین استفاده می شده است. «MMT» حاوی تقریباً ۴/۲۴ درصد منگنز بوده و در غلظتهای بین ۵ تا ۲۰ ppm معادل منگنز در بنزین بدون سرب مصرف می شود. منگیزی که از اگزوز خودرو بیرون می آید مخلوطی است از سولفات، فسفات و مقدار کمی اکسید منگنز. «MMT» حلالیت کمی در آب دارد بطوریکه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد تنها ۰/۰۲۹ گرم از این ماده در یک لیتر آب حل می شود. «MMT» بر خلاف MTBE که به سهولت از بنزین جدا شده و آبهای سطحی را آلوده می کند، تمایل کمی نسبت به آب دارد. «MMT» نسبت به نور بسیار حساس بوده و با نیمه عمر بسیار کوتاه ۲ دقیقه، در اثر مواجهه با نور تجزیه شده و به اکسید منگنز و کربنات منگنز تبدیل می گردد. در اثر استفاده از MMT در بنزین، انتشار مواد سمی و زیان آوری همچون بنزن، فرمالدهید، استالدهید، NOx ها و گازهای گلخانه ای کمتر از اگزوز اتومبیل کاهش می یابد.

مزیت برای پالایشگاه

افزودن تنها چند قطره MMT موجب بالا بردن عدد اکتان بنزین به میزان دو تا سه شماره می گردد. برای دستیابی به این مهم نیاز به افزودن حجم نسبتاً زیادی (۸ تا ۱۰ درصد) از مواد آمیختنی مانند MTBE، اتانول یا ترکیبات آروماتیک یا استفاده از فرایندهای سخت می باشد. استفاده از MMT موجب صرفه جویی در مصرف انرژی در پالایشگاه ها می گردد و بازده تولید بنزین از یک بشکه نفت خام را افزایش می دهد.

MTBE

متیل ترت- بوتیل اتر (MTBE) یک ماده آلی اکسیژن دار به فرمول $(\text{COCH}_3)_3 \text{CH}_3$ است. مایعی است فرار، اشتعال پذیر، بی رنگ و قابل حل در آب و بطور خفیفی نیز بوی نعنا می دهد. MTBE برای افزایش عدد اکتان امروزه در ایران و برخی کشورهای دیگر به بنزین بدون سرب افزوده می شود. متانول که خود از اجزای اصلی بوجود آورنده MTBE است اغلب از گاز طبیعی و دیگر محصولات نفتی بدست می آید. پس از کنار گذاشتن تترا اتیل سرب در کشور از روش اکسیژن دار کردن بنزین از طریق افزودن MTBE استفاده می شود. در ابتدای انتخاب و استفاده از این ماده در سوخت، مزایای زیست محیطی آن مورد توجه بود ولی

اکنون پس از گذشت چند سال از مصرف آن در دنیا مشخص شده است که MTBE دارای امکان تأثیرات سوء روی انسان بوده و دارای پتانسیل آلودگی محیط زیست است. MTBE مقاومت زیادی به تخریب زیستی دارد و دارای نیمه عمر و حلالیت بالایی در آب بوده و بسیار متحرک است به همین دلیل تحت شرایط طبیعی این ماده می تواند تا فواصل طولانی همراه با آب منتقل شود و همچنین با تجمع در آبهای زیر زمینی و در نهایت استفاده در شرب و کشاورزی می تواند با تهدید سلامتی انسان و طبیعت باعث معضلات زیست محیطی شود. با توجه به مصرف گسترده MTBE در ایران و هزینه بسیار بالای تصفیه و خارج کردن MTBE از سیستم آب رسانی، قبل از آنکه این ماده به معضل زیست محیطی در کشور تبدیل شود باید راهکارهای مناسبی برای آن اندیشید. سازمان US-EPA در سال ۱۹۹۷ اعلام کرده است که وجود ۴۰-۲۰ قسمت در بیلیون (ppb) از این ماده در آب شرب منجر به اثرات منفی در سلامت اشخاص خواهد شد.

خواص MTBE

توجه به این ماده در دهه ۷۰ میلادی آغاز و مصرف آن در دهه ۸۰ و ۹۰ میلادی در جهان افزایش یافت. در ابتدای انتخاب و استفاده از این ماده در سوخت مزایای زیست محیطی آن مورد توجه بوده که مهمترین آنها افزایش عدد اکتان بنزین، کاهش نشر گازهای آلاینده منتشر از اگزوز خودرو مانند منواکسید کربن و ازن، حذف سرب از بنزین به همراه تأثیر بهبود نسبی کیفیت هوا، تولید آسان و سهولت اختلاط با بنزین است ولی اکنون پس از گذشت چند سال از مصرف آن در دنیا مشخص شده است که MTBE دارای امکان تأثیرات سوء روی بدن انسان و مضرات زیست محیطی بوده و آلودگی آبهای زیر زمینی از مهمترین جنبه های آن است.

فرمول شیمیایی	C5H12O
جرم مولکولی	۱۵/۸۸ گرم بر مول
جرم حجمی (دانسیته)	۰,۷۴۰۴ گرم بر مترمکعب
نقطه ذوب	-۱۰۹ درجه سلسیوس
نقطه جوش	۲/۵۵ درجه سلسیوس
میزان حلالیت در آب	۲۶ گرم بر لیتر

در آمریکا از سال ۱۹۹۷ تا ۲۰۰۱ میلادی دو سیستم تأمین کننده نیاز آب شرب شهری بخاطر آلودگی MTBE برای این منظور غیر قابل استفاده شدند. در سانتامونیکای آمریکا حداقل ۵۰ درصد از کل آب شهری که از منابع زیرزمینی تأمین می شد برای شرب غیر قابل استفاده گردید به طوریکه ۵/۳ میلیون دلار برای جایگزینی و تأمین آب شرب منطقه هزینه شد. وجود MTBE در کالیفرنیا در نمونه های شهری عموماً با مقادیر کمتر از ۲ mg/l گزارش شده است. در شرایط خاص در جاهایی که قایقهای موتوری استفاده می شد غلظت این ماده در آن آبها به ۱۲ ppm هم می رسید. در تحقیقی که در سال ۱۹۹۶ توسط USGS در ۱۶ شهر آمریکا انجام شد، مقدار MTBE موجود در آبهای سطحی بین ۱۰۰-۲ µg/L گزارش شد که غلظتهای بیشتر بین ماه های اکتبر تا مارس واقع شده است. در آمریکا به خاطر تأثیرات این ماده در انسان و محیط زیست به ویژه آلودگی منابع آب اعتراضات فراوانی نسبت به ادامه مصرف آن وجود دارد و در بعضی مناطق استفاده از MTBE ممنوع شده است. انسان از سه طریق خوردن یا آشامیدن، استنشاق و تماس پوستی می تواند در معرض MTBE قرار گیرد و سلامتی او تهدید شود که از این بین بلع مهمترین راه ورود این ماده به بدن انسان است و عمدتاً از طریق آشامیدن آب آلوده انجام می شود، ضمن آنکه استحمام با آب گرم آلوده نیز فراریت آن را افزایش داده و باعث استنشاق این ماده می شود. تأثیرات این ماده روی بدن به دو قسمت سرطانی و غیر سرطانی تقسیم می شود. به دلیل زمان نسبتاً کوتاه از آغاز مصرف گسترده این ماده تحقیقات و مطالعات کافی برای بررسی تأثیرات سرطان زائی در انسان انجام نشده ولی این موضوع هنگامیکه حیوانات آزمایشگاهی به صور مختلف در معرض مقادیر بالای MTBE قرار گرفتند اثبات شده است. در یک آزمایش در اثر بلعیدن MTBE در موشهای صحرایی ماده به مقدار ۱۰۰۰ mg به ازاء هر کیلوگرم وزن بدن در روز طی یک دوره ۱۰۴ روزه این موشها به سرطان خون مبتلا شدند و همین تیمار در موشهای صحرایی نر در دوره فوق باعث بروز تومورهای بیضوی در آنها گردید. طی تحقیاتی در یک دوره ۱۸ ماهه، استنشاق این ماده توسط موشهای صحرایی نر و ماده صورت گرفت و خاصیت سرطان زایی MTBE در این حیوانات آزمایشگاهی مشاهده شد. بر همین اساس USEPA این ماده را در گروه دارای امکان سرطان زائی قرار داده است. در مورد تأثیرات غیر سرطانی MTBE، از مهمترین و شایعترین عوارض تنفس آن در انسان سردرد، سرگیجه، تهوع، آلرژی و مشکلات تنفسی است.

مبدل های کاتالیستی (کنیستر)

وجود کاتالیست (کنورتور) بعنوان یک ابزار تصفیه کننده در خودرو تا ۹۰٪ گازهای سمی (منوکسید کربن ، اکسیدهای نیتروژن دار) را بی اثر می کند به گونه ای که هیدروکربن های نسوخته که از موتور خارج می شوند را به آب و دی اکسید کربن تبدیل می نماید . علاوه بر این ، اکسید ازت را به گاز ازت تبدیل می کند بنابراین کاتالیست در کاهش آلودگی هوا بسیار مؤثر است . طول عمر مفید کاتالیست ۵۰,۰۰۰ تا ۶۰,۰۰۰ کیلومتر است . مبدل های کاتالیستی معمولاً روی خودروهای جدید نصب می شوند (هم اکنون در ایران نیز بر روی بعضی از خودروهای تولیدی نصب می شوند) تا میزان آلاینده های آنها را کاهش دهد . پس از ۸۰,۰۰۰ کیلومتر ، پر شده و عملاً کارایی خود را از دست می دهد . البته این امر در شرایط دمای بالای هوا و ترافیک ، زودتر به حالت اشباع می رسد. متوسط عمر کاتالیست چیزی حدود ۴ سال است و پس از مدت زمان یاد شده باید این قطعه مصرفی تعویض شود. کنیستر فناوری جدیدی است که باعث جمع آوری بخارات بنزین می شود و علاوه بر آن از انتشار گازهای گلخانه ای نیز به محیط زیست جلوگیری می کند . افزایش رانندمان احتراق ، ارتقای ضریب ایمنی در مسیر سوخت رسانی خودروها ، کاهش ۱۰ درصدی مصرف بنزین در خودروها و قابلیت مصرف اتانول در سیستم سوخت رسانی از مزیت های استفاده از تکنولوژی کنیستر است . پس از اتمام دوره مصرف باید قطعه کنیستر تعویض شود . البته نصب کنیستر یکی از راه هایی است که مانع از انتشار ذرات بنزین در محیط می شود و در کنار آن چند لایه کردن باک بنزین و نصب لوله های استاندارد هم برای کاهش اثرات مخرب آلاینده ها در محیط زیست مفید خواهد بود. در ایران ، بود یا نبود کنیستر و کاتالیست ها در معاینه فنی خودروها سنجیده نمی شود و اگر در آن زمان هم مورد بررسی قرار بگیرد ، نمی توان این قطعات را روی آن نصب کرد . شرکت های خودروسازی در ایران از سال ۱۳۸۲ نصب کاتالیست را در خودروهای داخلی آغاز کردند و قبل از این تاریخ خودرو ها فاقد استاندارد بوده اند و به همین دلیل آلاینده های این خودروها بیش از ۳۰ برابر سایر خودروها است و براین اساس منع تردد خودرو های مدل ۱۳۸۲ به پایین در سازمان حفاظت از محیط زیست ارائه شده است. احتمال می رود در تعدادی از خودروهای تولیدی سه ماهه آخر سال ۱۳۸۶ نیز قطعه کاتالیست نصب نشده باشد . به موجب طرح جامع کاهش آلودگی هوا «آزمون صحت کاتالیست کنورتور و کربن کنیستر در معاینات فنی خودروها به منظور صدور برگه و برچسب معاینه فنی از ابتدای سال ۹۱ اجباری

است».

بنزین سوپر

بنزینی است که به دلیل وجود مواد افزودنی (مورد اشاره) دارای عدد اکتان بالا است. (عدد اکتان بنزین معمولی: ۸۷،

عدد اکتان بنزین سوپر : ۹۷)

بنزین الکلی (سوخت زیستی)

همانگونه که قبلاً ذکر شد MTBE جایگزین سرب در بنزین شد چون می تواند عدد اکتان بنزین را مانند سرب بالا نگاه دارد. علاوه بر آن، این ماده اکسیژن ساز مانع از تولید منوکسید کربن در عمل احتراق شده و در نتیجه به جای آن دی اکسید کربن از اگزوز خودروها خارج می شود. اما بدلیل ریسک بالای نفوذ آن در خاک و سپس آبهای سطحی یا زیرزمینی که ممکن است در نهایت مورد مصرف کشاورزی یا شرب قرار گیرند و باعث آلودگی غیر قابل بازگشتی در محیط زیست گردند، الکلهای متان و اتان (البته عمدتاً اتان) جایگزین آن در بنزین شده اند. در حال حاضر در کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه این نوع سوختها بسرعت در حال توسعه و جایگزین شدن با سوختهای قبلی هستند و هنوز گزارش خاصی از مشکلات زیست محیطی حاصل از آنها عنوان نشده است. لذا به این سوخت، سوخت پاک یا بنزین سبز نیز گفته می شود. متانول به جهت یکسری معایب کمتر از اتانول مورد توجه و استفاده در سوختهای بنزینی است و عمده ترین عیب در این است که متانول بصورت طبیعی رطوبت هوا را مستقیماً از اتمسفر جذب می کند. آب جذب شده متانول را در باک رقیق کرده و امکان جدایی فاز بین ترکیب متانول و بنزین را ایجاد می کند.

ترکیبات سوختی اتانولی

امکان استفاده از اتانولهای آب دار یا بی آب برای موتورهای وجود دارد که در هر دو حالت جهت عمل احتراق، تغییرات و تنظیمات لازم بر روی موتور خودرو ضروری است. اتانول بی آب می تواند برای استفاده در موتورهای بنزینی با درصدهای مختلف بکار رود. ترکیبات سوختی اتانولی که با اعداد مختلف نماد "E" نشان داده می شوند بیانگر درصد حجمی اتانول در بنزین است. بعنوان مثال، E۱۰ که نشان دهنده ۱۰٪ اتانول بی آب و ۹۰٪ بنزین می باشد.

سوخت مخلوط E_{۱۰} و درصد کمتر از آن ، حداقل در بیش از ۲۰ کشور جهان مورد استفاده قرار می گیرد. سوختهای ترکیبی E_{۲۰} تا E_{۲۵} از سال ۱۹۷۰ در برزیل بکار می رود . E_{۸۵} بطور عادی در ایالات متحده و اروپا برای خودروهایی با سوختهای قابل تغییر (flexible-fuel vehicles) استفاده می شود . اتانل آبی یا E_{۱۰۰} در خودروهای مصرف کننده اتانول خالص برزیلی و خودروهای مصرف کننده سوختهای سبک قابل تغییر، استفاده می شود . در خودروهای معمولی و متداول کشورهای مصرف کننده این نوع سوخت ، میزان اختلاط اتانول محدود به درصدهای پایین می شود چرا که اتانول ماده ای خورنده است و می تواند بعضی از قطعات موتور یا سیستم سوخت رسانی را از بین ببرد . لذا موتور خودوها برای داشتن ضریب تراکم بالاتر و استفاده بیشتر از ظرفیت اکسیژن دهی اتانول نسبت به موتورهایی با مصرف بنزین خالص و برای افزایش کارایی سوخت ، باید تنظیم شوند.

معایب سوختهای اتانولی

در صورت عدم سازگاری جنس قطعات خودرو با اتانول ترکیبی سوخت ، این ماده باعث خوردگی و از بین رفتن اجزاء موتور می شود و همانگونه که اشاره شد ، جهت جلوگیری از چنین مشکلی حتماً تغییرات و سازگاری لازم موتور خودروهای بنزین سوز با سوخت های اتانولی باید انجام گیرد.

جایگاه سوختهای زیستی(اتانولی) در ایران

با توجه به آلاینده های زیست محیطی MTBE ، در برنامه چهارم توسعه برنامه ریزی های کلانی برای حذف این ماده آلاینده ی شیمیایی از ترکیب بنزین خودروها پیش بینی شده بود تا با تولید اتانول سوختی ، این سوخت گیاهی جانشین MTBE شود. مزیت اجرای این طرح استفاده از پسماند زمین های زیر کشت نیشکر استان خوزستان جهت تبدیل آنها به اتانول سوختی بود که در نظر بود بتدریج در جایگاههای سوخت سراسر کشور عرضه شود.

گوگرد

گوگرد جزء ترکیبات مواد افزودنی در بنزین و تغییر دهنده عدد اکتان نیست ولی به جهت اهمیت اثر و نوع آلودگی حاصل از آن ، اشاره ای کوتاه و لازم به این ماده خاص می شود :
گوگرد در نفت خام وجود دارد ، لذا در تولید فراورده های نفتی مانند بنزین بسته به نوع و نحوه پالایش نفت ، گوگرد

می تواند از بنزین حذف شده و یا درصدی در آن باقی بماند . وجود گوگرد در بنزین (و البته در گازوئیل) باعث می شود که در اثر احتراق سوخت در موتور ، دی اکسید گوگرد تولید و از آگزوز خودرو خارج گردد. دی اکسید گوگرد روی سطح فلز جذب می شود ، دارای حلالیت بالایی در آب است و با حضور یک لایه سطحی رطوبت در سطح فلز ، تشکیل اسید سولفوریک می دهد که این اسید عامل اصلی خوردگی ناشی از اکسید گوگرد است.

فرایند کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال :

(FCC) یکی از مهمترین فرایندهای موجود در پالایشگاه ها به منظور تولید بنزین می باشد . تاکنون بررسی های گوناگونی بر روی بهبود عملکرد این واحد از دیدگاه های مختلف از جمله بررسی کاتالیست های مصرفی در این واحد صورت گرفته است . می توان نانوکاتالیست های مختلفی را بجای کاتالیست های مرسوم و میکروکاتالیست های رایج در این فرایند بکار برد . بکارگیری نانوکاتالیست های $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در حالت ساده و مخلوط با اکسید گالیم در فرایند FCC و اثرات آن بر روی کاهش ترکیبات الفینی و گوگردی و نیز افزایش عدد اکتان بنزین عنوان گردیده است. فرایند کراکینگ کاتالیزوری بستر سیال (FCC) یکی از پر استفاده ترین فرایندها برای تبدیل گازوئیل سنگین به محصولات سبک تر و با ارزش تر از قبیل بنزین و اولفین است . کاتالیزور FCC معمولاً از یک نوع ژئولیت اکثراً ژئولیت Y، یک ماتریس سیلیکا ، آلومینا و یا سیلیکا آلومینا ، پر کننده و ماده چسباننده تشکیل می شود . تغییر در ویژگی های ژئولیت و یا ماتریس آن منجر به تأثیر قابل ملاحظه ای در بازده محصولات می شود . اجزای فعال کاتالیزور FCC شامل ریز ذرات ژئولیت NaY با اندازه ذرات کوچکتر از ۵۰۰ نانومتر است. همچنین از روش بخار زنی برنامه ریزی شده دمایی نیز برای تهیه ژئولیت فوق پایدار Y (USY) بهره گرفته اند . کاتالیزور USY به دلیل اندازه درشت تر حفرات آن نسبت به ژئولیت Y، کراکینگ خوراک سنگین را راحت تر از کاتالیزورهای مرسوم انجام داده و در عین حال میزان کک آن کمتر بوده است . بنابراین با این روش می توان به کاتالیزور USY با هدف تولید بنزین با عدد اکتان بالا، کک کمتر، پایداری هیدروترمال بیشتر دست یافت . گفتنی است که در این کار، اسیدی (فعال) کردن به صورت درجا درون راکتور انجام شده است . همچنین از روش های XRD ، XRF ، SEM ، NH₃-TPD ، Atomic absorption و جذب و دفع نیتروژن برای تعیین مشخصات فیزیکی شیمیایی و از آنالیز TPO برای تعیین میزان کک کاتالیست استفاده گردیده است. این نانوکاتالیزور می تواند در واحدهای کراکینگ کاتالیزوری ، هیدروکراکینگ و آلکیلاسیون صنعت نفت استفاده شود .