

كيمياء البتروكيمياويات

الصناعات البتروكيمياوية : Petrochemical Processes

يقصد بالصناعات الكيماوية هي العمليات او الصناعات البتروكيمياوية التي تعتمد اساسا على استخدام النفط الخام او الغاز الطبيعي و مشتقاتها كمواد اولية و عموما فان البتروكيمياويات مركبات عضوية تصنع من مركبات اساسية مثل الميثان او الايثان و الأثيلين و الأستيلين و البروبان و البروبين و البيوتان و البيتودايين أو المركبات الأروماتية مثل البنزين و التولوين و الزايلينات و الفينول و الستايرين و غيرها .

اضافة الى ذلك هنالك العديد من البتروكيمياويات اللاعضوية اي التي لا تحتوي على عنصر الكربون غير انها تعتمد على البترول كمادة اولية اساسية مثل الكبريت و الامونيا و اليوريا و حامض النتريك و حامض الكبريتيك و نترات الامونيوم و كبريتات الامونيوم و الكاربون الأسود و غيرها من المنتجات التي ازدهرت صناعتها من المصادر النفطية.

تصنيف الصناعات البتروكيمياوية:

يمكن تقسيم الصناعات البتروكيمياوية الى صنفين رئيسيين :

1. الاول يتضمن انتاج و فصل المواد الاولية الاساسية السابقة الذكر التي تستخدم للصناعات البتروكيمياوية .
2. يشمل الصنف الثاني العمليات التي تختص بتحويل المواد الاولية الوسطية الى المنتجات البتروكيمياوية ذات الاستخدامات النهائية مثل المواد الصيدلانية و الالصبغ و المواد البلاستيكية و المطاط و الألياف الصناعية و الأصماغ و اللواصق و المنظفات و المطهرات و المبيدات و المتفجرات و غيرها .

مواد خام ← منتجات أولية ← منتجات وسطية ← منتجات نهائية

الغاز الطبيعي: Natural gas

الغاز الطبيعي هو أحد مصادر الطاقة البديلة عن النفط من المحروقات عالية الكفاءة قليلة الكلفة قليلة الانبعاثات الملوثة للبيئة. الغاز الطبيعي مورد طاقة أولية مهم للصناعة الكيماوية. يستخرج الغاز الطبيعي من ابار شبيهة بأبار النفط ويتم نقل الغاز بالانابيب من منصات الإنتاج إلى معمل التكرير حيث ينقى. في مرحلة التنقية الأولى ، يزال الماء واي سوائل أخرى من الغاز بفعل الجاذبية ثم يمرر الغاز الجاف عبر مبرد حيث يتسيل البروبان ويجمعان . ويسوق غاز البترول المسيل كمواد اولية لتصنيع الكيماويات أو يعبأ في قوارير كوقود للسخانات ومواقد الطبخ في المنازل. ما يتبقى من الغاز الطبيعي يمكن ضخه عبر شبكة امداد أو يمكن تسيله بالتبريد والضغط وتسويقه كغاز طبيعي مسيل.

الغاز الطبيعي عديم اللون, و الشكل, ولا رائحة له في صورته النقية , هو قابل للاحتراق ، وعندما يحترق فإنه يعطي قدرا كبيرا من الطاقة. خلافا لبقية أنواع الوقود الحفري ، أيضا نظيف وعند حرقه تنبعث منه مستويات أدنى من مركبات يحتمل أن تكون ضارة في الهواء .

التركيب الكيميائي :

المكون الرئيسي للغاز الطبيعي هو الميثان (CH_4) أقصر وأخف جزيء هيدروكربون ويحتوي أيضاً على غازات هيدروكربونية أثقل مثل إيثان (C_2H_6) و بروبان (C_3H_8) والبيوتان وكذلك غازات أخرى محتوية على الكبريت , بكميات متفاوتة, انظر أيضاً مكثف الغاز الطبيعي . الغاز الطبيعي المحتوي على هيدروكربونات غير الميثان يسمى غاز طبيعي مبتل. الغاز الطبيعي المحتوي فقط على الميثان يسمى غاز طبيعي جاف.

الوزن %	المكوّن
70-90	ميثان (CH ₄)
5-15	إيثان (C ₂ H ₆)
< 5	وبان (C ₃ H ₈) و بيوتان (C ₄ H ₁₀)
الباقى	CO ₂ , N ₂ , H ₂ S إلخ.

إنتاج الغاز الصناعي كمادة أولية للصناعات البتروكيمياوية:

يعتبر الغاز الصناعي من المواد الأولية (الوسطية) المهمة التي يمكن الحصول عليها من المواد الأولية للصناعات البتروكيمياوية (النفط الخام والغاز الطبيعي).

ويدخل الغاز الصناعي أو ما يعرف بغاز الماء (مزيغ من أول أوكسيد الكربون والهيدروجين CO + H₂) في صناعة الكحول الميثيلي ومشتقاته وصناعة الأمونيا ومشتقاتها ويعتبر مادة أولية أساسية في ماتسمى عمليات أوكسو Oxo Process المستخدمة لإنتاج الالديهيدات والكحولات وكمصدر أساسي في إنتاج الهيدروجين المستخدم في عمليات الهدرجة.

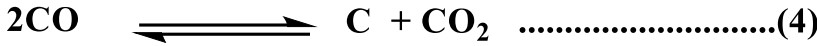
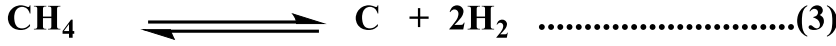
وهناك عدة عمليات لإنتاج الغاز الصناعي ويعتمد إختيار العملية على توفر المواد الأولية وأسعارها ومن هذه الطرق والعمليات المعتمدة على المشتقات النفطية والغاز الطبيعي هي:

أ. عمليات التحويل البخاري لإنتاج الغاز الصناعي : Steam Reforming for

Synthetic Gas Production

حيث تعتمد هذه الطريقة على إنتاج الغاز الصناعي من التحويل البخاري لمكونات الغاز الطبيعي كالميثان والبروبان والنفثا، وتتم العملية على مرحلتين: الأولى – التحويل الأولي ، والثانية – التحويل الثانوي.

وتجري هذه العمليات بوجود عوامل مساعدة (النكل) حيث يتوقع حدوث التفاعلات التالية:



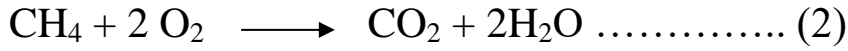
من أهم العوامل المؤثرة على عملية التحويل البخاري للميثان هي:

1. تكوّن الكربون وخاصة في التفاعلات 3، 4، 5 ولتجنب ذلك يجب زيادة نسبة بخار الماء المستخدم (بخار الماء: الميثان) لتسريع التفاعل رقم 2.
2. التأثير الكبير بدرجة الحرارة والضغط المساط لكون تفاعل التحويل الأولي ماص للحرارة.
3. المحتوى الكبريتي في التيار المغذي للغاز الطبيعي (وخاصة إذا كان غنياً بالنفثا) إذ يجب أولاً إمرار الغاز الطبيعي على طبقة من الكربون المنشط ويُشرب بالحديد أو النحاس لإزالة مركبات الكبريت ويمكن إعادة تنشيط الكربون مرة أخرى وبالتالي تحتاج العملية الى زوجان من المفاعلات أحدهما للعمل والآخر للتنشيط.

ب. الإحتراق الجزئي والأكسدة الجزئية: Partial Combustion and Partial

Oxidation

في هذه العمليات يتم حرق المشتق النفطي كالمغاز الطبيعي أو بخار النفثا مع نسب محددة من الأوكسجين أو الهواء الجوي تكفي للأحتراق الجزئي للمشتق النفطي فعند إستخدام الغاز الطبيعي ينتج غاز صناعي يحتوي على مولين من الهيدروجين ومول واحد فقط من اول اوكسيد الكربون وكما في المعادلات التالية:



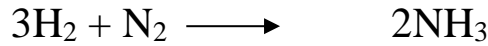
من أهم العوامل المؤثرة على عملية الإحتراق الجزئي:

1. تحتاج العملية الى فرن مبطن بغلاف عاكس Refractory أو وعاء يمكن تبريده بالماء لإجرائها لكون التفاعل الإجمالي (التفاعل رقم 2 هو تفاعل شديد الأنبعاث للحرارة وهذه الطاقة الحرارية تتوازن مع طاقة التفاعلات الأخرى الماصة للحرارة) هو تفاعل باعث للحرارة.
2. عند إستخدام النفط الخام بدل الغاز الطبيعي (خاصة في البلدان التي لايتوفر فيها الغاز الطبيعي) يجب الأهتمام أكثر بإزالة مركبات الكبريت والمركبات المكونه للرماد (الكاربون الأسود) لكون هذه المواد تسبب تلف بطانة أفران التفاعل إضافة الى ترسبها على سطح العامل المساعد وتقليل فعاليته.
3. يمكن الحصول من هذه العملية على نسبة من مكونات الغاز الصناعي أعلى من العملية السابقة وليس للضغط تأثير ملحوظ على مكونات الناتج حيث تجري هذه العملية عند ضغوط معتدلة نسبياً.

إنتاج الغاز الصناعي لإستخدامه في صناعة الأمونيا:

يعتمد الأسلوب المتبع في عمليات إنتاج الغاز الصناعي على الغاية التي سيستخدم لإجلها الغاز المحضر بغية تغيير نسب مكوناته حسب الطلب.

يعتبر إنتاج الامونيا من العمليات المهمة و الواسعة الانتشار في الوقت الحاضر لارتباطها بتصنيع الاسمدة و حامض النتريك و غيرها من المواد . تُنتج الامونيا من مزيج الهيدروجين و النتروجين في الطور الغازي في ظروف تشغيلية مسيطر عليها باحكام من الحرارة و الضغط



بما ان الحجم المتفاعلة هي اربع حجوم مقابل حجمين من الامونيا المنتجة , فإن زيادة الضغط تؤدي الى سير التفاعل ايجابيا خاصة مع خفض درجة الحرارة . لقد درست افضل الظروف الصناعية فوجد ان سير التفاعل و نسبة التحول تتأثر بالضغط و العامل المساعد و درجة الحرارة و تصاميم المفاعلات . وجد ان افضل تركيز للامونيا المنتجة يكون عند زيادة الضغط مع خفض درجة الحرارة . لكن هذه الحالة تؤدي الى تباطؤ سرعة التفاعل مما يجعل العملية غير مجدية اقتصاديا . وبالعكس فان رفع درجة الحرارة يؤدي الى تسريع التفاعل مع خفض التركيز . و لحسم هذا التناقض تم دراسة افضل الظروف المثالية و انفعها اقتصادية و المتمثلة بتمشية التفاعل تحت ضغط 300 جو و درجة حرارة 475 م° بوجود العامل المساعد المشترك (3 % اوكسيد الالمينوم + 1 % اوكسيد البوتاسيوم) و يعرض المنتج الى تبريد مفاجئ (20 م°) تعطي افضل النتائج مع زيادة الحصييلة الى 85 % و الاستفادة من حرارة التفاعل في تسخين التيارات المغذية لبداية التفاعل .

ملخص العملية:

تم العملية على مرحلتين حيث تجري المرحلة الأولى في مفاعل التحويل الأولى وهو عبارة عن أنابيب معلقة داخل فرن للتسخين يتم فيها حرق الغاز الطبيعي. وتتكون النواتج التي تخرج من مفاعل التحويل الأولى من بخار الماء وأول أكسيد الكربون وجزءاً من الميثان غير المتفاعل وثنائي أكسيد الكربون الناتج من تفاعل الإنتقال

وفي المرحلة الثانية يمرر هذا المزيج بعد مزجه بالهواء (لإحراق الميثان غير المتحول لتستغل الحرارة الناتجة من الاحتراق في رفع درجة حرارة المفاعل الى حوالي 1000 مئوي) الى مفاعل التحويل الثانوي وهو وعاء مبطن بطبقة عاكسة يحتوي على عوامل مساعدة من النيكل ليقاوم الحرارة العالية في المفاعل الثانوي.

وبعد إكمال عملية التحويل فإن الغاز الخارج من مفاعل التحويل الثانوي يحتوي على بخار الماء والهيدروجين والنتروجين وأول أكسيد الكربون وثنائي أكسيد الكربون وأثار من الميثان وتمرر الغازات الناتجة الى محولات الأنتقال التي يتم فيها تحويل معظم CO الى CO₂ والهيدروجين.

وبعد إتمام تفاعل تحويل CO مع بخار الماء لتكوين الهيدروجين و CO₂، يجب إزالة CO₂ من مزيج النتروجين والهيدروجين وذلك للأسباب التالية:

1. تسبب تسمم وتلف العامل المساعد المستخدم.
2. وجود الأكاسيد وخاصة CO₂ يؤدي الى تكوين كاربامات الامونيوم وهذه مواد صلبة تتلف الضاغطات والصمامات.

وتستخدم العديد من الطرق والعمليات لإزالة CO₂ ومن أهم هذه العمليات:

- إزالة CO₂ بواسطة الغسل بالماء وتحت الضغط.
- الغسل بمحلول كاربونات البوتاسيوم الساخن.
- الغسل بمحلول الأمونيا.
- الغسل بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم.

- طريقة الكحول الأيثيلي (وتعرف بإسم Rectisol Process)
- طريقة الأمين الأحادي الأيثانول
- طريقة السلفينول.
- طريقة كاربونات البروبلين.

أما طرق إزالة CO فأهمها:

- التفاعل مع غاز الهيدروجين لتكوين الميثان
- الغسل بواسطة النتروجين السائل
- الغسل بواسطة كاربونات النحاس الأمونياكية
- الأكسدة الإنتقائية لـ CO
- طرق أخرى مقترحة: لقد أقترح باحثون طريقة أخرى لإزالة CO تعرف بـ Cryogenic Purifier تتضمن استخدام زيادة من الهواء في مرحلة التحويل الثانوي حيث إن زيادة النتروجين في هذه الخطوة تزال لتجنب فقدان المزيد من الهيدروجين ولتفادي نفقات الضغط الإضافية وبالتالي عند فصل الزيادة من النتروجين المتكثف تزال معه الآثار القليلة من CO والميثان والأركون إسوة بعملية الغسل بالنتروجين السائل.

بعد عمليات التحضير والتنقية السابقة تحضر الامونيا من تفاعل الهيدروجين مع النتروجين تحت ضغط ودرجات حرارية منظمة للإنتاج وهناك أنواع متعددة من المفاعلات تستخدم لغرض تحويل الغاز الصناعي الى الأمونيا منها مفاعل Chemico وهو عبارة عن مبادل حراري داخلي مع مسخن كهربائي ومفاعل يسمى Topso radialflow وهو عبارة عن مفاعل ذو أنسياب قطري له ميزة في استخدام العامل المساعد بشكل دقائق صغيرة ويحتوي على مبادلات حرارية.

العامل المساعد المستخدم في مفاعلات التحويل الى الأمونيا هو أكسيد الحديد المختزل Fe_3O_4 والذي يحضر بصهر الحديد النقي بواسطة قوس كهربائي لتكوين أكاسيد الحديد ويتم مزجها مع بعض العوامل المنشطة مثل Ca و K .

الإستخدامات الصناعية للأمونيا:

هنالك العديد من الإستخدامات الصناعية للأمونيا حيث تدخل في العديد من الإستخدامات منها:

- في صناعة البلاستيك
- التعدين
- الصناعات الورقية
- صناعة المطاط
- الصناعات النسيجية
- الصناعات الصيدلانية
- صناعات اخرى مثل المنظفات والمبيدات ومضادات التآكل وغيرها
- بالإضافة الى ذلك تعتبر الأمونيا من المواد الأولية الأساسية للعديد من الصناعات الكيماوية وخاصة الحاوية على المركبات النتروجينية مثل حامض النتريك واليوريا والمركبات الأمينية وغيرها.

كيمياء البتر وكيمياءات

صناعة حامض النتريك:

تم إكتشاف حامض النتريك من قبل العالم العربي جابر بن حيان حيث كان يعرف بماء الفضة وتوجد عدة طرق لتحضيره مختبرياً إلا إنه يُنتج صناعياً من أكسدة الأمونيا بواسطة الهواء حيث يتم تبخير الأمونيا المسالة ويخرج مع الهواء المسخن مسبقاً ويدخل المزيج وحدة التحويل فتتأكسد الأمونيا الى أوكسيد النتريك وبوجود عامل مساعد عند ضغوط جوية معتدلة ودرجة حرارة تتراوح بين 800-950 مئوية وحسب التفاعل التالي:



تفاعل تكوين أوكسيد النتريك هو من التفاعلات شديدة الإنبعاث للحرارة حيث تمرر الأبخرة الخارجة من وحدة التحويل خلال مبادلات حرارية مناسبة ومبردات يحدث فيها تفاعل الأكسدة التالي ومخفضة بنفس الوقت الطاقة الحرارية المنبعثة:



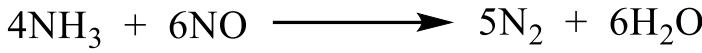
بعدها تمرر الغازات إلى برج الإمتصاص حيث يتفاعل ثاني أوكسيد النتروجين مع الماء لتكوين أوكسيد النتريك وحامض النتريك:



وفي هذه المرحلة (مرحلة الإمتصاص) تستخدم كميات كافية من الهواء لأكسدة الناتج

العرضي (NO) للحصول مرة أخرى على (NO₂).

في جدران مفاعلات التحويل يستخدم الألمنيوم بدل الفولاذ حيث تبلغ سرعة تفكك الأمونيا بدرجة 350 م على الفولاذ 300 مرة بقدر سرعة تفككها على الألمنيوم عند درجة الحرارة الإعتيادية. من جانب آخر إن سرعة إنتشار الأمونيا تكون محسوبة بشكل دقيق (وأفضل سرعة تتراوح بين 30-100 سم³/ثا) لأن السرعة العالية تسبب عدم إستقرار قسم كبير من الأمونيا على سطح العامل المساعد مما يؤدي الى إمكانية التفاعل مع NO وتكوين N₂ وحسب المعادلة التالية:



لذلك تعتبر خطوة إنتشار الأمونيا Diffusion على سطح العامل المساعد هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.

طبيعة العامل المساعد المستخدم في العملية : هو عبارة عن سبيكة من الروديوم والبلاتين

الحاوية على 10% من عنصر الروديوم ويكون على هيئة طبقة فوق مشبك سلبي.

إن تركيز حامض النتريك الإعتيادي هو 68% وهناك أنواع أخرى من حامض النتريك منها:

- حامض النتريك الداخن يتكون من حامض النتريك بنسبة 90-95% وتكون نسبة NO_2 وزناً حوالي 2% ونسبة الماء فيه تصل الى 10%.

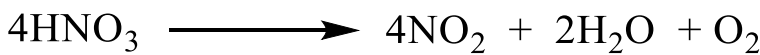
- حامض النتريك الداخن الأحمر يتكون من حامض النتريك بنسبة 90-70% وتكون نسبة NO_2 وزناً حوالي 2-25% ونسبة الماء فيه تصل الى 10%.

معالجة تلوث حامض النتريك التجاري:

حامض النتريك التجاري المنتج ملوثاً ببعض الشوائب مثل الزرنيخ والكبريت والفسفور لذلك عند استخدامه في الكواشف المستخدمه في الفحوصات التحليلية التي تحتاج الى نقاوة عالية من حامض النتريك، يجب تنقيته باستخدام برمنكنات الصوديوم أو البوتاسيوم أو استخدام عوامل مؤكسدة أخرى مثل البيرسلفات أو الكلورات.

إضافة المثبات لمعالجة تفكك حامض النتريك:

يعاني حامض النتريك تفككاً عند الخزن (لذلك يلاحظ الضغط في أوعية حامض النتريك لتفادي انفجارها) وحسب المعادلة التالية:



ويمكن التقليل من نسبة التفكك هذه بإضافة مركبات الأمونيوم الرباعية أو السلفونات العضوية أو البيرسلفات اللاعضوية أو مركبات السلفونيوم العضوية.

يُضاف بعض الاحيان نسبة 52% من فلوريد الهيدروجين HF للتقليل من تآكل الألمنيوم بحامض النتريك وخاصة مع حامض النتريك الداخن الأحمر.

طرق تركيز حامض النتريك:

لا يمكن زيادة تركيز الحامض الناتج بواسطة التقطير لان حامض النتريك بتركيز 68% أو أقل من 70% يكون مع الماء مزيجاً أيزوتروبياً بدرجة غليان 122 مئوية، لذلك يعامل الحامض بمواد ساحبة للماء لزيادة التركيز Dehydrating agents .

ومن أهم طرق زيادة تركيز حامض النتريك هي:

- أما ان يعامل مع حامض الكبريتيك 93% ويتقطر المزيج للحصول على حامض النتريك بتركيز 95%.
- أو تستخدم نترات المغنسيوم لغرض سحب الماء، حيث يعامل الحامض مع محلول مائي من نترات المغنسيوم 72% للحصول على حامض النتريك بتركيز 98%.

إستعمالات حامض النتريك:

1. صناعة نترات الأمونيوم حيث يستخدم بنسبة 65% كأسمدة.
2. صناعة المتفجرات الصناعية التي تستخدم في إستخراج المعادن وشق الطرق الجبلية وفي إستخراج النفط.
3. تصفية الفولاذ.
4. صناعة الأصباغ والألياف الصناعية.
5. فصل اليورانيوم من خاماته وكمذيب للإستخلاص.

صناعة نترات الأمونيوم:

تتلخص العملية بمعادلة الأمونيا بحامض النتريك تحت ظروف محددة ثم يبخر الماء للحصول على الناتج الجاف الصلب كما في المعادلة أدناه:



توجد أربعة تراكيب بلورية لنترات الأمونيوم:

- الأول مستقر عند درجة حرارة -16 مئوية
- الثاني مستقر عند درجة حرارة (16-30) مئوية
- الثالث مستقر عند درجة حرارة (32-84) مئوية
- الرابع مستقر عند درجة حرارة (84-167.6) مئوية

المحاذير الواجب تجنبها عند تحضير نترات الأمونيوم:

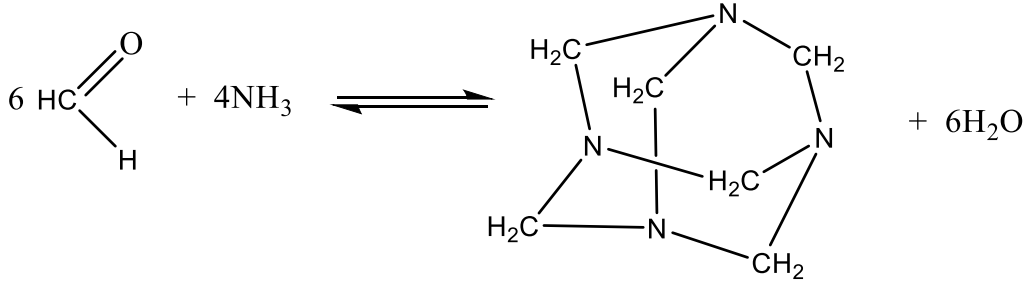
1. يجب أن تُحضَّر عند درجات حرارية أقل من 120م لأنها مادة حساسة للحرارة تتفكك إلى N₂O والماء مسببة حدوث إنفجار.
2. تجنب التعامل مع محاليلها المركزة عند درجات الحرارة العالية.
3. تجنب تلامسها مع المركبات العضوية.

ولتحويل نترات الأمونيوم بشكلها النهائي يتم تبخير المحلول تحت ضغط مقلخل أو بواسطة التبخير من الرقائق الساقطة حيث يمكن الحصول على نترات الأمونيوم بشكلها الجاف وبتكريز 99-99.95 تقريباً وفي بعض العمليات تغطي حبيباتها بغبار حجر الكلس Limestone CaCO₃ قبل تجفيفها وخاصة في صناعة الأسمدة كإجراء وقائي من حوادث الإنفجار.

صناعة الهكسامثيلين نترا أمين HMTA

يُحضّر في مفاعلات مجهزة بالفورمالين بنسبة 37% والأمونيا بوسط تكون فيه قيمة الدالة الحامضية pH=7-8 (لأن الوسط الحامضي يؤدي الى تكوين حامض الفورميك) ودرجة حرارة 30-50 درجة مئوية (وذلك لأن درجات الحرارة الأعلى تؤدي الى تفكك الهكسامين) ويبرد بواسطة مبادلات يجري بداخلها ماء بارد .

يسير التيار الخارج من المفاعل الى مبخر يعمل تحت ضغط مخلخل حيث يتم تركيز الناتج لحين ظهور التراكيب البلورية بعدها يتم فصلها وإعادة تدوير السائل الغير متفاعل إلى وحدة التفاعل مرة أخرى.



إستخدامات الهكسامين:

للـهكسامين العديد من الإستخدامات الصناعية منها:

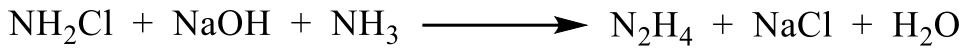
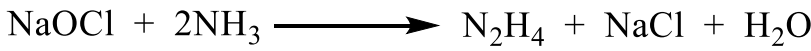
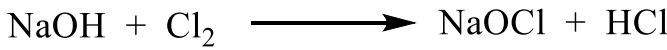
1. عامل تقسية للراتجات المتصلبة حرارياً (النوفولاك)
2. عامل معجل في فلكنة المطاط
3. مبيد لبعض الآفات الزراعية الخاصة بالفواكه
4. مادة مانعة للتآكل ضد الحوامض المعدنية
5. يستخدم في صناعة الأنسجة كمواد محسنة لتثبيت الألوان
6. يستخدم في إنتاج مادة RDX المتفجرة $(\text{CH}_2\text{-N-NO}_2)_3$ والتي تسمى الهكسوجين عن طريق نترتة الهكسامين.

صناعة الهيدرازين Hydrazine Production

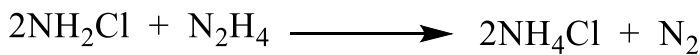
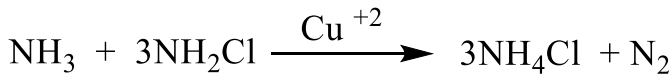
يعتبر الهيدرازين من المواد الكيميائية المهمة نتيجة تنوع إستخداماته ويتم تحضيره بعدة طرق أهمها:

• الطريقة الأولى:

من مزج هيدروكسيد الصوديوم مع الكلور في مفاعل مجهز بمعدات تبريد لتكوين هايپوكلوريت الصوديوم ثم يضاف محلول الأمونيا المخفف لتكوين الكلوروأمين والذي عند تفاعله مع الأمونيا اللامائي يعطي الهيدرازين:



تكون درجة حرارة التحضير بحدود 130 درجة مئوية ، وهناك بعض التفاعلات الجانبية الغير مرغوبة محتملة الحدوث منها:



وعادة ماتستخدم الاصماغ والجيلاتين والتي تضاف الى هايپوكلورات الصوديوم قبل تفاعله مع الأمونيا لمنع حدوث هذه التفاعلات.

كما يستخدم الأنيلين عند تحضير الهيدرازين وذلك ليعمل على سحب الماء المتكون أثناء التحضير حيث يتقطر الماء والأنيلين تاركاً الهيدرازين المركز.

• الطريقة الثانية:

من خلال نيترة اليوريا لتكوين نترات اليوريا والذي عند هدرجته يكون السيمي كاربازيد Semicarbazide حيث يتفاعل الأخير مع الأمونيا مكوناً مولاً من الهيدرازين مع مولاً واحداً من اليوريا.

• الطريقة الثالثة:

يمكن تحضير الهيدرازين عن طريق تفاعل اليوريا مع أحد الفلزات المكونة لمشتقات الكربونيل مثل الحديد والنيكل ويجري التفاعل عند درجات حرارة تتراوح بين (132-150) درجة مئوية.

• الطريقة الرابعة:

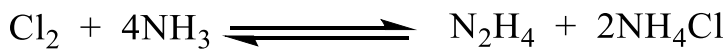
كذلك يمكن أن ينتج الهيدرازين من الأمونيا وحسب المعادلة التالية:



تحتاج هذه العملية الى معدات تبريد كفوءة وإن وجود بعض الأليات كعوامل مساعدة تزيد من الحصيلة الإنتاجية.

• الطريقة الخامسة:

يمكن إنتاج الهيدرازين اللامائي من تفاعل الكلور مع الأمونيا وكما في المعادلة:



تحتاج هذه العملية الى إستخدام نسبة عالية من الأمونيا الى الكلور بحدود (350-50) : 1

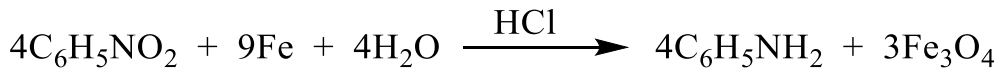
من أهم إستخدامات الهيدرازين:

- يعتبر كعامل مقتنص للأوكسجين في المراحل البخارية للتقليل من تأكلها
- يستخدم كوقود ذي طاقة عالية
- يستخدم كعامل نافخ للمطاط والإسفننج

الأنيلين هو مركب عضوي له الصيغة الكيميائية C_6H_7N وهو عبارة عن سائل له رائحة تشبه رائحة السمك الفاسد، يحترق بسهولة بلهب ذو دخان أسود ويستخدم كمركب أولي لإنتاج العديد من المواد الكيميائية الأخرى.

يُنتج الأنيلين صناعياً من النيتروبنزين والذي يُحضر من نيترة البنزين بواسطة حامض النتريك وباستخدام الحديد Fe كعامل مساعد والذي يضاف بنسبة 10-20%.

تحتاج هذه العملية الى إضافة حامض الهيدروكلوريك بتركيز 30% حيث تبلغ الحصيصة النهائية حوالي 95% وزناً نسبةً الى النيتروبنزين وحسب المعادلة التالية:



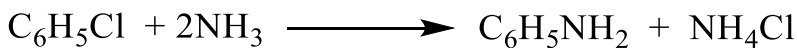
يجري التفاعل بالطور البخاري باستعمال مفاعلات ذات الطبقة المسالة Fluidized Reactor

وبنسب مولية 3 هيدروجين : 1 نيتروبنزين عند درجة حرارة 250-300 مئوية وتحت ضغط 10-25 جو.

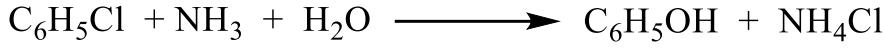
ملخص سير العملية:

تتم عملية الإنتاج بأضافة الماء والعامل المساعد الى النيتروبنزين وتحت عملية التصعيد الإرجاعي Reflux ومن ثم يضاف الحامض بتركيز 30%، وبعد إنتهاء التفاعل يفصل مزيج الماء والأنيلين من أكسيد الحديد المتكون بواسطة التقطير البخاري أو التقطير المخلل ثم يعادل الناتج بكميات قليلة من كربونات الصوديوم.

كما يمكن إنتاج الأنيلين من التحلل الأموني Ammonolysis للكوروبنزين :



تحتاج هذه العملية الى إستخدام زيادة من محلول الأمونيا للتقليل من حدوث التفاعل الجانبي المبين في أدناه للحصول على حصيللة تصل الى 96% نسبة الى الكلوروبنزين:



من أهم إستخدامات الأنيلين:

يستخدم معظم الأنيلين المنتج في:

- صناعة الأيزوسيانات التي تستخدم في صناعة الرغوات الإسفنجية
- صناعة المطاط بهيئة مثبتات
- مضادات أكسدة ومعجلات ومضادات للأوزون والتي تحضر من الداى فنيل أمين
- صناعة الأصباغ وصناعة الهيدروكويونون المستخدم بكثرة في الصناعات الفوتوغرافية
- صناعة العديد من المبيدات الحشرية
- تحضير البولي أنيلين المستخدم لأغراض تحضير البوليمرات الموصلة للكهربائية وإستخدامه كمادة متحسسة لبعض أنواع الغازات

صناعة الكابرولاكتام Caprolactam Production

وهو مركب عضوي له الصيغة الكيميائية $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ وهو مركب حلقي صلب أبيض اللون، ويعتبر الكابرولاكتام من المركبات النتيروجينية المهمة لإنتاج ألياف النايلون 6 وفي إستخدامات بلاستيكية متعددة. يتفكك حرارياً ليعطي الأمونيا مع أكاسيد النتروجين. يمكن إنتاج الكابرولاكتام صناعياً من مواد أولية متنوعة مثل البنزين والفينول والسايكلو هكسان والتولوين وغيرها.

توجد العديد من الطرق الصناعية العملية لإنتاج الكابرولاكتام وأهمها:

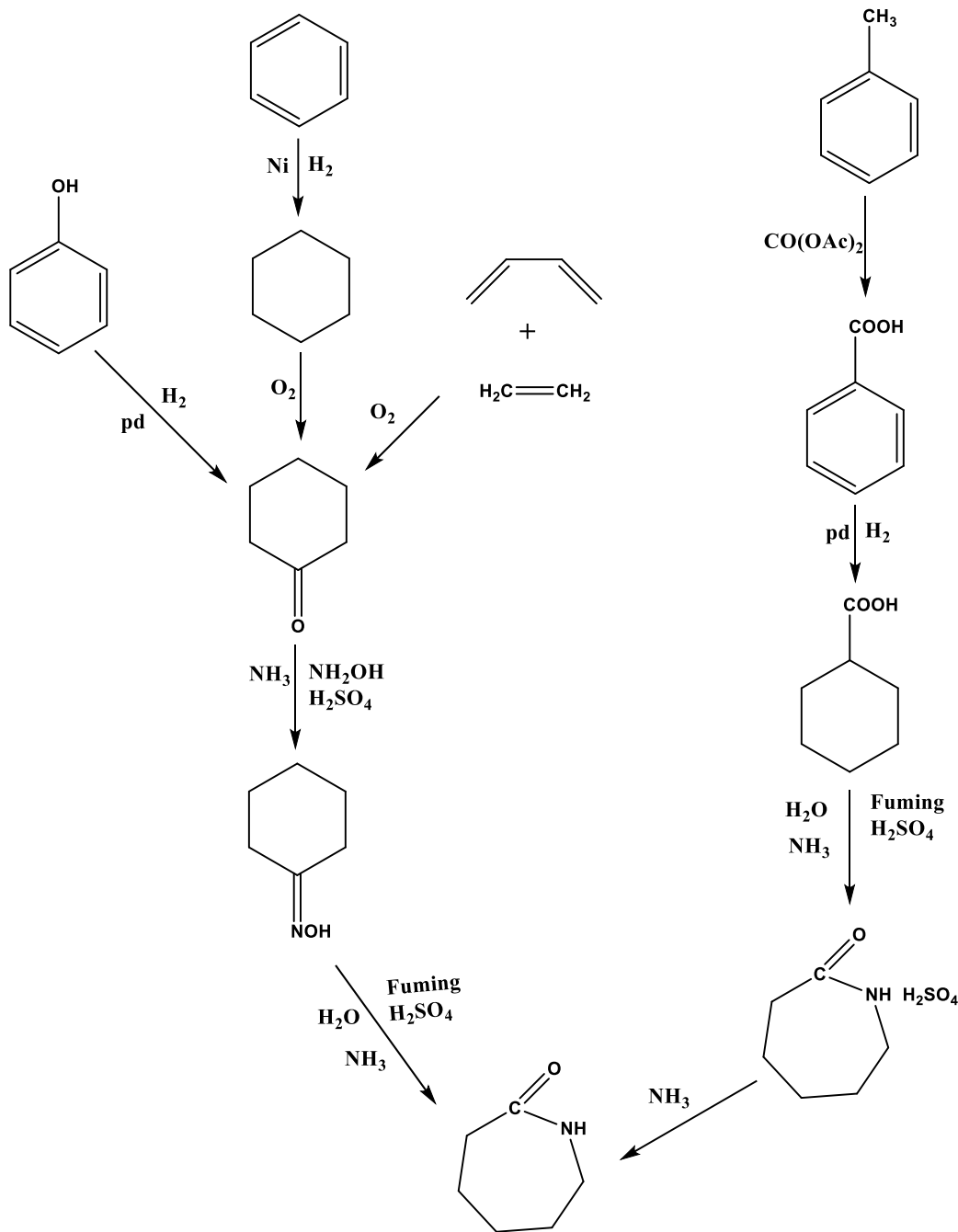
1. عملية Farbner وتعتمد على مركب الفينول
2. عملية Sina Viscosa وتعتمد على مركب التلوين

3. عملية VCC-Process وتعتمد على مركب البنزين

4. عملية Bp-Process تعتمد على تفاعل السايكلوهكسانون مع بيروكسيد الهيدروجين والأمونيا

لتكوين مايسمي بـ Peroxy dicyclo hexyl amine وبوجود كلوريد الليثيوم LiCl ودرجة حرارة 110 مئوي يتحول الاخير الى مركب الكابرولاكتام.

والمخطط التالي يوضح أهم العمليات الصناعية لإنتاج الكابرولاكتام:



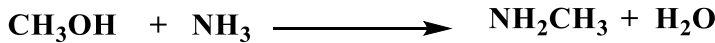
كيمياء البتروكيماويات

صناعة الأمينات من مشتقات الغاز الصناعي :

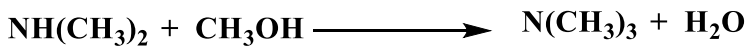
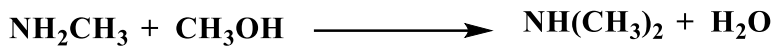
تعتبر الأمينات من المنتجات البتروكيماوية المهمة والتي تعتمد بالدرجة الأولى على الأمونيا ومشتقاتها في عمليات إنتاجها وعلى حامض النتريك وهي تعتبر من مشتقات الغاز الصناعي حيث يمكن من هذه المشتقات إنتاج الأمينات الأليفاتية الأولية والثانوية والثالثية والأمينات الأروماتية والأمينات الأليفاتية - الأروماتية.

ومن أهم الأمينات ذات الاستخدامات الصناعية هي : مثيل أمين ، أثيل أمين ، بروبيل أمين ، أيزوبروبيل أمين ، بيوتيل أمين ، أيزوبيوتيل أمين ، أميل أمين ومشتقاتها الأمينية الثانوية والثالثية.

بصورة عامة تنتج الأمينات من مصدرين هما الكحولات المقابلة أو الهاليدات المقابلة، فمثلاً تنتج أمينات المثيل الأولية والثانوية والثالثية من تفاعل الكحول المثيلي مع الأمونيا ويعتمد نوع الأمينات الناتجة على نسبة (الأمونيا : الميثانول) . كما في المعادلة التالية :



وفي حالة تغيير النسبة المولية للأمونيا نسبة الى الميثانول (زيادة النسبة المولية للميثانول) تتكون بقية المشتقات وكما في المعادلات التالية:

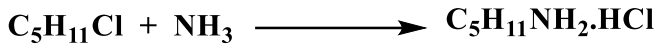


وتكون ظروف التفاعل :

1. التفاعل يجري حسب الأنظمة المستمرة.
2. استخدام عوامل مساعدة ساحبة للماء مثل الألومينا.
3. استخدام أعمدة تقطير إستخلاصي لفصل الأنواع الثلاثة من الأمينات (الأولى والثانوي والثالثي).
4. درجة حرارة التفاعل 450 درجة مئوية وضغط 14 جو.

يمكن استخدام الأمينات المحضرة في صناعة منشطات السطوح Surfactant وفي صناعة المذيب التجاري المهم داي مثيل فورماميد DMF وفي صناعة بعض الكيماويات الخاصة بالمطاط مثل الثايورام (المستخدم كمعجل للمطاط) والمبيدات ووقود الصواريخ وفي صناعة كلوريد الكولين Choline Chloride الذي يعتبر من المضافات الغذائية المهمة للحيوانات.

بالإمكان تحضير الأمينات صناعياً من تفاعل هاليدات الألكيل العضوية مع الأمونيا فلو أخذنا مثلاً صناعة الأمين الأميلي Amyl amine من كلوريد الأميل كما في المعادلة التالية:



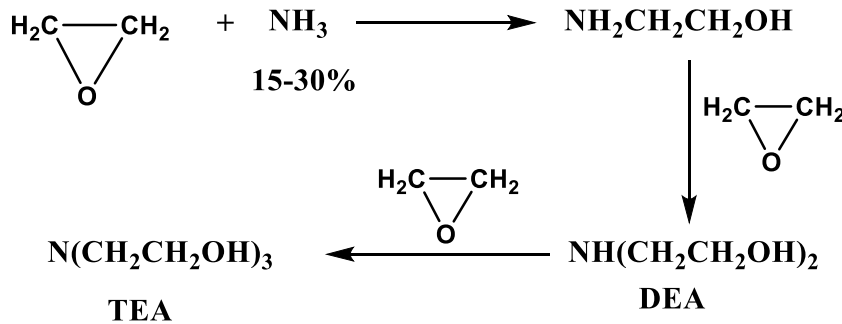
ظروف التفاعل:

- يحضر حسب نظام الوجبات
- يستخدم مفاعل ضغط Auto Glave
- درجة الحرارة 160 درجة مئوية
- ضغط 28 جو

الأمينات ذات الإستخدامات الصناعية المتميزة:

1. إيثانول أمين: Ethanol amine

يحضر صناعياً من تفاعل أوكسيد الأثيلين والأمونيا المائي



وتكون ظروف التفاعل :

- تفاعلات باعثة للحرارة
- درجة الحرارة 270-500 مئوية
- ضغط 105 جو

ويمكن إستخدام هذا الأمين في إستخدامات صناعية شتى منها:

- صناعة المطهرات للمرافق الصحية
- مواد منشطة للسطوح
- يدخل في الصناعات النفطية
- صناعة المورفولين
- صناعة الملمعات
- المبيدات
- صناعة الصابون

2. إيثيلين داي أمين : Ethylene diamine

ينتج صناعياً من تفاعل كلايكل الأثيلين أو داي كلوريد الأثيلين EDC مع الأمونيا ويجري إنتاجه من كلايكل الأثيلين بوجود عوامل مساعدة خاصة بالهدرجة مثل النيكل أو النحاس المستندة على الأولومينا أو التيتانيوم أو الاكاسيد الفلزية الأخرى ، أما في حالة الداي كلوريد الأثيلين فأن العملية لاتحتاج الى أية عوامل مساعدة.

ظروف التفاعل:

في حالة إنتاجه من كلايكل الأثيلين:

- درجة الحرارة 270-220 درجة مئوية
- ضغط 420-210 جو
- يتم فصل الناتج من مزيج التفاعل بإضافة هيدروكسيد الصوديوم الذي يحرر الأمونيا من كلوريد الأمونيوم والداي أمين من ملح الموجود بهيئة $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2$

إما في حالة إنتاجه من داي كلوريد الأثيلين :

- درجة الحرارة 200-100 درجة مئوية
- ضغط 10 جو
- يتم فصل الناتج من مزيج التفاعل بإضافة هيدروكسيد الصوديوم الذي يحرر الأمونيا من كلوريد الأمونيوم والداي أمين من ملح الموجود بهيئة $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_3\text{Cl})_2$

إستخداماته:

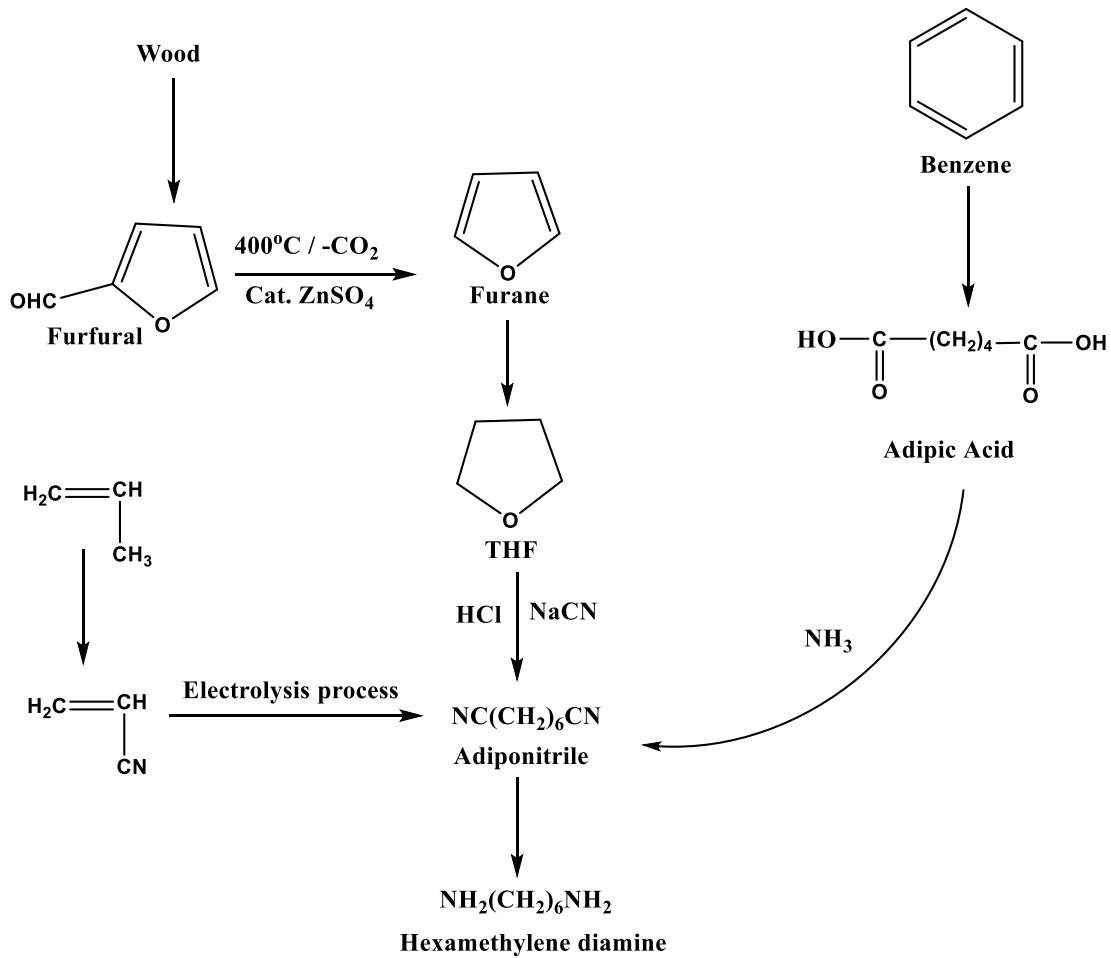
- يستخدم معظمه في صناعة المبيدات
- صناعة الراتنجات البوليمرية
- صناعة المواد الكلابية Chelating مثل EDTA

3. هكسا مثيلين داي أمين: Hexamethylene diamine

وهي المادة الأساسية لإنتاج ألياف النايلون ، وتوجد أكثر من طريقة لتحضير هذه المادة وهي:

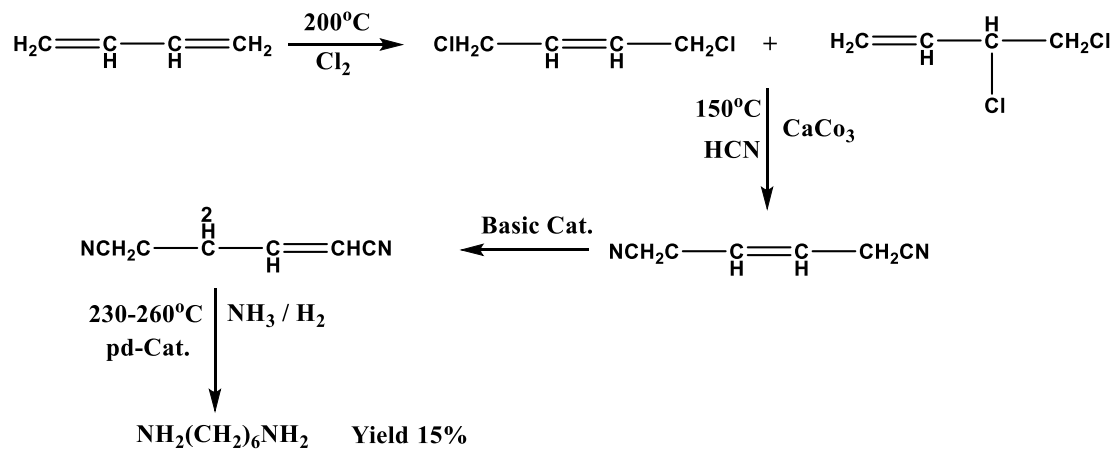
- باستخدام حامض الادييك
- باستخدام البروبلين (طريقة Monsanto)
- باستخدام البيوتاديين (طريقة Dupont)
- باستخدام الكابرولاكتام (طريقة Toray)

والمخطط التالي يوضح بعض الطرق لتحضير الهكسا مثيلين داي أمين.

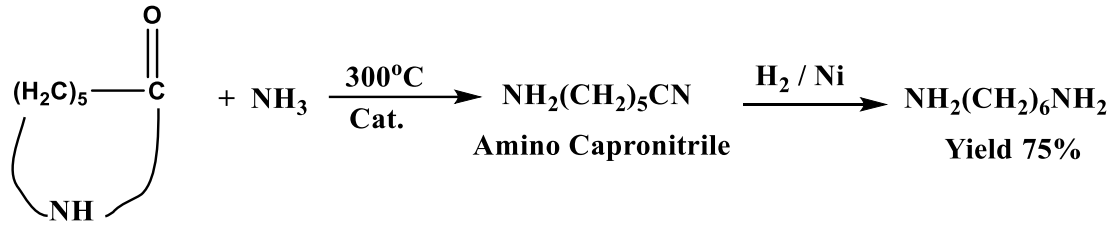


نلاحظ بأن الطرق الثلاثة الموضحة بالمخطط أعلاه تشترك في تحضير مادة واحدة وسطية وهي الاديونايتريل ومن ثم بالخطوة النهائية تتحول الى المادة الرئيسية.

أما طريقة Dupont المعتمدة على البيوتاديين فيحضر المركب وفق الخطوات التالية:



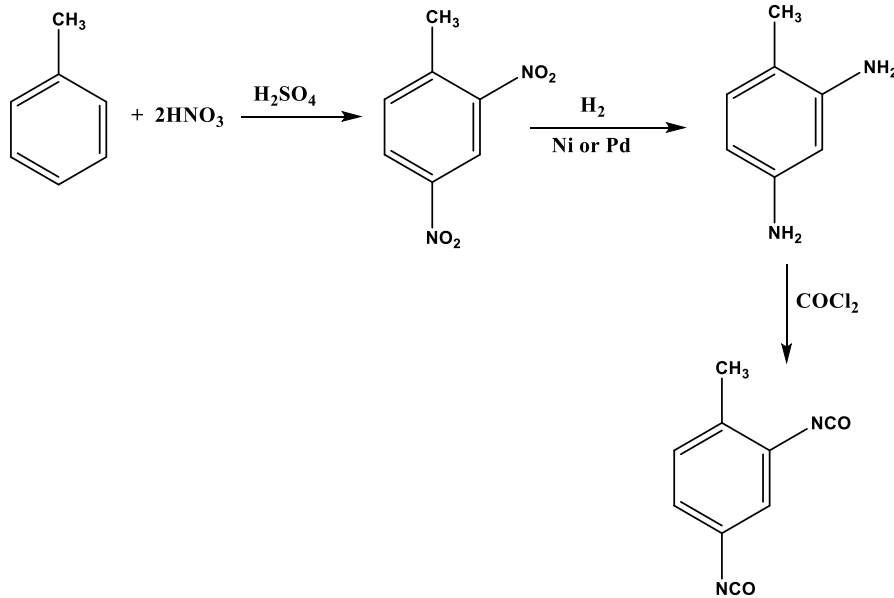
بالنسبة لطريقة **Toray** المعتمدة على تفاعل الكابرولاكتام مع غاز الأمونيا عند درجة حرارة أكثر من 300°C وفي الطور الغازي بوجود عامل مساعد صلب حيث يتكون أمينو كابرونتريل بانتقائية عالية وبنسبة تحويل تبلغ 75% وكالاتي:



صناعة الأيزوسيانات: Isocyanates

تعتبر الأيزوسيانات من المنتجات الصناعية المهمة ولعل أهم هذه المركبات هي 2,4-toluene diisocyanate (TDI) و Methylene diphenyl diisocyanate (MDI)، وتستخدم هذه المركبات في تحضير كافة أنواع البولي يوريثان (الإسفنج بأنواعه) علاوة على إستغلالها في تحضير أنواع أخرى من البوليمرات والمركبات الكيميائية.

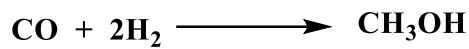
والمخطط التالي يوضح عملية تحضير الـ TDI



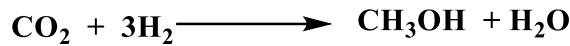
صناعة الميثانول من الغاز الصناعي:

ويدعى أيضاً بكحول الخشب لإمكانية تحضيره من التقطير الإتلافي للخشب أو حرق الخشب وتقطيرة بمعزل عن الهواء. تم تحضيره لأول مره سنة 1662م من قبل العالم روبرت بويل وأطلق عليه أسم (روح الخشب).

يحضر من تفاعل CO مع الهيدروجين عند درجة حرارة 300-400 درجة مئوية وتحت ضغط 300 جو وبوجود أكسيد الخارصين- أكسيد الكروم كعامل مساعد



يرافق هذه العملية تكوين نواتج عرضية مثل ROR وكحولات أخرى بنسبة % (0.3-0.5) وفي بعض العمليات الصناعية يستخدم CO₂ بدلاً من CO



وخلال العملية الصناعية فإن طريقة التحضير تمر بالخطوات التالية:

1. مرحلة تنقية الغاز الطبيعي Desulphurization
2. مرحلة التشكيل الكيميائي للغاز الطبيعي عن طريق تسخين الميثان مع CO₂ وبخار الماء ويمرر الخليط عبر عامل مساعد وحرارة 800 درجة مئوية فيتحول الميثان الى غاز التشبيد (CO & H₂) وهذا ينتج من تفاعل الغاز الطبيعي مع بخار الماء.
3. مرحلة إنتاج الميثانول الخام بالمفاعل
4. مرحلة التقطير وتنقية الميثانول الخام والوصول به الى المنتج النهائي حسب المواصفات العالمية.

إستخداماته:

1. بحدود 45% منه يستخدم لصناعة الفورمالديهايد
2. 10% منه يستخدم لصناعة ترفثالات الدايمثيل
3. 8% يستخدم في إنتاج ميثا اكريلات MMA
4. في إنتاج أمينات المثيل وحامض الخليك
5. إضافة الى أستخدامه على نطاق واسع كمذيب للعديد من المركبات الكيميائية

كيمياء البتروكيماويات

الحل الحراري لتكوين الألكينات والألكينات ومشتقاتها :

يعتبر الإيثان والبروبان والنفثا من المواد الأولية المستخدمة في صناعة الألكينات بواسطة عمليات الحل الحراري ، حيث تسخن هذه المواد الأولية أو أبخرتها المخففة بواسطة بخار الماء من خلال أمرارها في أنابيب مسخنة الى درجات حرارية عالية بحدود 850 درجة مئوية لفترة ثانية واحدة أو اقل ثم يبرد مزيج الغازات فجأة بعد خروجها من أنابيب التسخين .

فعند استخدام الإيثان كمادة أولية يتكون معظم الناتج من الأثيلين والهيدروجين مع كميات قليلة من الميثان والهيدروكربونات الأعلى ، أما عند استخدام البروبان والبيوتان كمواد أولية فتنكون عادة نسب أقل من الأثيلين بينما عند استخدام النفثا كمادة أولية يتكون عادة مزيج معقد من النواتج مثل البروبين والبيوتينات والبيوتاديين وكميات كبيرة من الكازولين ذات العدد الأوكتاني المرتفع.

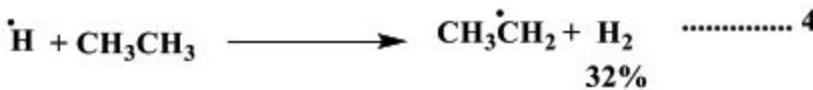
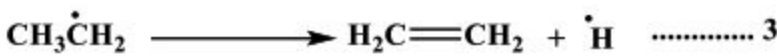
والمعادلات التالية توضح عملية الحل الحراري للإيثان :



وتتضمن تفاعلات الحل الحراري للإيثان تفاعلات الجذور الحرة المتسلسلة Free radical chain mechanism . ويعتقد بأن مرحلة البدء لهذه التفاعلات تتم بالإنشطار المتجانس للإيثان مكونة جذور حرة مثيلية والتي بإمكانها ان تقتنص ذرات هيدروجين من جزيئات الإيثان الأخرى:



تفقد جذور الأثيل المتكونة ذرة هيدروجين مكونة الأثيلين:



يلاحظ ان التفاعلين 4 و 2 هي المسؤولة عن مرحلة النمو والتكاثر في هذه العملية حيث يستمر هذين التفاعلين الى ان تحصل مرحلة الانتهاء بهذه الجذور الحرة بواسطة تفاعلات الازدواج.

إن معظم الجذور الأثيلية تتكون من التفاعل رقم (4) وليس من التفاعل رقم (2) لأن حركية التفاعل الملحوظة لا تتماشى مع النسب العالية للميثان التي تتكون في التفاعل رقم (2).

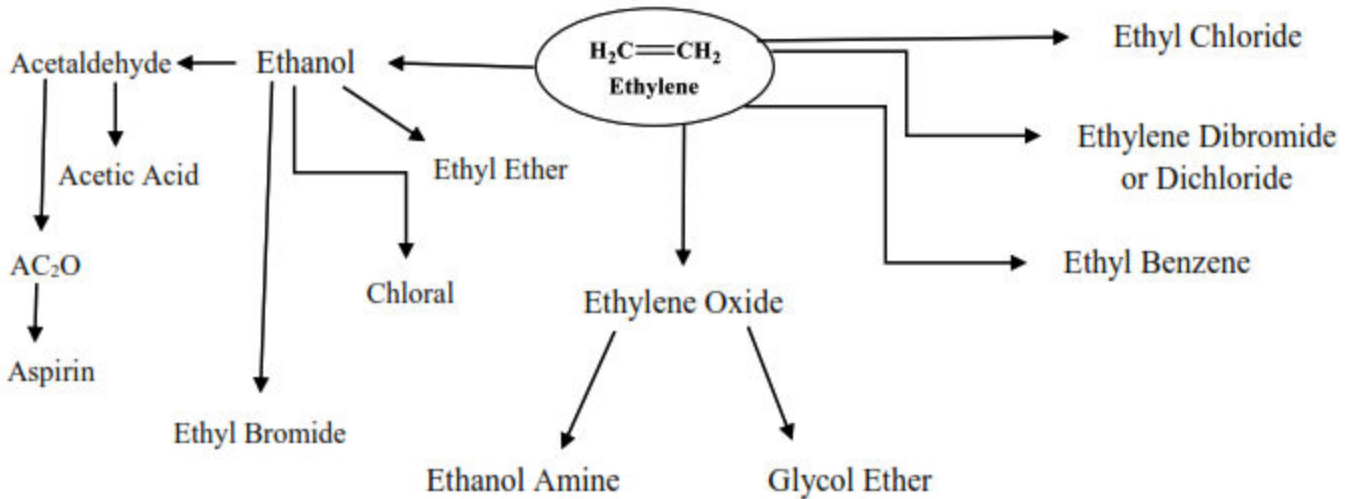
أما المركبات التي تتكون من أكثر من ذرتين كاربون فتكون نسبتها واطنة وتتكون عادة نتيجة تفاعلات الانتهاء أو البلمرة كما في التفاعلات التالية:



يستخدم مركب المونو إيثانول أمين في هذه العملية وذلك لإمتصاصه الغازات الحامضية التي تخرج أثناء إنتاج المواد ومن ثم يتم فصل النواتج بالتقطير التجزيئي تحت الضغط حيث يفصل الميثان من الجزء السفلي وبقية المركبات من الجزء العلوي.

إستخدامات الأثيلين:

المخطط التالي يوضح اهم المنتجات البتروكيمياوية التي تنتج صناعياً من الأثيلين:

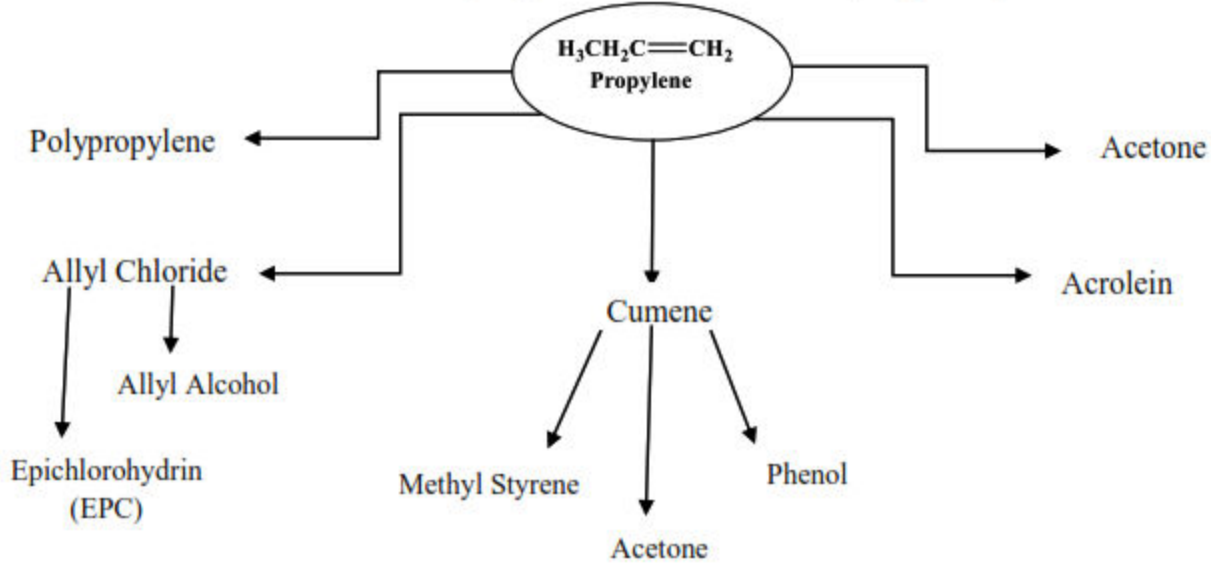


البروبلين :

يأتي بالدرجة الثالثة بعد الأثيلين والبنزين من حيث أهمية الصناعية في الصناعات البتروكيمياوية وتأتي أهمية هذا المركب لكونه يتكون كناتج عرضي لعمليات إنتاج الإثيلين إضافة الى إمكانية إنتاجه بواسطة عمليات الحل الحراري للبروبان والمواد الأولية الأخرى ، حيث ينتج البروبلين في العالم بكميات اكبر من الأثيلين غير ان معظم إنتاجه يستغل في الصناعات البتروكيمياوية حيث أن:

- 56% من إنتاجه العالمي يستخدم في إنتاج الكازولين بواسطة عمليات الألكلة

- 15% منه يستهلك في إنتاج البولي بروبيلين
 - أما النسبة المتبقية فتستخدم في إنتاج مركبات أخرى مثل الاكربونايتريل و أوكسيد البروبيلين وكحول الإيزوبروبيلي والكيومين وغيرها.
- والمخطط التالي يوضح اهم المنتجات البتروكيمياوية التي تنتج صناعياً من البروبيلين:



الحل الحراري لتكوين الأستيلين:

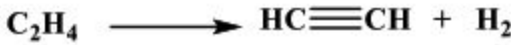
بالرغم من إمكانية إنتاج الأستيلين من مركبات لاعضوية مثل كربيد الكالسيوم الذي يمكن الحصول عليه من تسخين أوكسيد الكالسيوم مع فحم الكوك عند درجات حرارية عالية (2000 درجة مئوية)، فعند تفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء يتكون الأستيلين :



وعلى الرغم من ان هذه الطريقة قديمة في تحضير الأستيلين الا أنها غير إقتصادية لأسباب عديدة منها درجة حرارة التفاعل العالية وكمية الحرارة الهائلة اللازمة لحدوث تفاعل تكوين الكاربيد إضافة الى ذلك فإن المواد المتفاعلة مواد صلبة مما يجعل التعامل بها أكثر تكلفة وتعدد مراحل التفاعل وفقدان ثلث كمية الكربون المستخدم بهيئة أول أوكسيد الكربون . وعليه فقد حلت محلها العديد من العمليات المعتمدة على النفط ومشتقاته كواد أولية ، ومن هذه الطرق:

الطريقة الأولى: إنتاج الأستيلين بواسطة عمليات الحل الحراري للهيدروكربونات البارافينية (عملية ولف Wulff-Process) :

تعتمد هذه الطريقة أساساً على تفاعلات الحل الحراري التي تحدث للهيدروكربونات مثلاً:



ملخص العملية:

تتم العملية في أفران مبطنة بمواد مقاومة لدرجات الحرارة العالية حيث تعمل بشكل متناوب أحدهما يتم فيه التسخين والآخر يتم فيه الحل الحراري ، بعدها تبرد الغازات ويفصل الأستيلين من التيار الغازي بامتصاصه بواسطة الدايميثيل فورماميد DMF ومن ثم يفصل عن المذيب وتعاد تنقية المذيب لإستخدامه مره أخرى.

الطريقة الثانية: إنتاج الأستيلين بواسطة الأكسدة الجزئية للغاز الطبيعي (عملية Sachsse Process)

تعتمد هذه الطريقة على التفاعلين:



وتبلغ نسبة تحويل الميثان في هذه العملية حوالي (90-95%) وبحصيلة إنتاجية تبلغ 30% ، وتعرف هذه العمليات عادة بعمليات اللهب Flame Processes .

الطريقة الثالثة: طريقة القوس الكهربائي لإنتاج الأستيلين

لقد طورت العديد من العمليات الصناعية لإنتاج الأستيلين بإستخدام القوس الكهربائي في التسخين وتعتبر هذه الطريقة من التسخين من السبل الملائمة للتسخين السريع ومن أشهر هذه العمليات عملية Farbin وعملية Huels ، وتختلف هذه العمليات عادة في تصميم القوس الكهربائي والمواد الأولية المستخدمة.

في عملية Huels يدخل التيار الغازي الى داخل القوس الكهربائي الذي يوضع بين قطبي كاثود و أنود مبرده بالماء ويجري الغاز بسرعة تبلغ 1 كم/ثا وزمن مكوث الغاز داخل القوس الكهربائي حوالي 0.002 ثانية وتبلغ درجة الحرارة القصوى داخل القوس حوالي 1600 درجة مئوية.

ثم تبرد الغازات الخارجة من القوس الى حوالي 1000 درجة مئوية وذلك بأدخال تيار في الهيدروكربون الحاوي على $\text{C}_2\text{-C}_4$ حيث تعاني تفاعلات الحل الحراري مكونه الأثيلين والالكينات الأخرى. ويتكون المزيج الغازي الخارج من الوحدة على حوالي 35% وزناً من الأستيلين النقي وتبلغ الحصيلة لهذه العملية حوالي 45%.

ومن مساويء هذه الطريقة هو أستهلاكها العالي للطاقة الكهربائية الباهظة التكاليف.

الجوانب الاقتصادية لطرق إنتاج الأستيلين:

يعتبر مزيج الأستيلين مع الهواء وكذلك الأستيلين المسال من المواد شديدة الانفجار حيث يجب ان لايزيد الضغط المسلط عليه أكثر من 17.5 جو عند درجة حرارة 21 منوي لذلك يفضل إنتاج الأستيلين عادة عند موقع إستخدامه ولخطورته يتجنب نقله من مكان الى آخر . ويعتبر الأستيلين غير ثابت من الناحية الترمودايناميكية حتى عند درجات الحرارة الأعتيادية إذ يتحلل الى عناصره محرراً كميات كبيرة من الحرارة.



ان الأستيلين ينافس الأثيلين في الكثير من الإستخدامات لان تكاليف إنتاج الأثيلين أقل بكثير من تكاليف إنتاج الأستيلين ويعود سبب ذلك على عدة عوامل منها:

- صناعة الأستيلين تستهلك كميات أكبر من الطاقة وذلك بسبب حرارة التفاعل العالية إضافة الى الدرجات الحرارية المرتفعة التي تحتاجها العملية
- تصميم المفاعلات المستخدمة في إنتاج الأستيلين تكون اكثر تعقيداً وبالتالي أكثر تكلفة
- تكاليف فصل الأستيلين بالإستخلاص أعلى من تكاليف فصل الأثيلين بالتقطير

طرق إنتاج البيوتاديين:

وهو غاز سام فعال يدخل في تحضير العديد من المركبات الكيميائية وله أستخدامات كثيرة في الصناعات البتر وكيميائية والبوليمرات.

ولأهمية البيوتاديين الصناعية فقد تعددت عمليات إنتاجه من مصادر مختلفة مثل البيوتان والبيوتينات وكنواتج عرضية لعمليات الحل الحراري المستخدمة لإنتاج الأثيلين والبروبلين.

ان العملية المعتمدة على تحويل البيوتان الى البيوتاديين شديدة التأثير بالضغط فعند درجة الحرارة نفسها وتحت ضغط 0.167 جو تزداد الحصيصة الإنتاجية من 14% الى 49% ، ولعل من أهم العمليات الصناعية لإنتاج البيوتاديين من البيوتان هي عملية Houdry Process ، ففي هذه العملية يتم تسخين البيوتان الى درجة 620 درجة مئوية ويمرر الى المفاعل الحاوي على العامل المساعد تحت ضغط 0.2 جو ولكون التفاعل ماص للحرارة فيؤدي ذلك الى إنخفاض درجة الحرارة عند موقع العامل المساعد وعندما تنخفض درجة الحرارة الى 600 درجة مئوية يوقف ضخ البيوتان ويسحب الهيدروجين من المفاعل ثم يمرر الهواء الساخن لحرق الكربون المترسب على سطح العامل المساعد وهكذا تتوالى المفاعلات في العمل حيث تستخدم مفاعلات تعمل بشكل متوالي لكي يكون إنتاج المادة بشكل مستمر.

ظروف العملية:

- تبلغ الحصيصة حوالي 60% ونسبة تحويل قدرها 50%
- تستغرق العملية الدورية حوالي 15-35 دقيقة.
- المفاعلات مصنعة من الفولاذ ومبطنة بطبقة من السيراميك
- العامل المساعد المستخدم هو أكسيد الكروميك أو فوسفات الكالسيوم المسند على الألومينا
- تفصل النواتج بواسطة الأستخلاص بأستخدام خلات الأمونيوم أو الفورفيورال

صناعة البيوتادايين بإزالة الهيدروجين تحت ظروف مؤكسدة:

تمر هذه العملية بمرحلتين:

الأولى: يتم فيها إنتاج البيوتين من البيوتان الأعتيادي بالطرق الأعتيادية

الثانية: يتم تحويلها الى البيوتادايين بواسطة عملية إزالة الهيدروجين التأكسدية

ملخص العملية:

يتم تسخين مزيج الهواء والبخار المضغوط وينتج مع البيوتين المنتج من المرحلة الأولى ويمرر هذا المزيج على العامل المساعد المتكون من مزيج من أكسيد البزموت وأكسيد الموليبيديوم أو مزيج من أكسيد القصدير و أكسيد الأنثيمون وتجري هذه العملية عند درجة حرارة 450 – 550 مئوية وتبلغ الحصلة الأنتاجية لهذه العملية حوالي 90%.

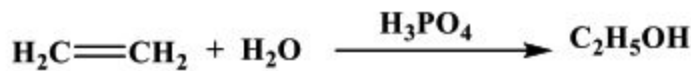
الطرق الصناعية لإنتاج بعض مشتقات الألكينات

تعتبر الألكينات والألكينات من المواد الأولية الأساسية لإنتاج العديد من البتروكيمياويات أما بشكل مباشر أو غير مباشر حيث تنتج عشرات المركبات من الأثيلين والأستيلين والبيوتينات وغيرها من الألكينات.

صناعة الكحول الأثيلي:

لقد كان الكحول الأثيلي ينتج في السابق من عمليات تخمر السكريات ولكن أخذت الطرق الصناعية البتروكيمياوية تحل محل العمليات القديمة إذ تعد في الوقت الحاضر المصدر الأساسي للكحول الأثيلي المستخدم للأغراض الصناعية.

(I) إنتاج الكحول الأثيلي من الأثيلين بإضافة الماء بوجود عامل مساعد



حيث يحتاج الطن الواحد من الكحول الأثيلي حوالي 515 كغم أثيلين وكميات قليلة من حامض الفسفوريك وهيدروكسيد الصوديوم.

إن تفاعل إضافة الماء الى الأثيلين تفاعل عكسي باعث للحرارة وبغية الحصول على نسب تحويل عالية من الكحول عند حالة التوازن تجري العملية في الظروف التالية :

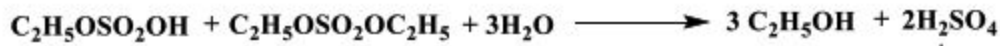
(a) إجراء التفاعل عند درجات حرارية منخفضة وتحت ضغط مرتفع وبأستعمال تراكيز عالية من الماء ، فقد لوحظ ان التفاعل يسير بسرعة مقبولة عند درجة حرارة 300 مئوي ولكن عند هذه الدرجة تكون نسبة التحويل الى الكحول الأثيلي من تفاعل مولات متساوية واطنة جداً وان لزيادة الضغط تأثير ملحوظ على موقع التوازن إلا أن الضغط المستعمل عملياً لرفع نسبة التحويل محدود بسبب الميل المتزايد لتكوين البوليمرات عند الضغوط العالية إضافة الى زيادة التكاليف الاقتصادية عند الضغوط العالية لذلك فإن الضغط المناسب هو بحدود 70 جو .

(b) زيادة نسبة (الماء: الأثيلين) المستخدمة في العملية وان النسبة المثلى لهذه العملية هي (0.6 : 1).

وتحت هذه الظروف المثلى تبلغ نسبة التحويل حوالي 4 - 5 وبحصيلة إنتاجية تقرب من 95%.

(2) إنتاج الكحول الأيثلي من أسترة الأثيلين والتحلل المائي:

تتلخص هذه العملية بامتصاص الأثيلين بواسطة حامض الكبريتيك لتكوين مزيج من كبريتات الأثيل الاحادية والثنائية واليت يتم تحللها مائياً لتكوين الكحول الأيثلي وحامض الكبريتيك المخفف حيث يتم تنقية الكحول بواسطة التقطير (بإستعمال التقطير الأيزوتروبي أو بإستعمال CaO) ويتم تركيز الحامض لإعادة إستخدامه.



Distillation

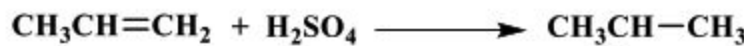
Ethanol Pure

Concentrate

Reuse

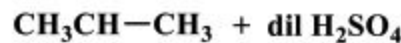
طرق إنتاج الكحول الأيزوبروبيلي من البروبين:

(1) الطريقة الأولى: إضافة الماء الى البروبين بوجود حامض الكبريتيك المركز حيث يتضمن التفاعل أولاً تكوين الكبريتات وثانياً عملية التحلل المائي



OSO₃H

H₂O



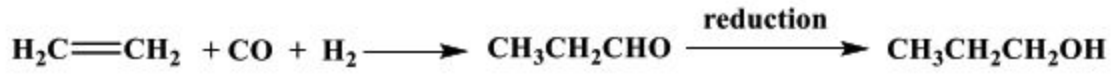
OH

حيث يتم فصل الكحول عن الحامض المخفف ويتم تنقيته بواسطة عمليات التقطير.

(2) الطريقة الثانية: إضافة الماء الى البروبين بوجود العوامل المساعدة

تجري هذه العملية بإضافة الماء الى البروبين بوجود حامض الفوسفوريك الصلب عند درجة حرارة 225-230 منوي وتحت ضغط 40 جو . أو باستخدام بعض العوامل الاخرى مثل أكسيد التنتستن عند 250-300 منوي وعند ضغط 200-300 جو، غير ان هذه العملية لها سيئة أساسية بكونها تحتاج الى بروبين نقي وهذا مايزيد من تكاليف العملية.

أما كحول البروبانول الأعتيادي n-propanol فينتج صناعياً من تفاعل الأثيلين والغاز الصناعي لتكوين الألديهيد والذي يختزل الى كحول البروبانول كما في المعادلة التالية:



كيمياء البتر وكيمياءات

Oxidation Processes : الأكسدة في الصناعات البتر وكيمياوية

تعتبر عمليات الأكسدة في الصناعات الكيمياوية من العمليات المهمة جداً وخاصة انها تعتمد على مواد أولية متوفرة ورخيصة نسبياً مثل الاوكسجين أو الهواء الجوي ، وينتج بهذه العملية مئات المركبات البتر وكيمياوية مثل الاسيت النيهيد و حامض الخليك و حامض الخليك اللامائي والاسيتون والاكربونتريل و حامض الاديك و مشتقاته وأوكسيد الأثيلين والفورمالديهيد والكحول المثيلي والفينول وغيرها و المشتقات اللاعضوية مثل حامض الكبريتيك و النترك و الفوسفوريك و أملاحها.

في عمليات الأكسدة الصناعية التي تجري على نطاق ضخم يتجنب إستخدام العوامل المؤكسدة القوية مثل البرمنكات والدايكرومات والكرومات والبيروكسيدات وهايپوكلوريت وغيرها وذلك لأسعارها المرتفعة نسبياً إضافة الى خطورتها بسبب صعوبة السيطرة على تفاعلات الأكسدة الباعثة للحرارة إضافة الى تأثيرها الجسماني وخاصة تسببها في الإصابة بأمراض السرطان التي تعتبر عملية الأكسدة بواسطة الجذور الحرة هي أحد اسباب هذا المرض.

الأكسدة المتضمنة على الجذور الحرة في الطور السائل Liquid phase free radical oxidation

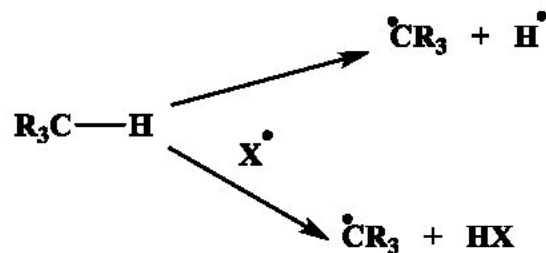
تعتبر عمليات الأكسدة في الطور السائل المتضمنة على الجذور الحرة بالغة الأهمية لسببين:

الأول: أهميتها في إنتاج المركبات الصناعية البتر وكيمياوية مثل الفينول و حامض الخليك والاسيتون والمركبات الوسطية في صناعة النايلون و حامض التيرفثاليك

الثاني: كونها مسؤولة عن تفاعلات الاكسدة و التفكك التأكسدي Oxidative degradation للعديد من المنتجات الصناعية عند إستخدامها مثل البوليمرات و المطاط وهي المسؤولة عن جفاف الأصباغ الزيتية.

الميكانيكة العامة للأكسدة : General mechanism of oxidation

إن عملية الأكسدة التي تحصل في الهيدروكاربونات تتضمن كسر أصرة C-H أو C-C مكونة جذور حرة تبدأ بالتفاعل:

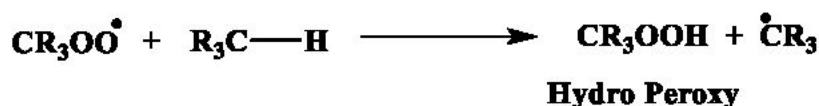


حيث ان (R) تكون عبارة عن هيدروجين أو اي مجاميع مختلفة أخرى

الخطوة الثانية من عملية الأكسدة هي إرتباط الاوكسجين بالجذر الحر لتكوين جذر البيروكسي:

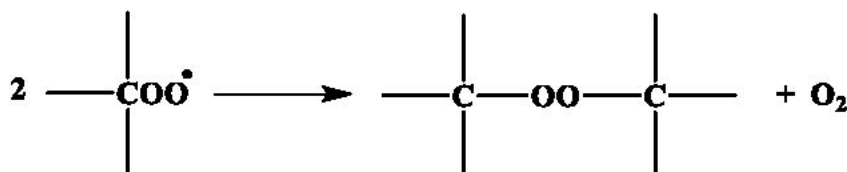
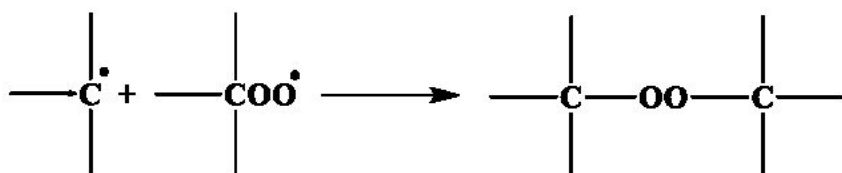
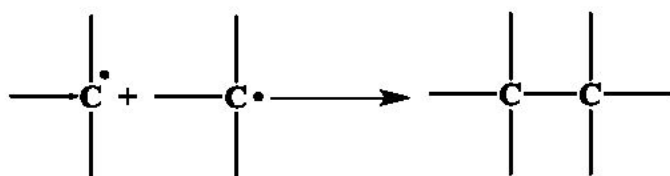


ويقوم هذا الجذر بإقتصاص جذر هيدروجين لتكوين نوع آخر من المركبات يسمى هيدروبيروكساید Hydro Peroxide :

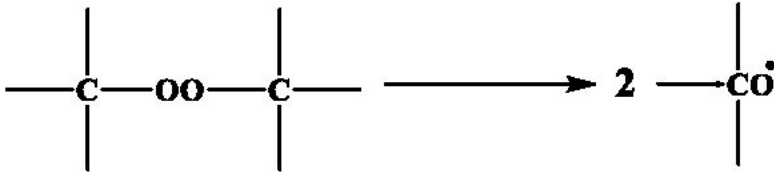
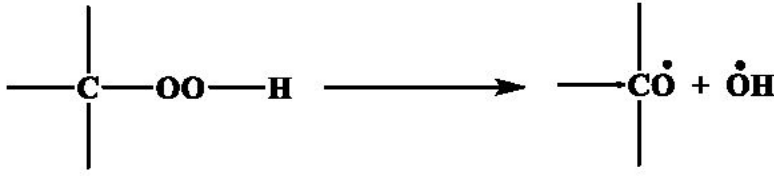


وهكذا تستمر التفاعلات ، لهذا السبب تسمى بالتفاعلات المتسلسلة Chain Reactions

أما مراحل الانتهاء فتكون أغلبها من نوع الازدواج Coupling :



إضافة إلى ذلك فإن جزء من هذه المركبات تكون قلقه وممكن ان تتفكك بالحرارة أو الضوء كما في التفاعلات التالية:



ملاحظة: يمكن ان تحدث تفاعلات البدء بأربع طرق وهي:

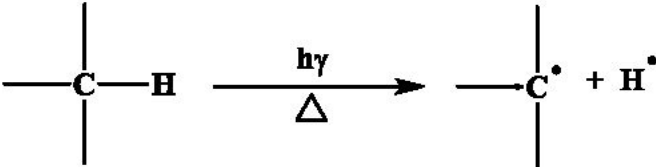
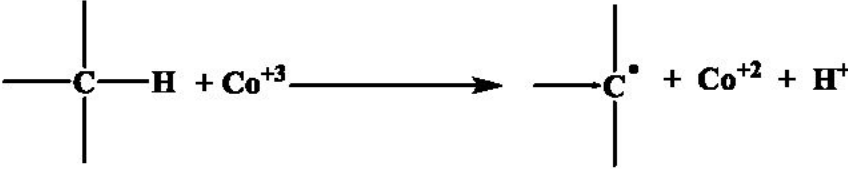
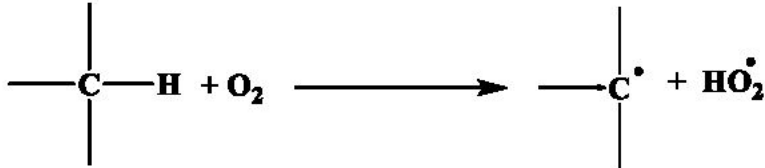
(a) حرارة

(b) ضوء

(c) أوكسجين

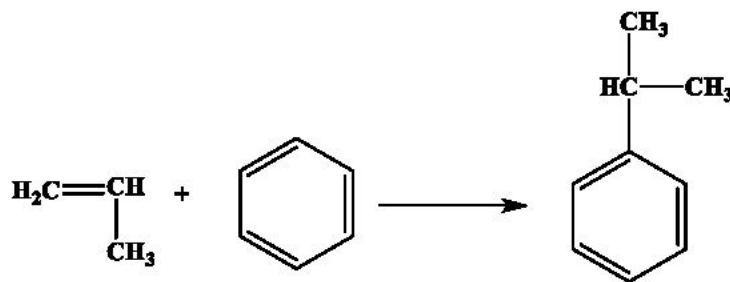
(d) وجود بعض أثار الفلزات التي قد تكون مصدرها من المفاعلات التي تحدث فيها التفاعلات أو بقايا لعوامل مساعدة.

وتكمن صعوبة عمليات الأكسدة في مرحلة بدئها فحالما تبدأ عملية الأكسدة تبدأ تفاعلات التكاثر بالحنوث مؤدية إلى زيادة سرعة التفاعل ، وفي العمليات الصناعية تنظم المفاعلات بحيث يبقى جزء من الهيدروبيروكسيد موجوداً باستمرار في المفاعل لكي يستمر التفاعل بسرعة مقبولة أثناء سير العملية بالرغم من ان معظم تفاعلات الأكسدة في الطور السائل ذاتية التحفيز أي بدون حاجة إلى عوامل مساعدة إلا أنه في بعض العمليات تستعمل أملاح الكوبلت أو المنغنيز مثل نثانات الكوبلت حيث تؤدي إلى زيادة سرعة إنشطار الهيدروبيروكسيد

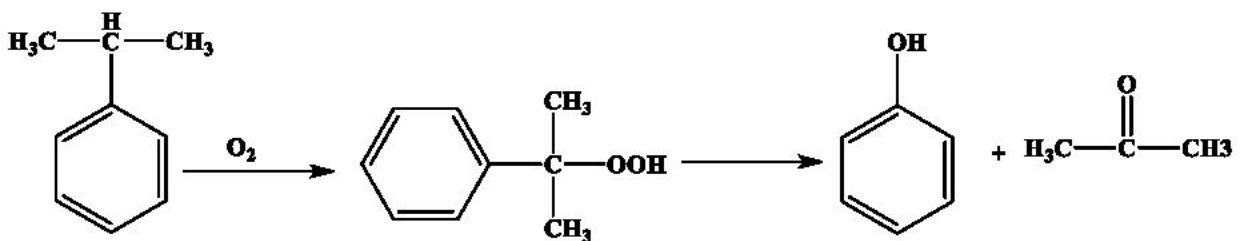


أكسدة الكيومين لإنتاج الفينول والأسيتون:

يتم إنتاج الكيومين صناعياً من إضافة البروبين إلى البنزين بوجود حامض الفوسفوريك الصلب كعامل مساعد في الطور البخاري أو تفاعل الألكة في الطور السائل بوجود H_2SO_4 أو AlCl_3 كعامل مساعد وتجري العملية الخاصة بالطور البخاري عند درجة 250 درجة مئوية وضغط 25 جو وكما هو الحال في تحضير أثيل بنزين فيرافق التفاعل تكوين متعدد الكيلات البنزين polyalkyl benzene وقد ينتج في التفاعل مركبات ذات وزن جزيئي أعلى بسبب بلمرة البروبين ويمكن التقليل من حدوث هذين التفاعلين الجانبيين باستخدام زيادة من البنزين ، وتبلغ الحصيلة الإنتاجية لهذه العملية حوالي 90% نسبة إلى البروبين وحوالي 97% نسبة إلى البنزين.



ويتم أكسدة الكيومين بوجود الأوكسجين لينتج الفينول والأسيتون:

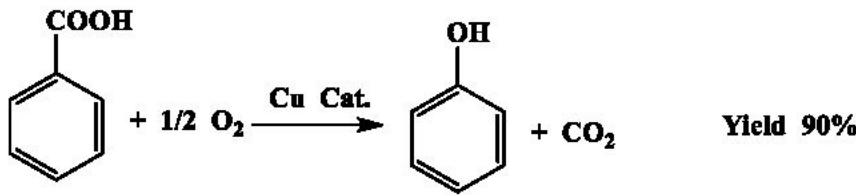
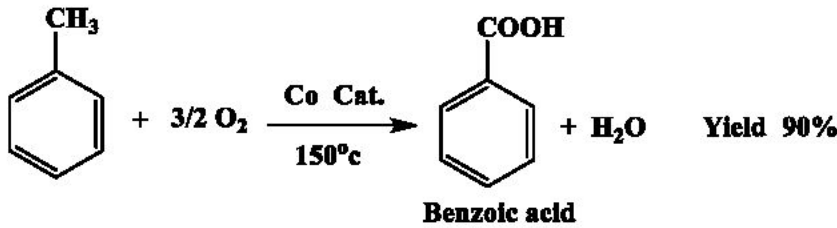


ويمكن تلخيص طريقة عمل أكسدة الكيومين بالنقاط التالية:

1. يمزج الكيومين مع محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم NaOH للمحافظة على حامضية التفاعل pH بحدود 6-8 ويضخ الى مفاعل الأكسدة.
 2. يلاقي المزيج الهواء عند حرارة 110-115 درجة مئوية لتكوين هيدروبيروكسيد الكيومين.
 3. بعدها يمرر الى مفاعل الإنشطار لفصل الفينول عن الاسيتون بدرجة حرارة 70-80 مئوي وبوجود كميات قليلة من حامض الكبريتيك H_2SO_4 ، ولزيادة التقيية تتم عملية الفصل تحت الضغط المخل.
- في العمليات الحديثة يتم أكسدة الكيومين على هيئة مستحلب في محلول مخفف من كاربونات الصوديوم الفينول المتكون قد يعمل كمادة مانعة للأكسدة.

أكسدة التلوين لإنتاج الفينول من خلال تكوين حامض البنزويك :

تعتمد هذه العملية الصناعية لإنتاج الفينول على أكسدة التلوين لإنتاج حامض البنزويك و ثم إجراء المزيد من الأكسدة لتكوين الفينول وفق المعادلات التالية:



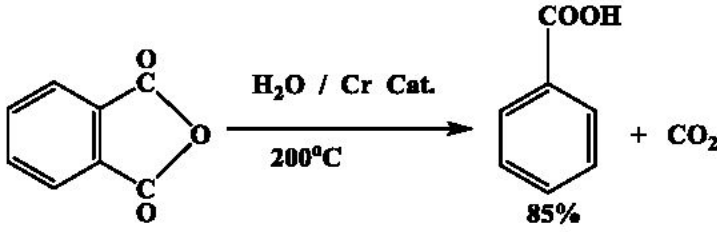
ملخص العملية:

تتم العملية بمرحلتين:

المرحلة الأولى: في الطور السائل بواسطة الهواء وعامل مساعد من نفايات الكوبلت وبدرجة حرارة 150 مئوي وضغط 5-50 جو.

ويتم بعدها إستخلاص حامض البنزويك المتكون بواسطة الماء الساخن ويتم فصل الطبقة المائية ومن ثم يفصل الحامض منها.

ملاحظة: يمكن تحضير حامض البنزويك من عملية التحلل المائي لحامض الفثاليك اللامائي :



ولكنها تكون غير مرغوب فيها اقتصادياً بسبب أسعار المواد الأولية المرتفعة

المرحلة الثانية:

تجري في الوسط السائل وذلك بإمرار مزيج من الهواء و بخار الماء على حامض البنزويك المحتوي على بنزوات النحاسيك كعامل مساعد وبنزوات المغنسيوم كعامل منشط ودرجة حرارة 230 مئوي وضغط 1.4- 1.7 جو حيث يتفطر الفينول حال تكونه.

يعتبر حامض البنزويك من المركبات المهمة حيث يستغل حوالي 30% من إنتاج العالمي في صناعة بنزوات الصوديوم الذي يضاف الى الإغذية المعلبة ويستغل حوالي 30% منه أيضاً في صناعة الملدنات التي تضاف الى الراتنجات البوليمرية مثل بولي كلوريد الفايثيل وبولي خلات الفايثيل أما الجزء الآخر من الحامض فيستخدم في صناعات أخرى متنوعة مثل كلوريد البنزويل والفينول

بالرغم من إمكانية إنتاج الفينول بطرق صناعية أخرى لاتنافس إقتصادياً الطريقتين السابقتي الذكر وخاصة طريقة كيومين بسبب طبيعة المواد الأولية المسببة للتآكل أو بسبب أسعارها المرتفعة نسبياً ومن هذه الطرق:

1. صناعة الفينول من سلفونات البنزين : حيث تتم سلفنة البنزين بواسطة حامض الكبريتيك المركز ويجب إزالة الماء الناتج من التفاعل لتجنب تخفيف الحامض حيث تتوقف عملية السلفنة عند ما يقل تركيز الحامض دون 78% ، ويتم إزالة الماء بواسطة التقطير الأوتروبي ، ثم يضاف ناتج السلفنة بسرعة الى حوض التعادل الحاوي على محلول كبريتيت الصوديوم ويمكن إستخدام كربونات الصوديوم أيضاً ، ومن ثم يتم صهر الناتج (سلفونات الصوديوم) مع هيدروكسيد الصوديوم في وحدة الصهر عند درجة 300 درجة مئوية ويستخدم 3 مولات من هيدروكسيد الصوديوم لكل مول واحد من سلفونات الصوديوم وبعدها يفصل الفينول يتم تنقيته بالطرق المألوفة.

ان هذه الطريقة غير مرغوب فيها إقتصادياً بسبب طبيعة المواد المسببة للتآكل وتعدد مراحل العملية ويمكن الإستفادة من النواتج العرضية مثل كبريتات وكبريتيت الصوديوم في صناعات اخرى مثل الصناعات الورقية.

2. صناعة الفينول من الكلوروبنزين: وفي هذه العملية يمزج كل مول من الكلوروبنزين مع 10% وزناً من داي فنيل إيثر و10-15% من المحلول المائي للصودا الكاوية وتضاف الى مزيج التفاعل كميات قليلة من مواد اخرى مثل الامينات التي تسلك مواد مانعة للتآكل وبعض المواد المستحلبة وبعض أملاح النحاس كعوامل مساعدة .

ان هذه العملية لها بعض السلبيات الأقتصادية من كلفة المواد الاولية وتكوين نواتج عرضية يصعب فصلها وإستعادتها لكي تكون العملية مجدية إقتصادياً مثل أورثوبارافينول فينول وداي فنيل إيثر.

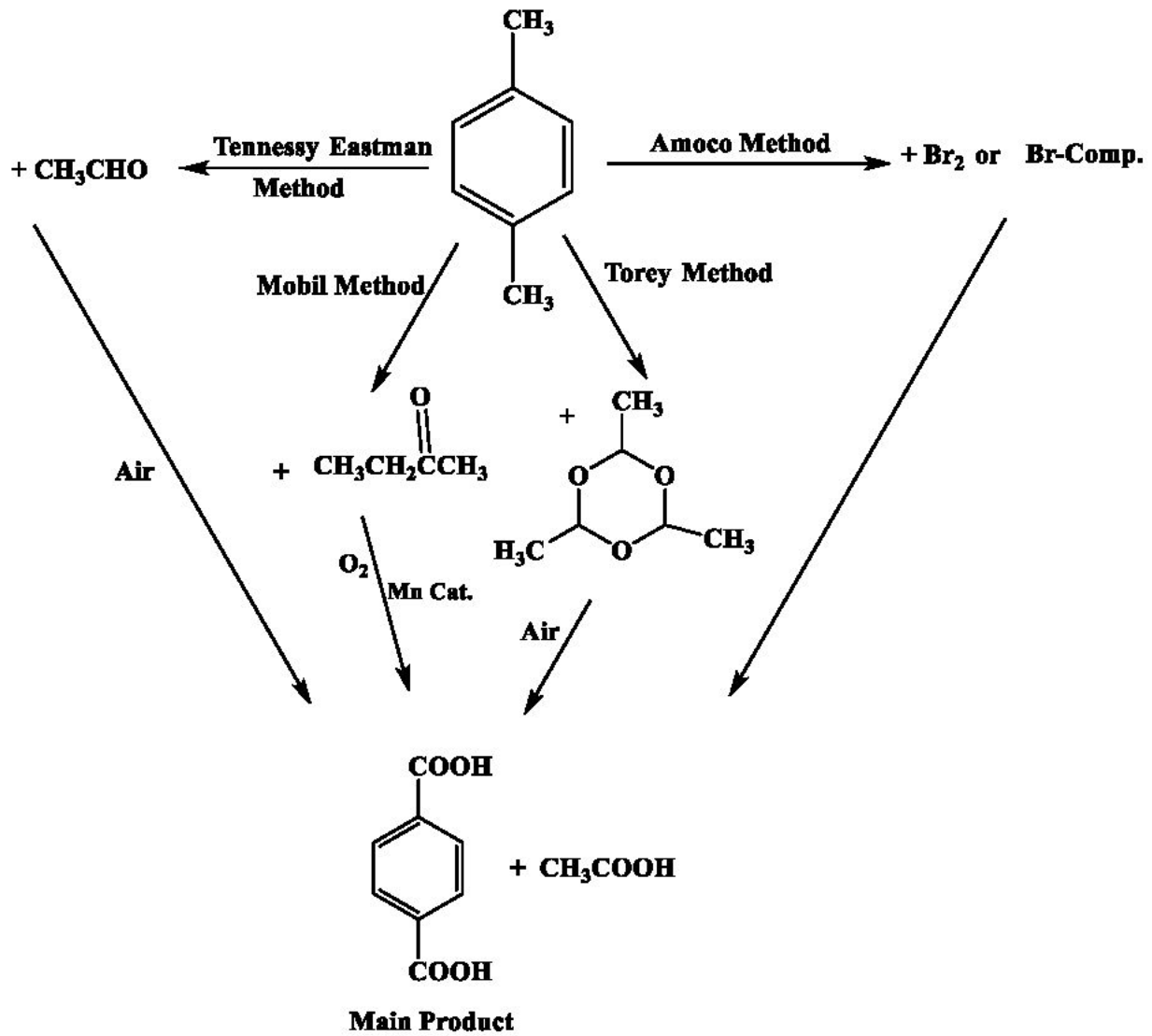
طرق إنتاج حامض التيرفثاليك:

يعتبر حامض التيرفثاليك ومشتقاته وخاصة تيرفثالات الداى مثل DMT من المركبات المهمة صناعياً في إنتاج البولي إستر التي تستخدم كإلياف أو رقائق .

تعتبر طريقة أموكو Amoco process لإنتاج حامض التيرفثاليك النقي الصالح للبلورة الى البولي أستر من أهم الطرق الصناعية لإنتاجه وتعتمد هذه الطريقة على أكسدة الكيلات البنزين مثل البارابنزين بوجود العوامل المساعدة المحتوية على أملاح الكوبلت والمنغنيز ومركبات البروم كمنشطات في مذيب عضوي مثل حامض الخليك حيث يمكن أكسدة البارازايلين مباشرة الى حامض التيرفثاليك بوجود العامل المساعد في حامض الخليك وبحصيلة قدرها 90%.

من أهم الصعوبات التي واجهت هذه العملية الصناعية هو تنقية الحامض من النواتج العرضية مثل البنزاليدهايد غير أنه يمكن في الوقت الحاضر الحصول على الحامض بنقاوة عالية يصلح للبلورة وذلك بإختزال النواتج العرضية مثل البنزاليدهايد بوجود عوامل مساعدة الى مركبات ذائبة.

ان المادة الاساسية لإنتاج حامض البنزويك هو P-Xylene وبصورة عامة هنالك اربع طرق لإنتاج حامض البنزويك من البارازايلين موضحة في المخطط أدناه:



علماء إن هذه الطرق تختلف فيما بينها بالحصيلة النهائية للناتج ولكل طريقة محاسنها ومساؤها ولكن الطريقة المفضلة هي طريقة Amoco وذلك لعدم إستخدامها مواد إضافية التي تزيد من التكلفة وتؤدي الى تكوين نواتج عرضية. ولعل من أهم سلبيات طريقة أموكو هو استخدامها مركبات البروم التي لها طبيعة أكالة corrosive عند درجات الحرارة العالية نسبياً (أعلى من 150 مئوي) وعليه يجب ان تكون جميع أجزاء الوحدة مصنوعة من التيتانيوم والتنتاليوم المقاومة للتآكل.