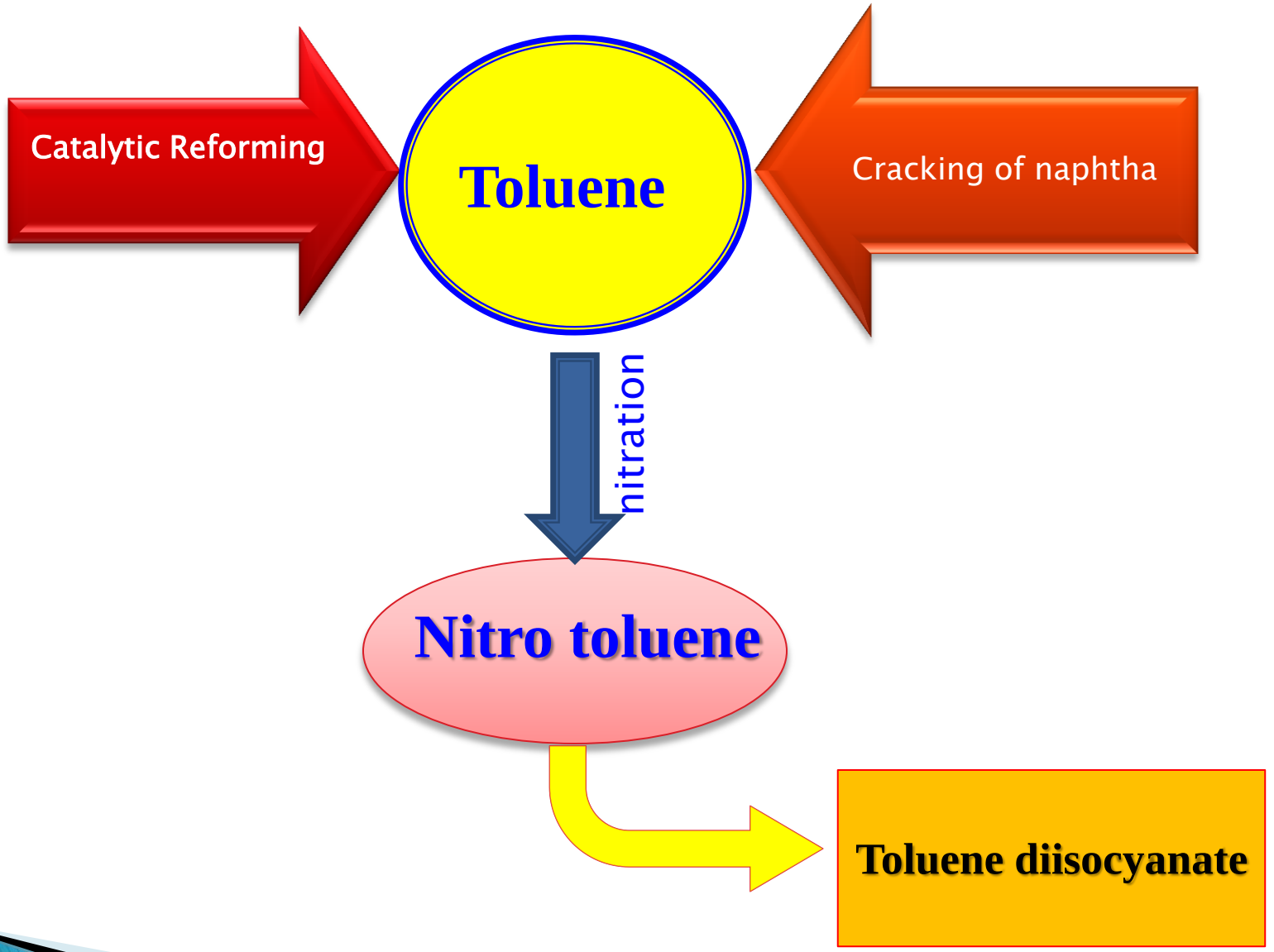
محاضرات
كيمياء النفط والبتروكيماويات

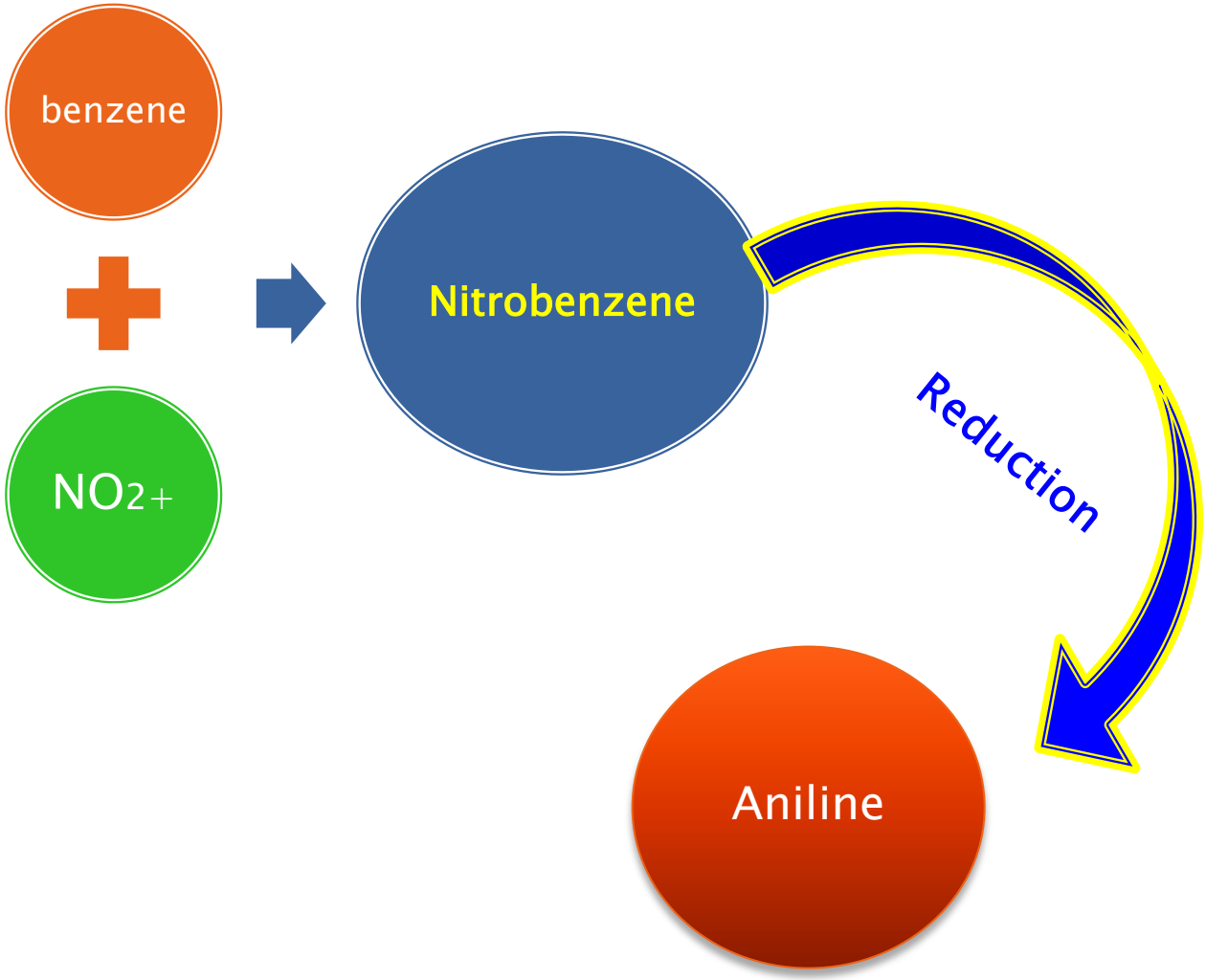
المرحلة الثالثة
٢٠٢٠-٢٠٢١

المحاضرة العاشرة

10 March 2021

مراجعة للمحاضرة السابقة


Catalytic Reforming
Toluene
Cracking of naphtha
nitration
Nitro toluene
Toluene diisocyanate


benzene
NO_2^+
Nitrobenzene
Reduction
Aniline

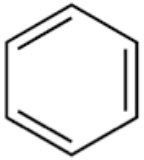
طريقة كاتارول لأنتاج المركبات الأروماتية

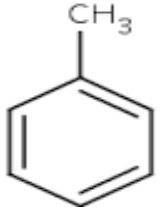
Aromatics production by Catarole process

تتضمن هذه الطريقة عملية الحل الحراري للبترول البارافيني تحت ظروف دقيقة من ضغط ودرجة حرارة وزمن تماس، ان من المفضل في هذه العملية استخدام البترول البرافيني المتكون مما يلي:

البارافينات ٨٣% وزناً، المركبات الأروماتية ٥%، الأوليفينات ٢%، النفثينات ١٠%.

لايستخدم الهيدروجين في هذه العملية كما في العمليات السابقة حيث تتكون الألكينات من عمليات الحل الحراري مثل الأثيلين والبروبلين والبيوتادايين والبيوتينات ثم تتفاعل الألكينات مع الدايينات لتكوين المركبات الأروماتية (Diels-Alder reaction):

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CH_2 \rightarrow 2H_2 +$$ 

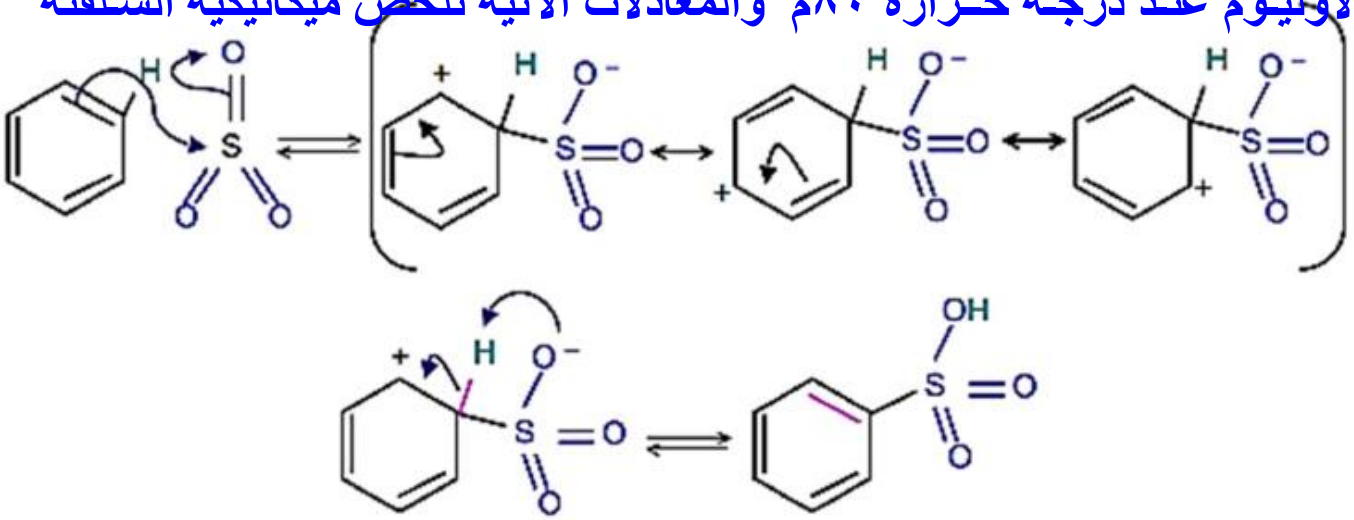
$$CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CH_2-CH_3 \rightarrow 2H_2 +$$ 

ثانيا: تفاعلات السلفنة : تعتبر تفاعلات السلفنة من التفاعلات المهمة صناعيا وذلك بسبب استخدام المركبات الاروماتية المسلفنة كمواد وسطية لانتاج الكثير من المشتقات الصناعية المختلفة وكذلك الصفات التكنولوجية الجيدة التي تكتسبها نواتج التفاعل والتي تتمثل بزيادة قطبية الجزيئة الامر الذي يؤدي إلى زيادة ذوبانها بالماء

. حيث تمثل عمليات الصباغة بالمواد الحاوية على مجموعة السلفونيك تفسيرا جيدا لذلك . تجري عملية السلفنة باستخدام حامض الكبريتيك المركز أو الاوليوم (حامض الكبريتيك المركز الداخن) أو غاز ثالث اوكسيد الكبريت . يفضل استخدام حامض الكبريتيك المركز الداخن في عمليات السلفنة لكونه يعطي نواتج اعلى وتكون كمية الماء المتحررة من التفاعل قليلة (بسبب امتزاج الماء الناتج مع SO) وكذلك يمكن السيطرة على سرعة وحرارة التفاعل بسهولة عكس ما يحدث عند استعمال كل من حامض الكبريتيك المركز وغاز ثالث اوكسيد الكبريت . }مراجعة ميكانيكية السلفنة في موضوع الكيمياء العضوية للسنين السابقة{ من الامثلة على عملية السلفنة المستخدمة في الصناعات البتروكيمياوية هي :

سلفنة البنزين

يمكن سلفنة البنزين في درجات حرارة بين (٧٠ – ١١٠) وباستخدام حامض الكبريتيك المركز ويجب في هذه الحالة ازالة الماء عن طريق التقطير المستمر وكذلك يمكن اجراءها باستخدام الاوليوم عند درجة حرارة ٨٠م والمعادلات الآتية تلخص ميكانيكية السلفنة



لحامض بنزين السلفونيك استخدامات كثيرة ومنها تحضير الفينول كما في المعادلات التالية

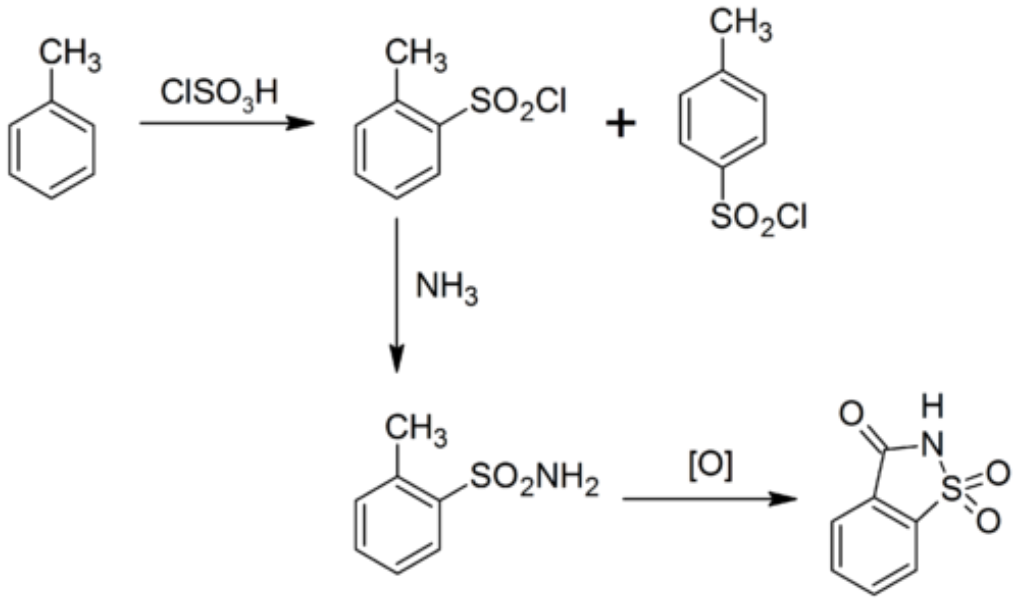
$$C_6H_5SO_3H + 2Na2SO_3 \longrightarrow C_6H_5SO_3Na + SO_2 + H_2O + Na_2SO_4$$

$$C_6H_5SO_3Na + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

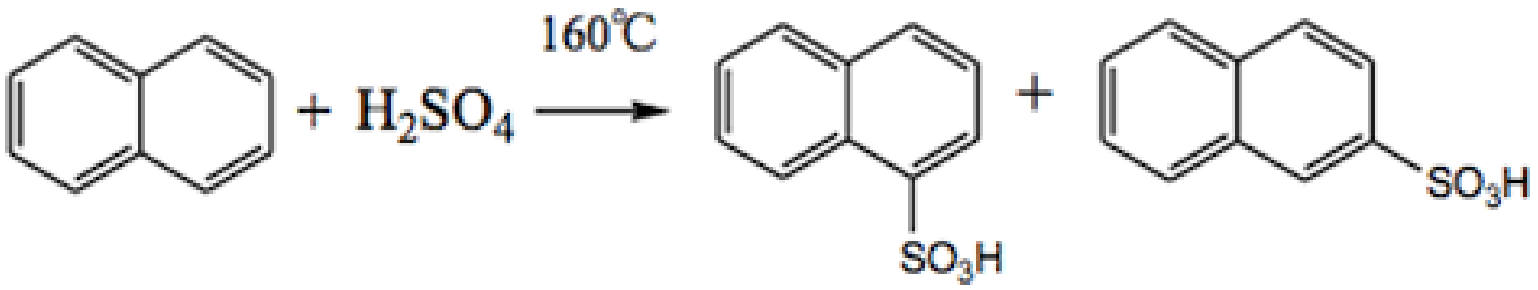
$$C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

لا تفضل عملية السلفنة باستخدام غاز SO3لانها تعطي نواتج عرضية كثيرة وليست لها اهمية صناعية كبيرة . إن عملية السلفنة الثانية أي ادخال مجموعة سلفونيك ثانية على حلقة البنزين تحتاج إلى ظروف قاسية وذلك بسبب انخفاض فعالية الحلقة بسبب وجود SO3Hعلى الحلقة

سلفنة التولوين : يتم الحصول على حامض السلفونيك تولوين من خلال تفاعل التولوين مع زيادة من حامض الكلوروسلفونيك وعند درجة حرارة (صفر –٥٠٠)م يستخدم هذا الحامض لانتاج الكريسول وكذلك لانتاج مادة السكرين وذلك بتصنيع مادة كلورورسلفونات للتولوين ثم مفاعلتها مع الامونيا فيؤكسد الناتج ثم يسخن إلى درجة حرارة مناسبة للحصول على السكرين وكما موضح في المعادلات

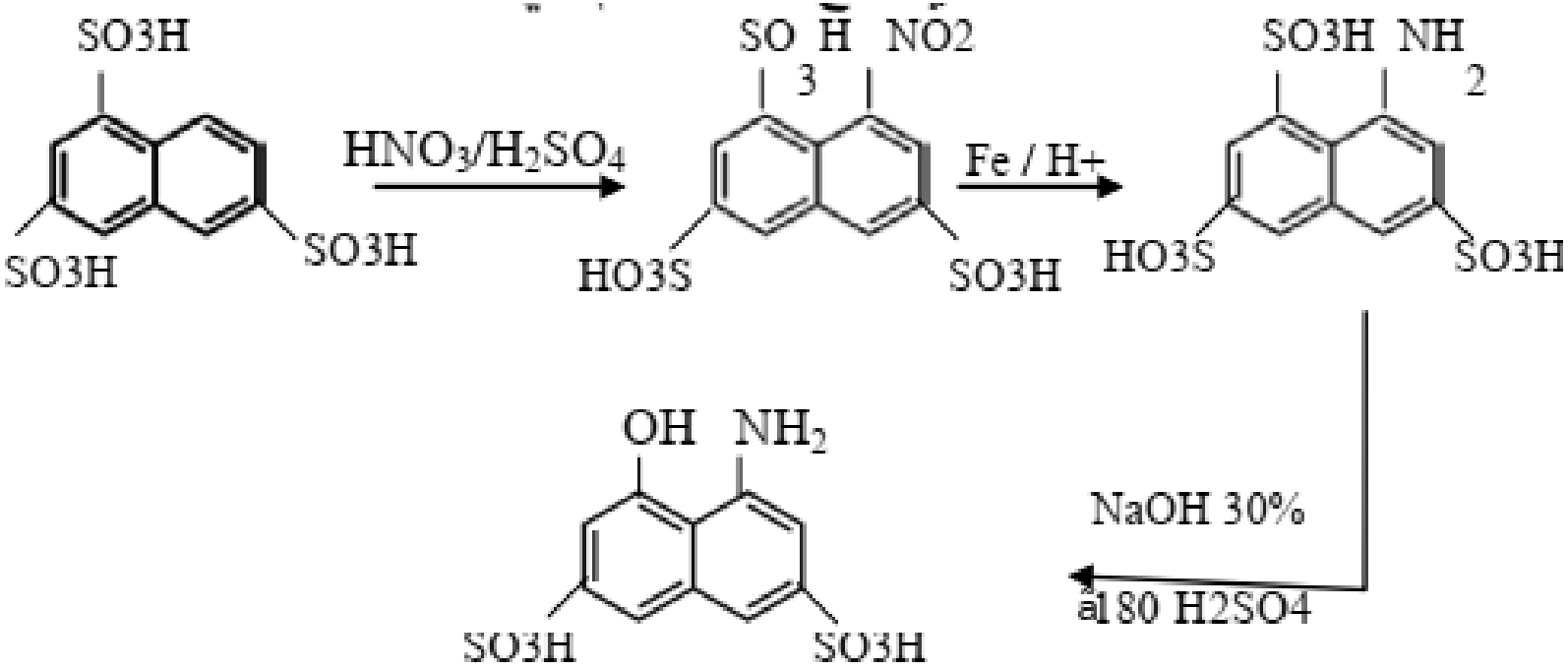


سلفنة النفثالين : تمتاز حوامض سلفونيك النفثالين باهمية صناعية كبيرة في مجال صناعة مركبات وسطية لأغراض الصبغات النسيجية . تلعب درجة حرارة التفاعل اهمية كبيرة في صيغة المركب الناتج من خلال عملية السلفنة التي تجري للنفثالين فعند درجة حرارة ٦٠°م يكون التعويض في الموقع ١ أو الفا وعند زيادة درجة الحرارة إلى ١٦٠°م يكون الناتج تعويضا في الموقع ٢ (بيتا)



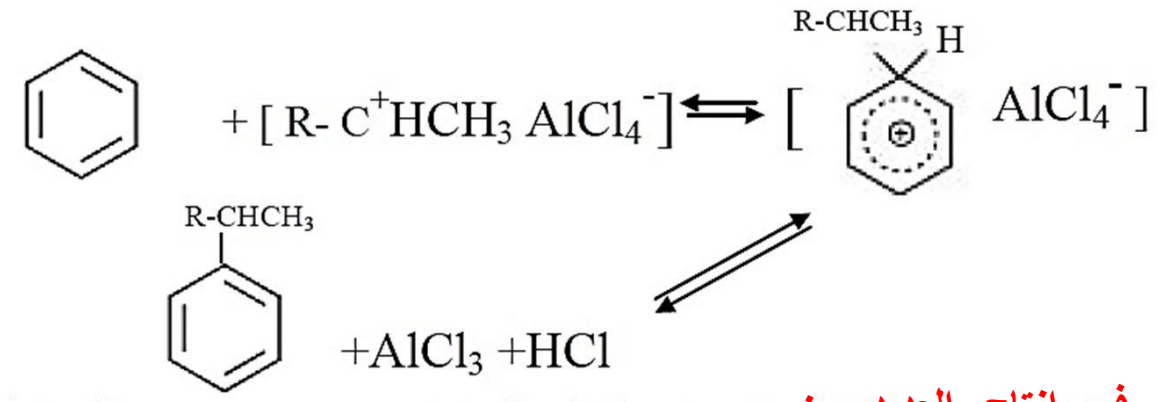
(1)

كـذلك يمكـن الحصـول علـى مشـتقات النفثـالين حاويـة علـى اكثـر مـن مجمـوعتي سلفونيك ونستخدم لانتاج مركبـات صـبغية مهمـة مثـل اسـتخدام المركـب الآتـي ويسـمى حامض H عند استخدامه كاحادي ملح الصوديوم في الصبغات النسيجية .



ثالثاً ـ تفاعلات الالكلة : يمكن اجراء عملية الالكلة باستخدام اكثر من نوع من انواع المواد المؤلكلة إلا أن اكثر هذه المواد استخداما على النطاق الصناعي هي الاوليفينات لكونها احدى نواتج الصناعات البتروكيمياوية وتوفرها بكلفة قليلة قياسا إلى بقية عوامل الالكلة الاخرى . تتفاعل جزيئة الاوليفين مع العامل المساعد الذي غالبا ما يتكون من كلوريد الالمنيوم اللامائي مع قليل من كلوريد الهيدروجين حيث يتكون ايون الكاربونيوم أو يتكون معقد مستقطب من جزيئة الاولفين والعامل المساعد ويجري التفاعل كما يلي

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + AlCl_3 + HCl \longrightarrow [\, R\text{-}C^{+}HCH_3\ AlCl_4^{-}\,]$$



يستخدم هذا النوع من التفاعلات في انتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الستايرين والايثل بنزين والكيومين وكذلك الكيلات البنزين المستخدمة في صناعة المنظفات

الكيلات الفينول : تستخدم الكيلات الفينول كمواد وسطية في انتاج العوامل الفعالة للسطح)المنشطة للسطوح(مثل نونيل – الفينول