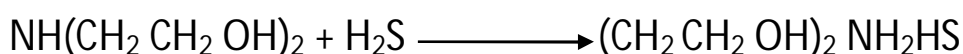
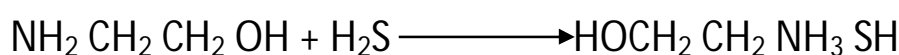


ب.أما اذا كانت النسبة عالية فيستخدم غاز مناسب لأمتصاص غاز H_2S ويستخدم السائل مرة اخرى بعد التخلص من الغاز وهناك طريقتان تقليديتان :

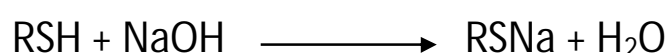
1.طريقة (شل فوسفات) حيث يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم حيث يتم الحصول على فوسفات ثنائي البوتاسيوم الحامضية ومركبات البوتاسيوم



2.أما الطريقة الثانية فيستخدم فيها أمينات عضوية مثل الأيثانول أمين أو ثنائي ايثانول امين .

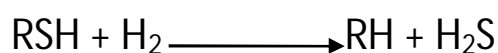


2.ازالة مركبات المركبتان :تعتبر المركبتان من المركبات الغير مرغوب فيها بسبب رائحتها الكريهة لذلك يجب التخلص منها حيث تجري عمليات تنقية للنفط الخام من هذه المركبات بتحويلها الى مركبات أقل ضررا أو مقبولة ويمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاوية حيث تكون مركبات مذابة في الصودا كاوية

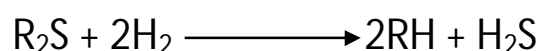


3.التنقية بالهيدروجين :تعتبر هذه الطرق من الطرق المهمة تجاريا وتستخدم على نطاق واسع لكونها عملية متعددة الوظائف حيث تزال المواد الكبريتية المسببة للتآكل بتحويلها الى H_2S بالاضافة الى ذلك فان هذه الطريقة تعتبر من الطرق المهمة لازالة المركبات الكبريتية والنيتروجينية والاكسجينية كما يتم بواسطتها تشبع الاوليفينات بتحويلها الى مركبات ثابتة وتسمى في كثير من الأحيان بعملية الهدرجة (hydrogenation)

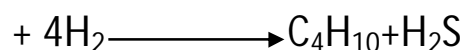
أ.الهدرجة مع ازالة الكبريت :



1. هدرجة المركبتان



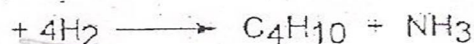
2. هدرجة الكبريتيد



3. هدرجة الثايوفين

ب. الهدرجة مع ازالة النتروجين :

1. هدرجة البايرون

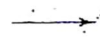
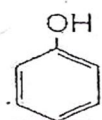


2. هدرجة البيريدين

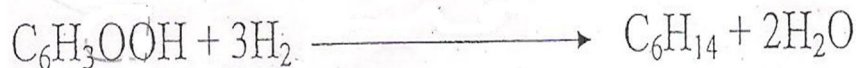


ج. الهدرجة مع ازالة الاوكسجين

1. هدرجة الفينول

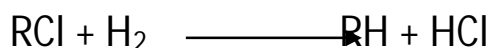


2. هدرجة البيروكسيدات



د. الهدرجة مع ازالة الهالوجين

هدرجة الكلوريد



هـ. تشبع الاوليفينات



بعض المشتقات النفطية

1. الغاز السائل: هو خليط من غاز البروبان والبيوتان اللذان يمكن تحويلهما الى سائل باستخدام الضغط والغاز الطبيعي هو المصدر الرئيسي لهما .
ويستخدم هذا الغاز كمصدر للطاقة في المنازل وتسمى عادة (البيوتا غاز) كما يعتبران مواد وسطية لكثير من الصناعات ويجب ازالة غاز H_2S منها بسبب تأثيره التآكلي على الآلات والمعدات واحتراقه ينتج غاز ثنائي اوكسيد الكبريت ويتم الحصول على غازي الميثان والايثان من أجهزة التقطير فهي غازات غير قابلة للتكثيف تحت الضغط الجوي وتستعمل في صناعة الأسمدة .
2. الكازولين (البنزين) : هو المزيج البترولي الذي يصل مدى غليانه الى 150م وهو خليط من الهيدروكربونات من C_4 الى C_{12} والكازولين غني بالبارافينات المتفرعة والمستقيمة السلسلة وكذلك النفثينات وحيدة الحلقة والتي قد تحتوي على سلاسل جانبية صغيرة بالاضافة الى المركبات الاروماتية مثل البنزين والتولوين والزايلين وبعض المركبات الكبريتية ونظرا لكثرة الايزومرات فمن الصعب جدا فصل أي مركب منفرد من الكازولين .
3. الكيروسين: ويعتبر وقودا منزليا للطبخ والتدفئة والاضاءة وهو مكون أساسيا لوقود المحركات النفاتة ويصل مدى غليانه من 150 - 250 م ويحتوي على



البارفينات من C_{12} الى C_{16} وكذلك النفثينات ثنائية الحلقة ولا يحتوي على مركبات اروماتية أو مركبات مشبعة والمركبات الكبريتية .

4. **وقود الغاز (زيت الغاز Gas Oil):** ويسمى أيضا السولار وهو مزيج المشتقات البترولية ذات مدى غليان بين 250 - 350م ويحتوي على هيدروكربونات مشبعة مستقيمة السلسلة وعدد ذرات كربون تتراوح بين C_{17} الى C_{20} ونفثينات ثنائية الحلقة كما يحتوي على مركبات كبريتية ومركبات نتروجينية قاعدية وغير قاعدية ويضاف له مواد لتحسين العدد السيتاني له مثل نترات الأميل .

5. **زيوت البنزين Lubricating Oil :** مزيج المشتقات البترولية بمدى غليان يتراوح 350 – 500م ويمكن تقسيمها الى زيوت خفيفة (350 - 450م) وزيوت متوسطة (400 - 450م) وزيوت ثقيلة (450 - 500م) وهذه المشتقات تحتوي على خليط من الزيوت والشموع والاسفلت وتختلف نسب هذه المركبات في زيوت التزييت حسب نوع الخام .



((الفصل الثالث))

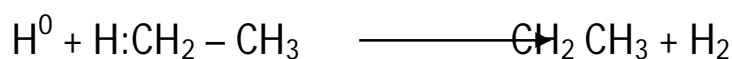
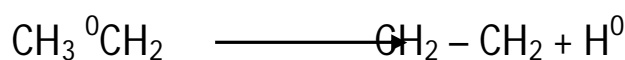
اهم الصناعات البتوكيمياوية

تهدف عمليات التكسير في الصناعات النفطية إلى زيادة نسبة المشتقات الخفيفة على حساب المشتقات الأخرى لتكوين مزيج من المشتقات السائلة المتدرجة في وزنها الجزيئي ودرجة الغليان . أما في مجال الصناعات البتروكيمياوية فالهدف هو الحصول على مركبات كيمياوية محددة نقية بدرجة عالية لجعلها صالحة للاستعمال كمواد اولية لصناعات كيمياوية مهمة . ويعتبر الاثلين والبروبيلين

والبيوتينات على انواعها والاستيلين من هذه المواد والتي تعتبر مواد أولية مهمة في تصنيع وانتاج الكثير من المواد المفيدة في مختلف المجالات .

أولاً: الأثلين Ethylene: الأثلين غاز عديم اللون قابل للاشتعال في الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة ويعد من اهم النواتج الاولية لعمليات التكسير والذي يستخدم في العديد من الصناعات الكيماوية المهمة حيث يستعمل في صناعة اوكسيد الاثلين واثيل البنزين وكلوريد الاثيل والكحول الاثيل والبولي اثلين . ويمكن الحصول عليه صناعياً من احدى الطرق الآتية :

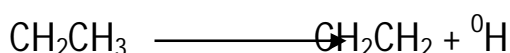
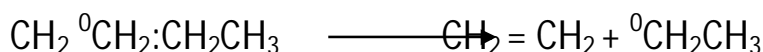
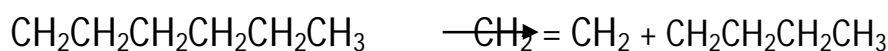
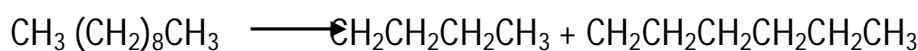
1. **التكسير الحراري للايثان :** تستخدم هذه الطريقة في البلدان التي تتوفر فيها الغاز الطبيعي وتتم عن طريق امرار الايثان مع بخار الماء في انابيب تصل درجة حرارتها الى (830 م°) ولفترة زمنية قصيرة جداً حيث تتكون الجذور الحرة بفعل الحرارة العالية تتشطر الأصرة بين ذرتي الكربون للايثان ويتكون جذر المثل الحر الذي يهاجم جزيئة الايثان لتحويلها الى جذر الاثيل الحر الذي قد يفقد ذرة هيدروجين لتكوين الاثلين وجذر هيدروجين حر فيهاجم هذا الجذر الاثيل الحر مكوناً الاثلين والهيدروجين وكما موضح في المعادلة الآتية :



2. **التكسير الحراري للنفتا :** النفط هو جزيئ متطاير من البزول يغلي في مدى درجة غليان الكازولين وهي على نوعين خفيفة (120 - 150 م°) والثقيلة لغاية 200 م° وتستخدم هذه الطريقة في البلدان التي لا تتوفر فيها الغاز الطبيعي وتجري عن طريق امرار بخار الماء والنفثا داخل انابيب مسخنة الى درجة

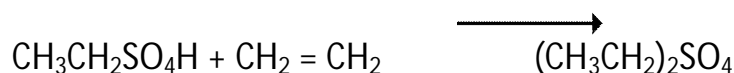
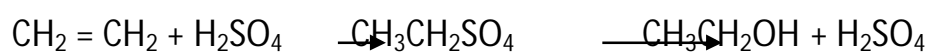


حرارة تصل الى (830 – 750 م) ونتيجة الحرارة العالية تتكون الجذور الحرة وكما موضح في المعادلات ادناه ليكون الناتج النهائي هو الايثلين .

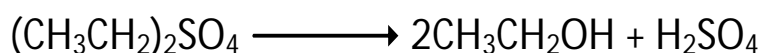
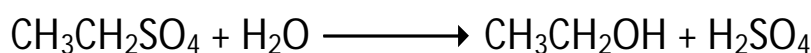


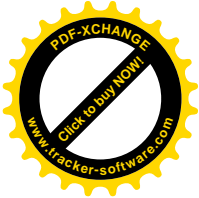
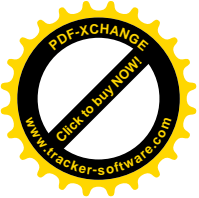
اهم استخدامات الايثلين

1. الكحول الايثلي : ينتج الكحول الايثلي بطريقتين الاولى باستخدام حامض الكبريتيك وتسمى طريقة التميؤ (التحلل المائي) وذلك بمفاعلة الايثلين مع حامض الكبريتيك ومن ثم مع الماء عند درجة 60-90 م وضغط 17-35 جو يتفاعل الحامض مع الايثلين لبعض كبريتات الاثيل الحامضية وكبريتات ثنائي الاثيل كما في المعادلات الاتية :



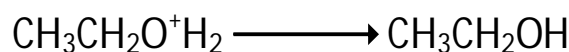
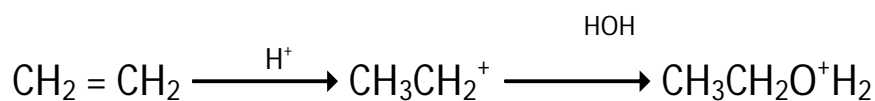
والخطوة التالية هي اضافة الماء (تحلل مائي) للحصول على الكحول الايثلي





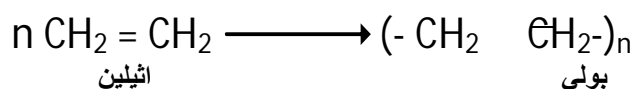
من مساوئ هذه الطريقة تكون نواتج عرضية عبارة عن كميات كبيرة من حامض الكبريتيك المخفف المسبب للتآكل ، لذلك يجب السيطرة على الكميات المتحررة منه .

اما الطريقة الثانية فتسمى بطريقة العامل المساعد حيث يستخدم حامض الفسفوريك كعامل مساعد ويجري التفاعل عند درجة حرارة 300م° وضغط 70 جو وبوجود كميات كبيرة من الماء



وللكحول الايثيلي استخدامات كثيرة حيث يستخدم في تحضير الكثير من المركبات العضوية مثل كلوريد الاثيل والاستالديهايد كما يستخدم كمذيب في صناعة المنظفات ومواد التجميل والعطور ومواد النكهة والمبيدات المطهرات والكثير من الصناعات الاخرى

2. البولي ايثيلين : حيث يستخدم الجزء الاكبر من الايثيلين المنتج عالمياً لتصنيع مادة البولي ايثيلين بنوعيهما واطى الكثافة وعالي الكثافة عن طريق عملياً بلمرة الايثيلين .

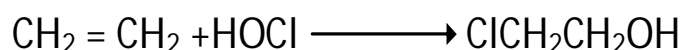


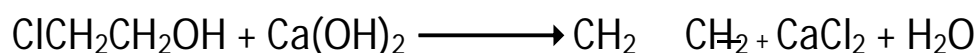
تعتمد نوعية البوليمر الناتج على ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة وكذلك العوامل المساعدة المستخدمة ويمكن معرفة خواص كل من النوعين من خلال الجدول ادناه :

ت	البولي اثيلين واطى الكثافة	البولي اثيلين عالي الكثافة
1	كثير التفرع وغير بلوري	بوليمر خطي ونو بلورية عالية
2	كثافته واطئة 0.91-0.92 غم/سم ³	كثافته عالية 0.94-0.96 غم/سم ³
3	يستخدم ضغط عالي 1500-3000 وحرارة 300-150 م° عامل مساعد مثل O ₂ والبيروكسيدات	يستخدم ضغط واطى 3.4-13.4 جو وحرارة 180 م° وعامل مساعد الكيلات وهاليدات معدنية
4	يمتاز بالمرونة العالية وقابلية الشد العالية	يمتاز بالمرونة وقابلية الشد القليلة
5	ينصهر عند درجة 93 م°	ينصهر عند درجة 135 م°
6	يمتاز بعزله الكهربائي الجيد وعدم تاثره بالمواد الكيماوية غير المؤكسدة	يمتاز بالمقاومة العالية وعمر خدمة اطول
7	يحتاج التفاعل الى تبريد لانه باعث للحرارة	يحتاج الى تبريد اقل
8	يستخدم في صناعة افلام البولي اثيلين الرقيقة المستخدم في التغليف والتعبئة وفي اغراض البناء والزراعة وصناعة الادوات المنزلية وفي التغليف وعزل الاسلاك الكهربائية وفي انتاج الانابيب البلاستيكية ولعب الاطفال واجزاء السيارات	يستخدم في صناعة العبوات المختلفة التي تتطلب مقاومة كبيرة وفي عمليات التعبئة المختلفة

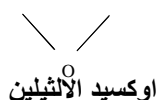
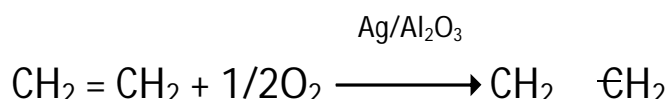
3. اوكسيد الاثيلين : يمكن الحصول عليه من الاثيلين بطريقتين :

أ- طريقة الكلوروهيدرين : حيث تتم مفاعلة الاثيلين مع الكلور عند درجة حرارة 50 م° فتكون اولاً الكلوروهيدرين ثم يعامل مع الجير الحي او الصودا الكاوية فيتكون اوكسيد الاثيلين .



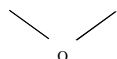
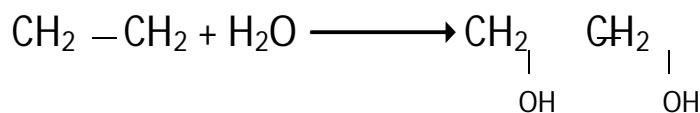


ب- اما الطريقة الثانية فهي عن طريق اكسدة الاثيلين بالهواء او الاوكسيجين عند درجة حرارة 300 - 250 م° بوجود عامل مساعد يتكون من الفضة المحمولة فوق اوكسيد الالمنيوم



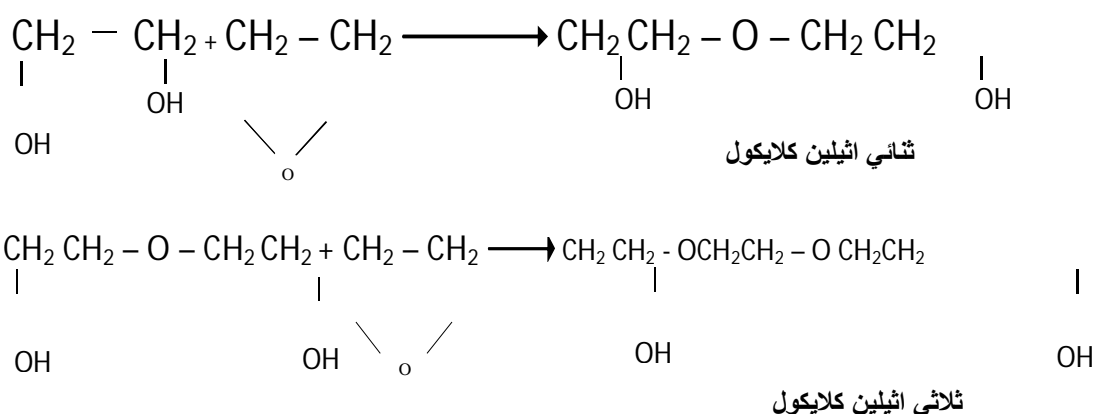
وتعتبر الطريقة الثانية هي المفضلة صناعياً بسبب قلة المركبات الوسيطة ورخص كلفتها . يستخدم اوكسيد الاثيلين في انتاج الكلايكول وثنائي اثيلين كلايكول وثنائي اثيلين كلايكول وامينات الايثانول .

4. الايثيلين كلايكول : وهي من المواد الاكثر تصنيعاً من اوكسيد الاثيلين ويستخدم الاثيلين كلايكول كمادة مضادة لتجمد الماء في راديترات السيارات ويستخدم في انتاج مادة البولي اثيلين ترفثالات المستخدمة في انتاج الياف البوليستر الصناعية . ويمكن الحصول على الاثيلين كلايكول صناعياً من مفاعلة اوكسيد الاثيلين مع الماء كما في المعادلات

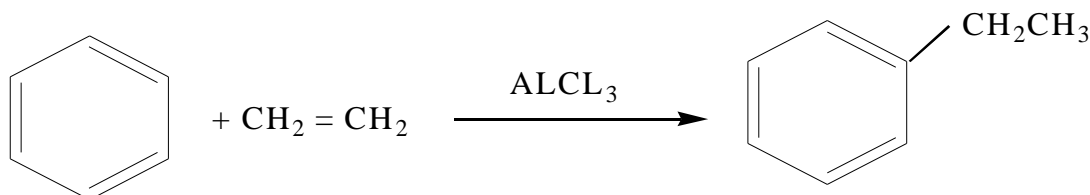


ايثيلين كلايكول

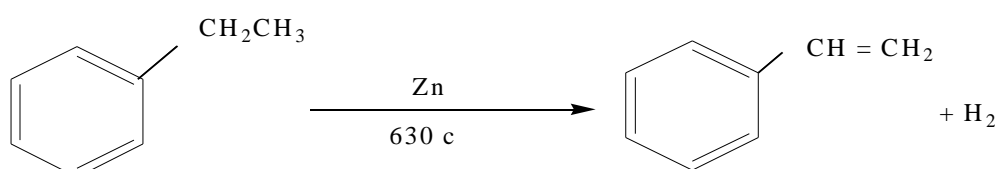
ومن النواتج العرضية لهذه الطريقة الحصول على ثنائي وثلاثي اثيلين كلايكول ولتقليل نسبة هذه المواد باضافة كمية اضافية من الماء ويتم تنقية الناتج الرئيسي بعملية التقطير



الستايرين : يعتبر الستايرين من المواد المهمة في صناعة المواد البلاستيكية والمطاط الصناعي عن طريق بلمرة الستايرين وهو بوليمر عديم اللون وذو عزل حراري عالي . ويستخدم ايضاً في استخدام لانتاج مطاط الستايرين – بيوتاديين المستخدم في صناعة اطارات السيارات . ان مادة الاثيل بنزين هي المادة الرئيسة المستخدمة في انتاج الستايرين ويمكن الحصول على الاثيل بنزين من خلال الكلة البنزين بالاثيلين وتتلخص الطريقة بمزج الاثيلين الحاوي على كميات قليلة من كلوريد الاثيل الذي يعمل كمصدر الكلوريد الهيدروجين مع البنزين حيث يسخن المزيج الى حدود 100 م° بوجود كلوريد الالمنيوم كعامل مساعد ويستخدم عادة زيادة من البنزين الى الاثيلين لتقليل البنزين متعدد الاكليل الذي يتكون عرضياً



وعند اكتمال التفاعل يتم فصل العامل المساعد وتتم تنقية الاثيل بنزين بالتقطير هنالك عدة طرق للحصول على الستايرين من الاثيل بنزين ومن اهم هذه الطرق هي عملية ازالة الهيدروجين بوجود عامل مساعد في الطور البخاري وعند درجة حرارة 630 م° وبوجود الزنك كعامل مساعد وينقى الناتج بالتقطير .



ثانياً : البروبيلين : يتم الحصول عيه صناعياً وبصورة واسعة من خلال عمليات التكسير الحراري للهيدروكربونات النفطية حيث يكون ناتجاً ثانوياً مع الاثيلين وتعتمد نسبته اعتماداً على نوعية النفط الخام حيث تزداد كمية البروبيلين مع زيادة الوزن الجزيئي للخام المستخدم .

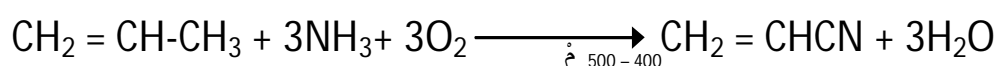
وتقل نسبته مع زيادة درجة الحرارة المستخدمة للتكسير الحراري وتعطي الهيدروكربونات البارافينية نسبة اعلى من البروبيلين عما تنتجه الهيدروكربونات الاوليفينية والاروماتية .

اهم استخدامات البريلين

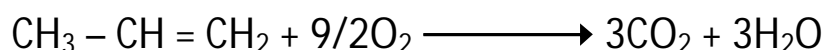
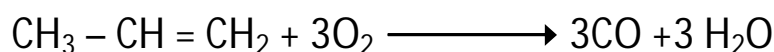
1. **البولي بروبيلين :** يتم تصنيع البولي بروبيلين بطريقة مشابهة لطريقة تصنيع البولي اثيلين عالي الكثافة وباستخدام عوامل مساعدة نوع زكلر - ناتا . ان وجود مجموعة المثل في جزيئة البروبيلين يجعل من الممكن الحصول على ايزومترات فراغية ذات توزيع منتظم (Isotactic) او شبه منتظم (Syndiotactic) .

والبولي بروبيلين يكون متبلوراً بدرجة 90% ويلين عند درجة حرارة 150م .
ويستخدم في صناعة الالياف وصناعة الرقائق التي تستعمل في صناعة الاكياس
المنسوجة والمستخدمة لتعبئة الفواكه والخضر وفي انتاج السجاد .

2. الاكريلونايترايل : ينتج الاكريلونايترايل بعملية اكسدة مزيج البروبيلين مع
الامونيا بواسطة الهواء وعند درجة حرارة تتراوح من 400 – 500 م وبوجود
عامل مساعد من موليبيدات او فوسفات البزموت المحمول على السليكا وكما في
المعادلة

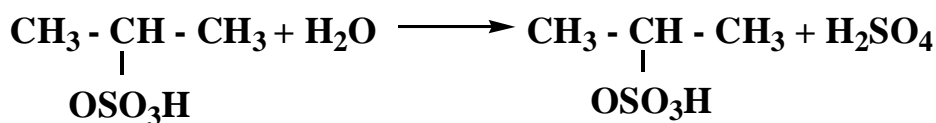
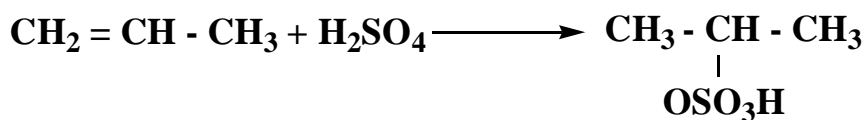


تبلغ حصيله هذه الطريقة حوالي 70% اكريلونايترايل وذلك لحدوث تفاعلات
جانبيه تؤدي لتكوين مركبات اخرى .



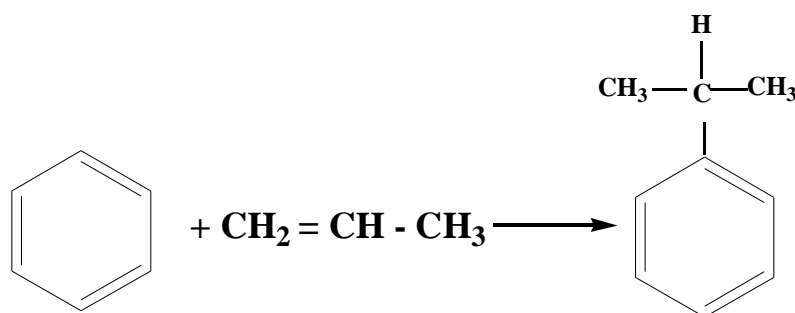
يستخدم الاكريلونايترايل كمادة اولية لانتاج الياف الاكريليل المستخدمة في صناعة
المنسوجات المشابهة للصوف الطبيعي وفي انتاج مطاط النتريل الذي يمتاز
بمرونته العاليه ومقاومته للمذيبات والزيوت ويستخدم ايضاً في انتاج
راتنجات الاكريلونايترايل – بيوتاديين – ستايرين وراتنج الستايرين –
اكريلونايترايل وكذلك يستخدم في انتاج الاكريل امايد .

3. الكحول الايزوبروبيلي : وينتج عن طريق امرار البروبيلين على حامض
الكبريتيك فتتكون كبريتات البروبيل التي تتحول الى الكحول الايزوبروبيلي بعد
اضافه الماء اليها ويتكون حامض الكبريتيك المخفف بهذه الطريقة ايضاً

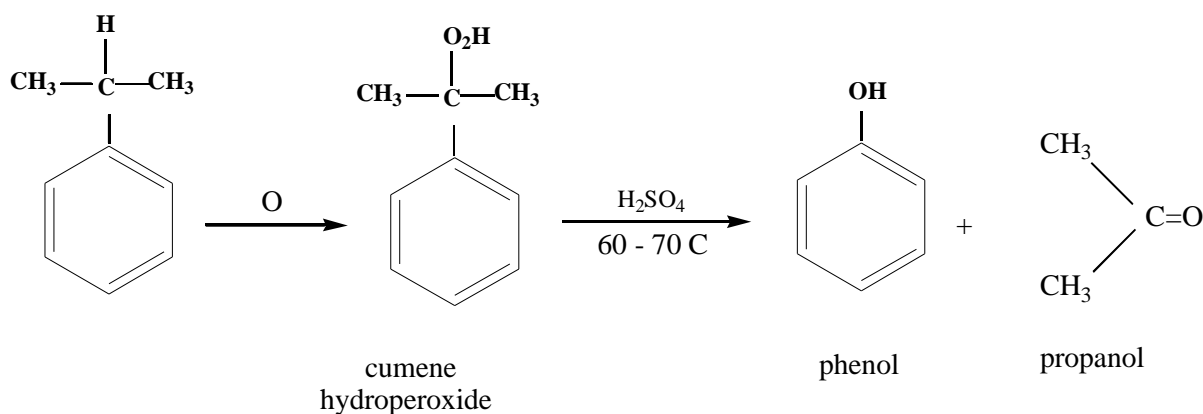


يستخدم الكحول الايزوبروبيلي في صناعة الاسيتون كمذيب عضوي ويدخل في صناعة العقاقير الطبية ومواد التجميل .

4. الكيومين : يتم الحصول عليه صناعياً من تفاعل البنزين مع البروبلين بتفاعل الكلة يستخدم فيه حامض الفسفوريك الصلب كعامل مساعد وتحت ظروف حرارة 250م° وضغط 25 جو ويجب استعمال كمية وفيره من البنزين لتجنب تكوين نواتج عرضية لئلاكله .



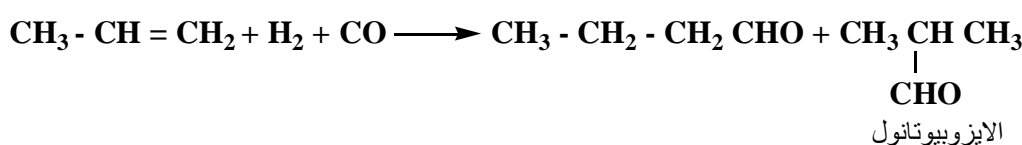
من اهم استخدامات الكيومين هو اكسدته للحصول على الفينول والاسيتون وتتم الاكسدة بوجود عامل مساعد مناسب . فحامض الفسفوريك يستخدم كعامل مساعد للاكسدة بالطور البخاري اما في الطور السائل يستخدم حامض الكبريتيك كعامل مساعد .



5. الكحول البيوتيلي واليزوبيتيلي : ينتج الحول البيوتيلي والايزوبيوتيلي بطريقة الفورملة الهيدروجينية (تفاعل الاوكزو).

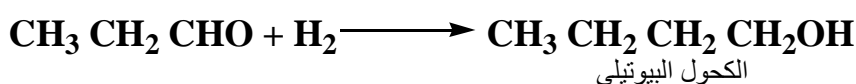
الاولى : يتم خلال تكوين الالديهيدات عن طريق تفاعل البرولين مع الغاز الصناعي الذي يحتوي على اول اوكسيد الكربون والهيدروجين بنسب مولية متساوية

ويسمى (غاز الماء) او غاز اتخليق وعند درجة حرارة 110 - 180م وضغط 150-300 جو وبوجود الكوبلت كعامل مساعد



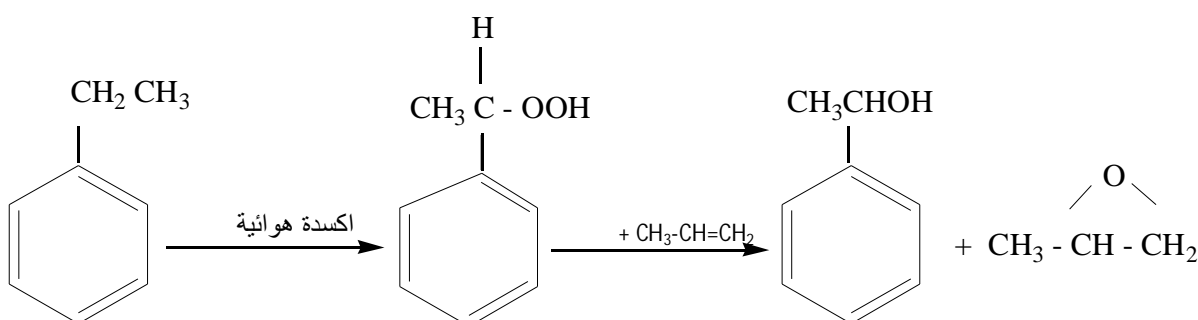
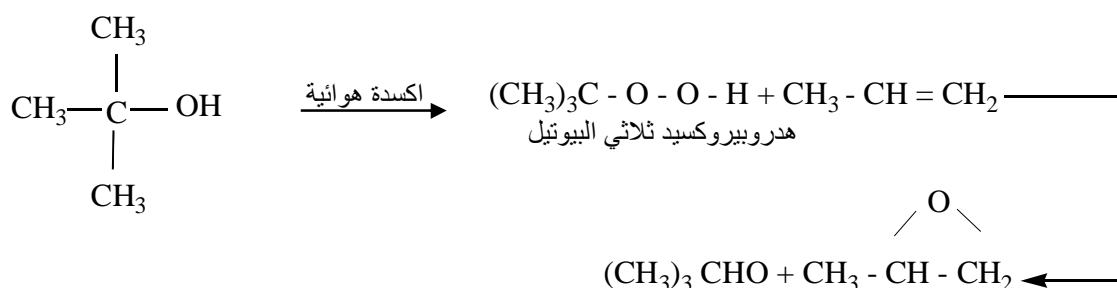
ونظرا لانخفاض نسبة الالديهيد المتفرع الناتج فان هذه الطريقة تصلح صناعيا لانتاج الكحول الايزوبيوتيلي .

اما في المرحلة الثانية فيتم تحويل الالديهيدات الى كحولات بطريقة الهدرجة . وتجري تحت ضغط 100 جو وعامل مساعد وتكون من اوكسيد الكروم او اوكسيد النحاس المحمول على السليكا .



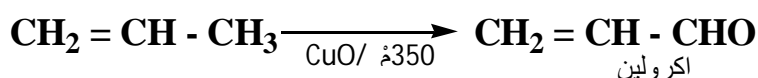
ويستخدم الكحول البيوتيلي كمذيب وفي انتاج بعض المركبات العضوية

6. اكسيد البروبيل : ينتج عن طريق مفاعلة البروبيلين مع الهيدروبيروكسيدات التي تنتج من اكسدة هوائيه في حاله السائله للهيدروكربون امطلوب وغالبا ما يكون اثيل بنزين او ثلاثي بيوتان كتكوين هيدروكسيد اثيل بنزين وهيدروكسد ثلاثي البيوتيل وكما في المعادلات:

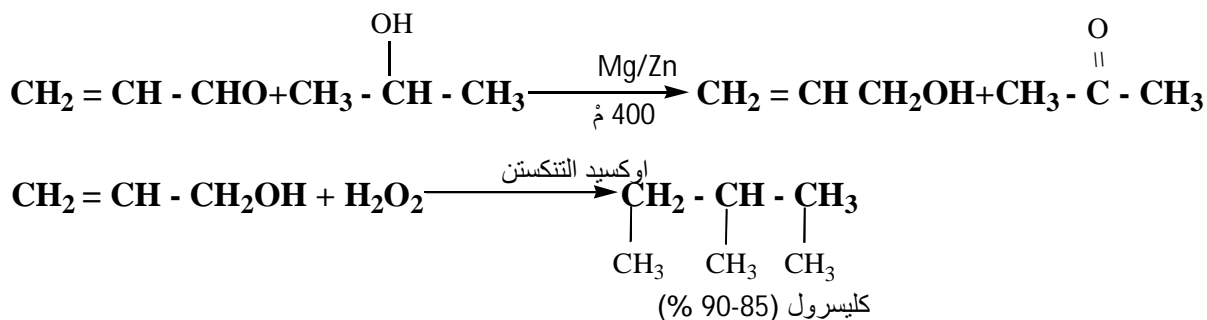


ويستخدم اوكسيد البروبيلين في انتاج الكثير من المواد الوسطية المستعملة في مجالات واغراض متعددة فهو يدخل كمادة وسطية كلايكلية في تصنيع البولي يوريثان وسوائل انظمة كوابح السيارات وراتنجات البولي استر والملونات واحبار كثيرة اخرى.

7. الاكرولين : ينتج الاكرولين عن طريق اكسدة البروبيلين في درجة حرارة 350م وباستخدام CuO كعامل مساعد ويضاف بخار الماء لتخفيف تركيز الناتج وكما في المعادلة :



ويستخدم الاكرولين لانتاج الكليسرول كما فيما ياتي وبموجب الطريقة المستخدمة من قبل الشركات الامريكية :

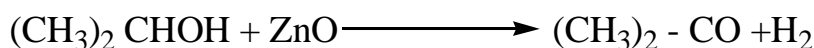


كما يستخدم الاكرولين في تحضير حامض الاكريليك وفي انتاج بعض مكونات العلف الحيواني ولانتاج كحولات متعددة الهيدروكسيل .

8. الاسيتون : هناك ثلاث طرق لانتاج الاسيتون هي

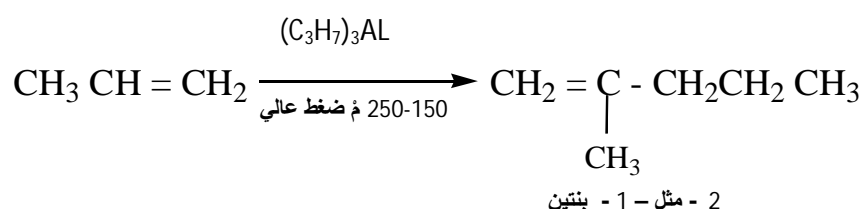
1. اكسدة الكيومين : وقد تم ذكرها سابقاً

2. طريقة سحب الهيدروجين من الايزوبروبانول : الذي ينتج من البروبيلين ويستخدم في هذه الطريقة عامل مساعد يتكون من او اكسيد الزنك 7% و كاربونات الصوديوم 2% المحمولة على مادة البوميس وتعطي هذه الطريقة حصيله مقدار 90% اسيتون .

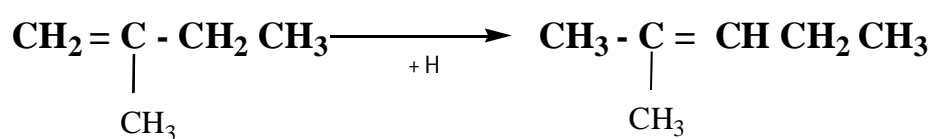


3. طريقة اكسدة الايزوبروبانول : باستخدام عوامل مساعدة من الفضة او النحاس لتحفيز التفاعل الذي يتم اجراءه في حدود 400-600 م° ويختلف هذا التفاعل عن سابقه بكونه اقل انتقائية باتجاه الاسيتون .

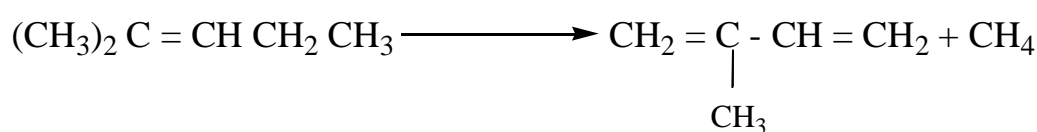
9. الايزوبرين : وهو (2- ميثيل - 1،3- بيوتاديين) ويعتبر الوحدة البنائية للمطاط الطبيعي ويمتاز بفاعليته الكيميائية الشديدة نظراً لاحتوائه على أصرتين مزدوجتين متبادلتين بالإضافة الى امكانية الحصول عليه بدرجات نقاوة عالية مع امكانية السيطرة على درجة انتقائية ترتيبه الفراغي الامر الذي اولى الى احتلاله مكانه مهمه في تكنولوجيا البوليمرات . وهناك طرق عديدة للحصول عليه . اهمها صناعياً الطريقة المعتمدة على البروبيلين من خلال تفاعله مع الكيل الالمنيوم بوجود ضغط عالي ودرجة حرارة 200م° ليعطي (2- ميثيل-1- بنتين) كما في المعادلة :



وبتسخين الناتج الى درجة حرارة 150-300م° واستخدام حامض الفسفوريك كعامل مساعد محمول على سطح مناسب يتكون 2-ميثيل 2-بنتين بعملية اعادة ترتيب كما في المعادلة



ويتم تكسير (2-ميثيل 2-بنتين) حرارياً بدرجة حرارة 650-750م° وبوجود كميات من بروميد الهيدروجين HBr وبخار الماء للحصول على الايزوبرين بنسبة ناتج تصل الى 65% وكما في المعادلة :

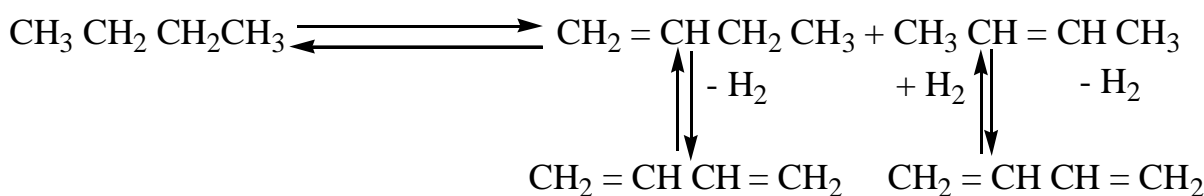


وتعتبر هذه الطريقة مفضلة صناعيا بسبب كلفة تشغيلها الواطئه وبرخص وتوفير موادها الاولى .

ثالثاً : البيوتادايين : يعتبر من المركبات الشديدة الفعالية لاحتوائه على أصرتين مزدوجتين متبادلتين لذلك يستخدم بصورة واسعة في انتاج المطاط الصناعي (ستايرين - بيوتادايين) وأنواع أخرى من المطاط وهناك طريقتين للحصول عليه هما 1. التكسير البخاري للنفثا 2. عمليات ازالة الهيدروجين من البيوتين والبيوتان

1. التكسير البخاري للنفثا لانتاج البيوتادايين : حيث يعتبر البيوتادايين من المواد المتكونة عرضيا اثناء عملية التكسير البخاري للنفثا للحصول على التلين والبروبلين وتزداد نسبته مع ازدياد الوزن الجزيئي للنفثا المستخدمة

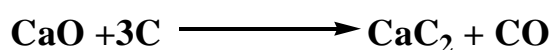
2. انتاج البيوتادايين من عمليات ازالة الهيدروجين للبيوتان والبيوتين : وتعتمد هذه الطريقة على تفاعلات ازالة الهيدروجين المحفز التالية :



يستخدم اوكسيد الكروم المحمول على الالومينا كعامل مساعد وبدرجة حرارة 600-650م لكون التفاعل ماص للحرارة ويتاثر سلبيا بزيادة الضغط المسلط عليه لذلك يجري تحت ضغط واطى لازاحة التوازن اتجاه التفاعل الامامي كما يؤدي الى تقليل تفاعلات التكسير والتفحيم الجانبية .

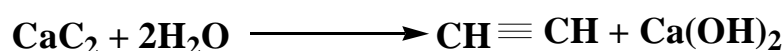
رابعاً : الاستيلين : يعتبر الاستيلين احد المواد البتروكيمياوية المهمة التي تستخدم في انتاج العديد من المواد الكيماوية ويمكن تحضيره صناعياً بعدة طرق:

1. **طريقة الكربيد** : يحضر كربيد الكالسيوم من تفاعل فحم الكوك مع اوكسيد الكالسيوم عند درجة حرارة تتراوح ما بين (200-2100م) وكما يلي :



هناك طريقتين لانتاج الاستيلين من الكربيد (الطرية الرطبة والطريقة الجافة)

الطريقة الرطبة : تضاف كميات كبيرة من الماء الى كربيد الكالسيوم فيتكون الاستيلين وهيدروكسيد الكالسيوم حيث يفصل الاستيلين وكما يلي :



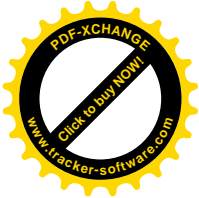
الطريقة الجافة : تضاف كميات محددة من الماء الى كاربيد الكالسيوم ويجب السيطرة على درجة الحرارة فعند درجات الحرارة العالية يتبلمر الاستيلين او قد يحدث انفجار .

تعتبر طريقة الكربيد غير اقتصادية للأسباب الآتية :

- أ- تحتاج الطريقة الى كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية .
- ب- تتكون من مرحلتين هي انتاج الكربيد ومن ثم تحضير الاستيلين وكلما زادت المراحل ارتفعت الكلفة .
- ت- الخسارة في قيمة المواد الأولية حيث يتحول ثلث الفحم المستخدم الى CO ويتحول

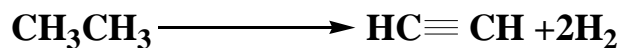
او كسيد الكالسيوم الى Ca(OH)_2

ث- وجود طرق اخرى تكون كلفة الانتاج اقل



2. طريقة التكسير الحراري للهيدروكربونات البارافينية

ينتج الاستيلين من عملية التحلل الحراري للهيدروكربونات البارافينية مثل الميثان والايثان و ابروبان والبيوتان . وتجري العملية دال فرن تبلغ درجة حرارته 1000 م°



استخدامات الاستيلين : يستخدم لانتاج الكثير من المركبات المهمة منها كلوريد الفايثيل و خلات الفايثيل ، والاستالديهايد والاكريلونايتريل وغيرها وبسبب ارتفاع كلفة انتاجه فلقد استعيض عنه بمواد أخرى .



الفصل الرابع

المواد الاروماتية كخامات للصناعات البتروكيمياوية

وتشمل هذه المواد البنزين والتولوين والزايلين ومختلف المواد الاروماتية التي تستخدم في الصناعات البتروكيمياوية .

صناعة البنزين : وهو من اهم المركبات الاروماتية ويمكن الحصول عليه من

1. **عملية التقطير الاتلافي للفحم الحجري :** حيث تتكون كمية من المواد

القيرية الثقيلة التي تحتوي على الزيوت الخفية الحاوية على نسبة عالية من البنزين مع كميات قليلة من التولوين والزايلينات التي يتم فصلها وتنقيتها .

2. **طريقة التكسير الحراري للنفثا :** وهي عملية تكسير حراري بوجود عامل

مساعد للمواد الهيدروكاربونية حيث يتكون الكازولين حيث يتكون اوليفين مناسب (يحتوي على 6 ذرات كاربون على الاقل) يتحول الى المركب الاروماتي في خطوات لاحقة (كما شرحناها سابقاً) .

3. عملية اعادة التشكيل الحفازي للنفثا : ويسمى ايضاً catalytic

rearangement of naphtha وهي من العمليات المهمة لتحويل الجزيئات النفطية الى مواد اروماتية تستخدم في الصناعات البتروكيمياوية .

4. طريقة الازالة الاكيليية للتولوين : تستخدم هذه الطريقة لانتاج البنزين لان

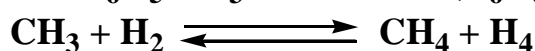
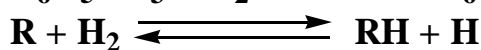
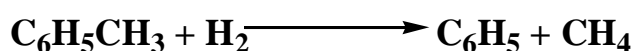
استهلاكه في الصناعات البتروكيمياوية اكبر من التولوين ولغرض زيادة انتاج البنزين تتم عملية تحويل كميات كبيرة من التولوين الى البنزين .

وتتم هذه العملية بطريقتين اما حرارياً او باستعمال العوامل المساعدة .

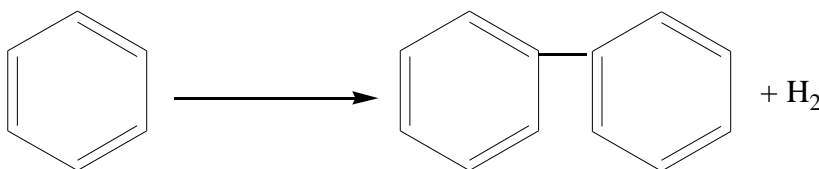
حرارياً : يتم خلط التولوين مع الهيدروجين في مفاعل يسخن الى حدود (760 -

590 م°) وتحت ضغط (3.3-6.7) جو ثم ينقى البنزين المتبقي بالتقدير وتتم عن

طريق ميكانيكية الجذور الحرة والمعادلات الآتية توضح ذلك :



اما الطريقة الثانية فتجري باستعمال عامل مساعد مناسب وغالباً ما يكون حامض ضعيف وذلك لتجنب التفاعلات الايونية المؤدية الى زيادة كميات الكاربون المتكون . ويستخدم عادةً اوكسيد الكروم المحمول على الالومينا ومادة الزيولايت كعوامل مساعدة وتستخدم ظروف حرارية واطئة قد يؤدي زيادة الضغط الى زيادة سرعة التفاعل مما قد ينتج مركبات اروماتية مكثفة مثل ثنائي الفنيل .



التولوين : وهو مثيل بنزين ويكون سائل عديم اللون ذو رائحة مميزة يلتهب

بدخان ذو صفات مشابهة للبنزين مع بعض الاختلافات الذي تسببه مجموعة

المثيل التي تكسبه بعض صفات البارافينات ومعظم الانتاج العالمي للتولوين يأتي

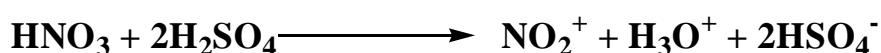
عن طريق اعادة التشكيل الحفازي ومن عمليات التكسر الحراري للنفثا اما النسبة المتببية فتاتي من مصادر غير نفطية كالفحم الحجري ومشتقاته يحول نصف الانتاج العالمي للتولوين الى البنزين باستخدام عمليات ازالة مجموعة الاكليل اما الكميات الاخرى فتستخدم في انتاج الداي ايزوسيانات المستخدمة في انتاج البولي يوريثان كما يمكن استخدامه كمذيب في كثير من الاغراض وكذلك تنتج مادة تراي نايترو تولين (T.N.T) المستخدم في صناعة المتفجرات او في صناعة حامض البنزويك الذي يستعمل في انتاج الفينول .

صناعة الزايلينات : والزايلينات ثلاث ايزومرات هي (الاورثو- زايلين) و (الميثا - زايلين) و (البارا - زايلين) ، وتنتج بين الطرق المستخدمة في انتاج البنزين والتولوين ولتقارب درجات غليانها فانها تحتاج الى شئ من الجهد لتفصل بعضها عن البعض الاخر (144.4م° ، 139.1م° ، 138.4م°) يستخدم عمود التجزئة لفصل الاورثو - زايلين اما بقية الايزومرات فتفصل عن طريق البلورة التجزيئية حيث ان درجة انجماد مركب (البارا - زايلين) هي (- 13.3 م°) بينما درجة انجماد (الميثا - زايلين) هي (-47.9م°) وعند خفض درجة الحرارة سوف ينجم ويتم فصله عن الميثا - زايلين الذي بدوره لا ينجم الا بدرجة حرارة اقل من 50 م° . يستخدم مركب الاروثر - زايلين في انتاج الملدنات وراتنجات البوليستر مركب الميثا - زايلين يستخدم لانتاج حامض الايزوفنتاليك بينما مركب البارا - زايلين يستخدم في انتاج الياف البوليستر.

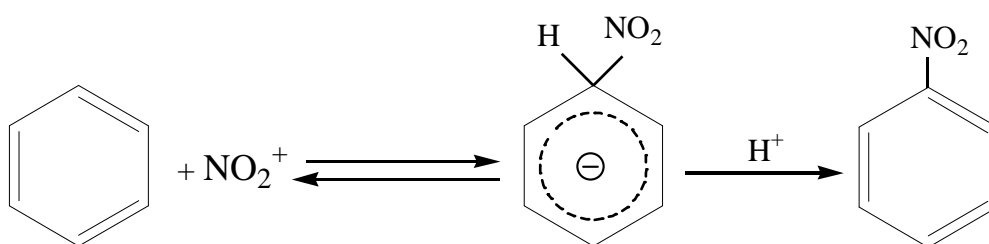
انتاج المركبات الاروماتيه الوسطية : تمتاز المركبات الاروماتيه بقابليتها للتفاعل تفاعلاً استبدالياً او تعويضاً مع الكثير من المجاميع الكيماوية المختلفة مما يؤدي الى انتاج مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المركبات الاصلية وذات تطبيقات

مهمة ومفيدة من التفاعلات المهمة التي تدخلها المركبات الاروماتية هي تفاعلات التعويض او الاستبدال الالكتروفيلي كتفاعلات النتيرة والالكله والسلفنه وغيرها .

اولاً : تفاعلات النتيرة (النترجه) : وهي من التفاعلات القديمة في الكيمياء العضوية الهدف منها انتاج مركبات وسطية تستخدم في صناعة الالصباغ والمتفجرات وصناعة الازوسيانات وتعتبر مجموعة او ايون النترونيوم (NO_2^+) هي المجموعة الالكترولفية وتعتمد معظم وحدات النترجه على استخدام حامض الكبريتيك المركز كعامل مؤين لحامض النتريك وذلك لرخص ثمنه .



ويسمى مزيج الحامضين (مزيج الحامض) او (مزيج النترنه) ويجب اختيار تركيز حامض الكبريتيك اعتماداً على فعالية المواد المستخدمة في التفاعل حيث تؤدي دائماً لتكوين تركيز منسب من ايون (NO_2^+) لاتمام التفاعل يرتبط ايون (NO_2^+) بالمركب الاروماتي وفق ميكانيكية تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي كما يلي :



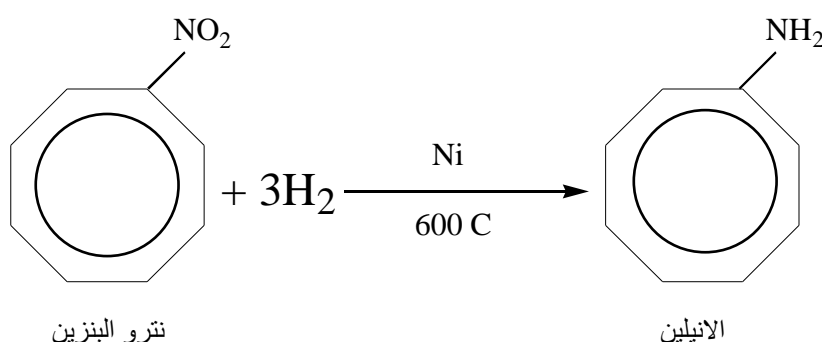
تمتاز معظم مركبات النترو بتحللها الانفجاري لذا يجب اتخاذ الاجراءات اللازمة للسيطرة على هذه التفاعلات . حيث تجري معظم تفاعلات النترة في اخف الظروف الممكنة من الحرارة وتركيز مزيج النترة .

ومن اهم تفاعلات النتيرة ما يلي :

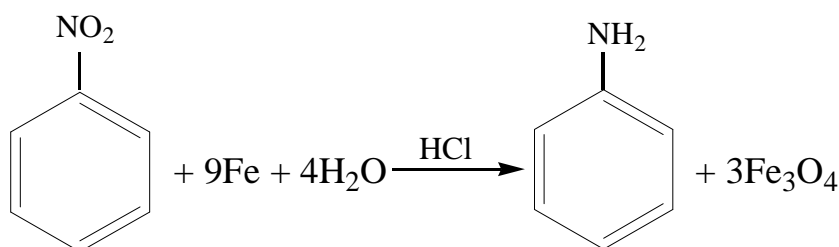
أ- **النتروبنزين :** يمكن الحصول عليه من عملية النتيرة المباشرة للبنزين باستعمال مزيج من حامض الكبريتيك والنتريك بطريقة الوجبة او الطريقة

المستمرة . ويستخدم مزيج بالتراكيز (H_2SO_4 %60-53 ، HNO_3 %32-29 ، H_2O %8) حيث يضاف هذا المزيج الى البنزين في درجة حرارة 60م° ويغسل الناتج بالماء للتخلص من الحامض الزائد ثم يقطر للوصول على الناتج بصورة نقية يجب مراجعة ميكانيكية التفاعل في موضوع الكيمياء العضوية للسنين السابقة يستخدم النيتروبنزين في صناعة المتفجرات وفي تحضير العديد من المركبات العضوية المهمة اهمها الانيلين .

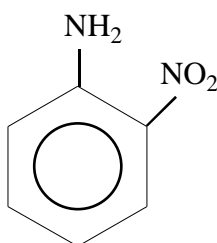
ب- الانيلين : هناك عدة طرق لانتاجه اهمها هدرجة النيتروبنزين بوجود عامل مساعد (نحاس) في الحالة السائلة و (كبريتيد النيكل المحمول على الالومينا) في الحالة البخارية وعند درجة حرارة 270م° وتكون نسبة الناتج %98 .



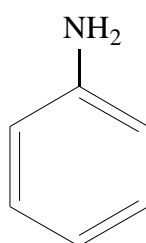
اما **الطريقة الثانية** فهي ازالة الناييتوبنزين داخل مفاعل يحتوي على الحديد كعامل مساعد يضاف له الماء وحامض HCL بتركيز 30% لزيادة فعالية العامل المساعد وتكون حصيله الناتج 96%



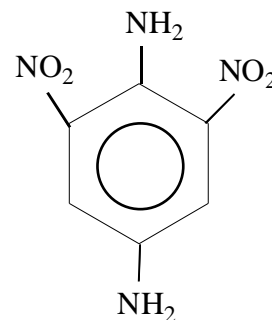
ج - نيترة التولوين : تجري هذه العملية صناعياً لإنتاج احادي وثنائي وثلاثي نايترو تولين يث يستخدم الاول والثاني في صناعة التوليدينات والصبغات النسيجية بينما يقوم الثالث في المتفجرات



mono-Nitro Toluene



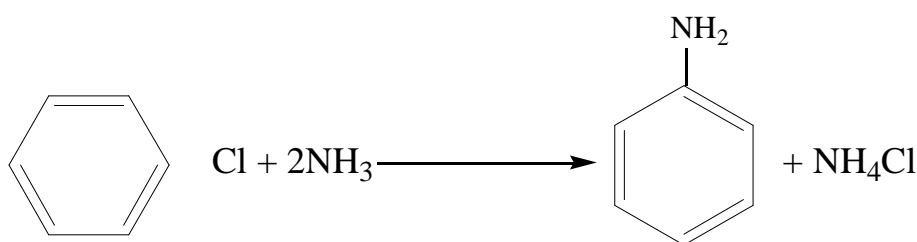
Di-Nitro Toluene



Tri-Nitro Toluene (TNT)

تجري عملية النيترة في ظروف مخففة لوجود مجموعة المثل الدافعة للالكترونات المنشطة للحلقة الاروماتية وتستخدم تراكيز مزيج الحوامض { H_2SO_4 58% ، HNO_3 19% ، ماء 23% } وعند درجة حرارة 55 م° وتنقى النواتج بالتقطير .

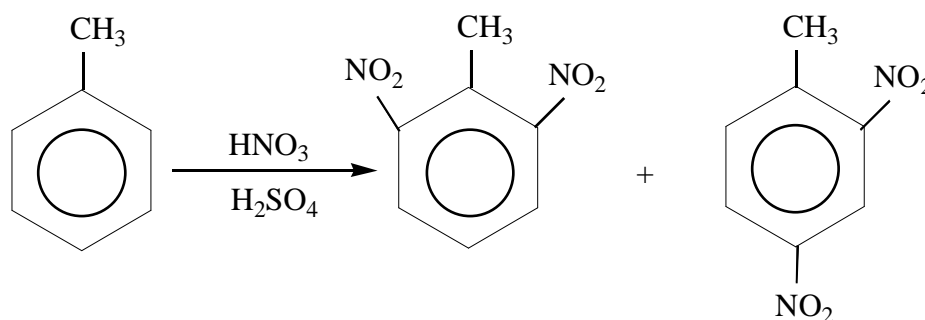
د - نيترة الكلوروبنزين : تحتاج هذه العملية لظروف اشد من عمليات نيترة التولوين والبنزين بسبب وجود مجموعة Cl^- السالبة للالكترونات والمخفضة لنشاط الحلقة الاروماتية . من العمليات المهمة في هذا المجال هو الحصول على الانيلين عن طريق التحلل الامونياكي للكلوروبنزين بوجود كلوريد النحاسوز عند درجة 220 م° وضغط 60 جو .



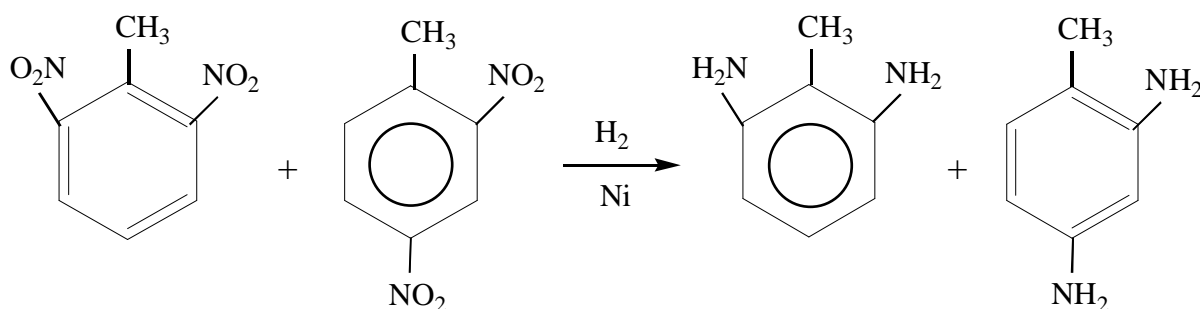
هـ - ثنائي ايزوسيانات التولوين : يتم الحصول على ثنائي ايزوسيانات

التولوين صناعياً عن طريق نيترة التولوين وخلال ثلاث مراحل هي :

1. المرحلة الاولى : هي انتاج ثنائي نايتروتولوين كما في المعادلة :

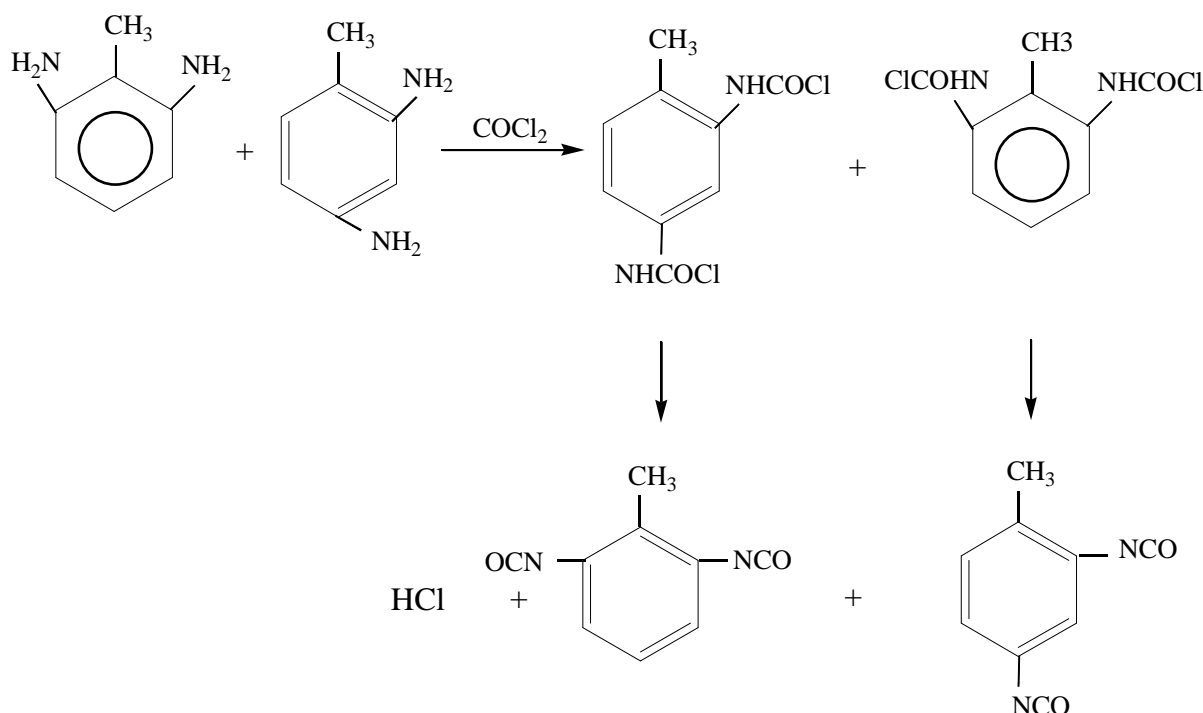


2. المرحلة الثانية : هي اختزال النواتج باستخدام النيكل كعامل مساعد .



3. المرحلة الثالثة : هو مفاعلة ثنائي امينو التولوين مع الفوسجين للحصول على

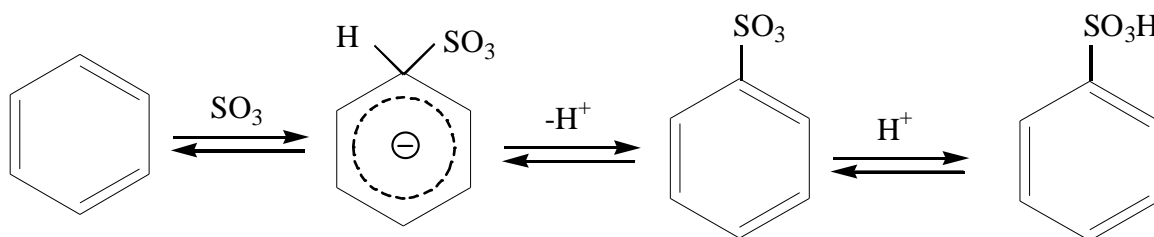
ثنائي ايزو سيانات التولوين من خلال سلسلة تفاعلات تجري في درجات حرارة تدريجياً .



ثانياً : تفاعلات السلفنة : تعتبر تفاعلات السلفنة من التفاعلات المهمة صناعياً وذلك بسبب استخدام المركبات الاروماتية المسulfنة كمواد وسطية لانتاج الكثير من المشتقات الصناعية المختلفة وكذلك الصفات التكنولوجية الجيدة التي تكتسبها نواتج التفاعل والتي تتمثل بزيادة قطبية الجزيئة الامر الذي يؤدي الى زيادة ذوبانها بالماء . حيث تمثل عمليات الصباغة بالمواد الحاوية على مجموعة السلفونيك تفسيراً جيداً لذلك .

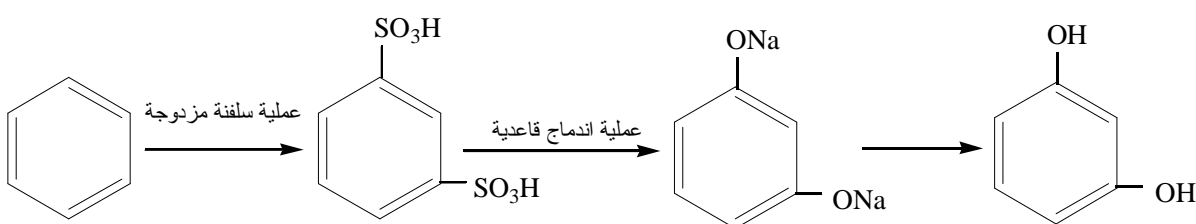
تجري عملية السلفنة باستخدام حامض الكبريتيك المركز او الاوليوم (حامض الكبريتيك المركز الداخن) او غاز ثالث اوكسيد الكبريت . يفضل استخدام حامض الكبريتيك المركز الداخن في عمليات السلفنة لكونه يعطي نواتج اعلى وتكون كمية الماء المتحررة من التفاعل قليلة (بسبب امتزاج الماء الناتج مع SO_3) وكذلك يمكن السيطرة على سرعة وحرارة التفاعل بسهولة عكس ما يحدث عند استعمال كل من حامض المركز او غاز ثالث اوكسيد الكبريت . مراجعة ميكانيكية السلفنة في موضوع الكيمياء العضوية للسنين السابقة من الامثلة على عملية السلفنة المستخدمة في الصناعات البتروكيمياوية هي :

أ- سلفنة البنزين : يمكن سلفنة البنزين في درجات حرارة بين (70-110 م°) وباستخدام حامض H_2SO_4 المركز ويجب في هذه الحالة إزالة الماء عن طريق التقطير المستمر وكذلك يمكن إجرائها باستخدام الأوليوم عند درجة حرارة (80 م°) والمعادلات الآتية تلخص عملية السلفنة :



ولا تفضل عملية السلفنة باستخدام غاز SO_3 لأنها تعطي نواتج عرضية كثيرة وليست لها أهمية صناعية كبيرة .

إن عملية السلفنة الثانية أي إدخال مجموعة سلفونيك ثانية على حلقة البنزين تحتاج إلى ظروف قاسية وذلك بسبب انخفاض فعالية الحلقة بسبب وجود SO_3H على الحلقة والمعادلات الآتية توضح عملية الحصول على (ميثايدروكسي فينول) والمعروف تجارياً باسم الريزوسينول .



يستخدم حامض بنزين سلفونيك في صناعة الفينول والمعادلات الآتية توضح سير التفاعل: