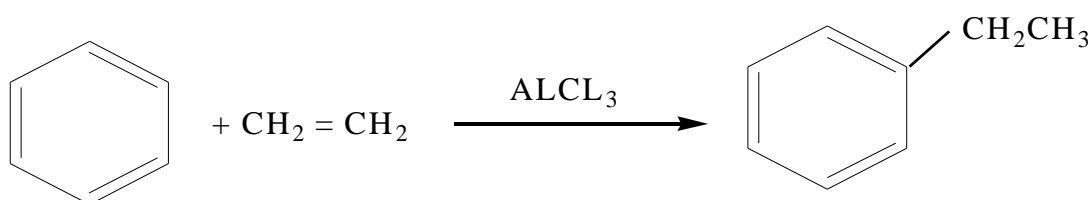
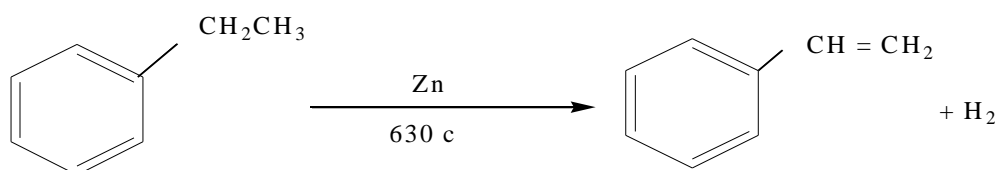


الستايرين : يعتبر الستايرين من المواد المهمة في صناعة المواد البلاستيكية والمطاط الصناعي عن طريق بلمرة الستايرين وهو بوليمر عديم اللون وذو عزل حراري عالي . ويستخدم ايضاً في استخدام لانتاج مطاط الستايرين – بيوتاديين المستخدم في صناعة اطارات السيارات . ان مادة الاثيل بنزين هي المادة الرئيسة المستخدمة في 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 .



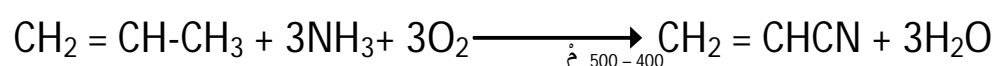
ثانياً : البروبيلين : يتم الحصول عليه صناعياً وبصورة واسعة من خلال عمليات التكسير الحراري للهيدروكربونات النفطية حيث يكون ناتجاً ثانوياً مع الاثيلين وتعتمد نسبته اعتماداً على نوعية النفط الخام حيث تزداد كمية البروبيلين مع زيادة الوزن الجزيئي للخام المستخدم .

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

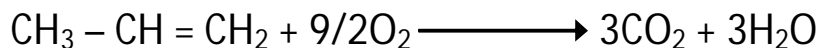
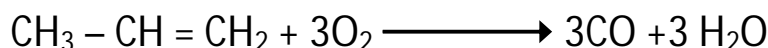
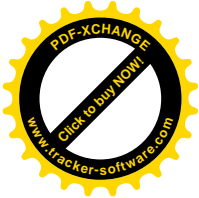
اهم استخدامات البروبيلين

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. **الاكريلونائتريل :** ينتج الاكريلونائتريل 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

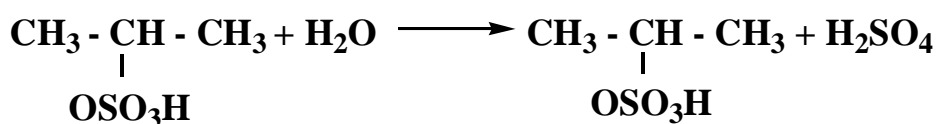
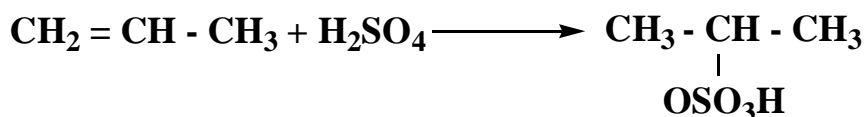


تبلغ حصيللة هذه الطريقة حوالي 70% اكريلونائتريل وذلك لحدوث تفاعلات جانبية تؤدي لتكوين مركبات اخرى .



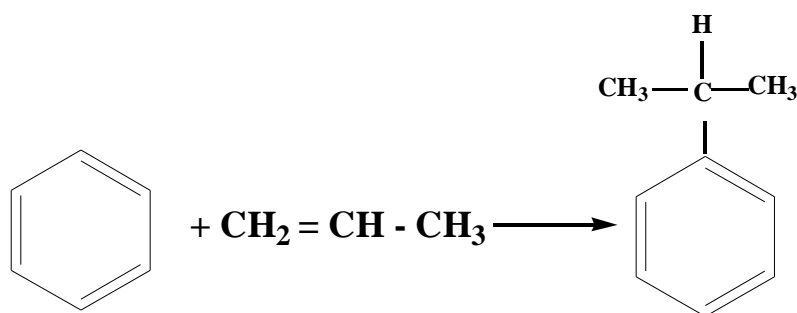
يستخدم الاكريلونايترايل كمادة اولية لانتاج الياف الاكريليل المستخدمة في صناعة المنسوجات المشابهة للصوف الطبيعي وفي انتاج مطاط النتريل الذي يمتاز بمرونته العالية ومقاومته للمذيبات والزيوت ويستخدم ايضاً في انتاج راتنجات الاكريلونايترايل - بيوتاديين - ستايرين وراتنج الستايرين - اكريلونايترايل وكذلك يستخدم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

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

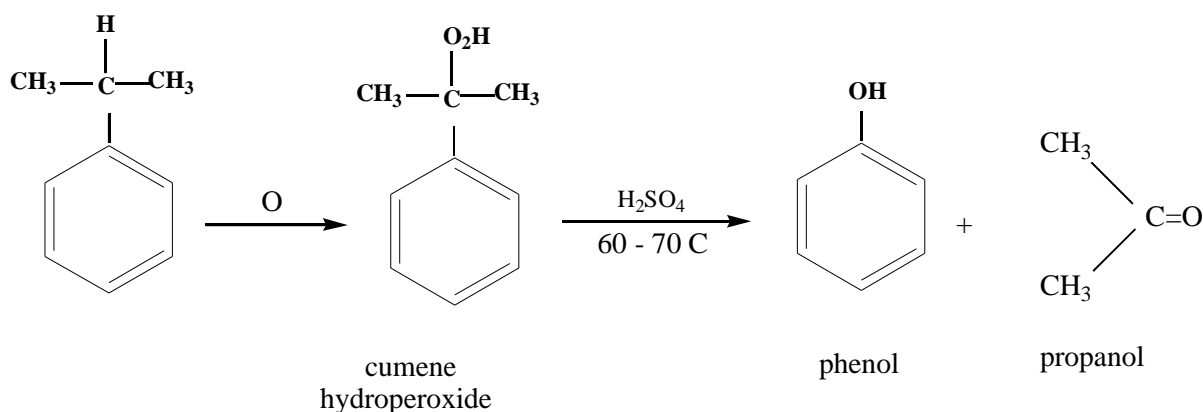


يستخدم الكحول الايزوبروبيلي في صناعة الاسيتون كمذيب عضوي ويدخل في صناعة العقاقير الطبية ومواد التجميل .

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



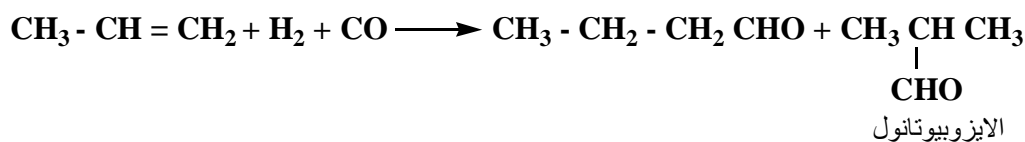
من اهم استخدامات الكيومين هو اكسدته للحصول على الفينول والاسيتون وتتم الاكسدة بوجود عامل مساعد مناسب . فحامض الفسفوريك يستخدم كعامل مساعد للاكسدة بالطور البخاري اما في الطور السائل يستخدم حامض الكبريتيك كعامل مساعد .



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

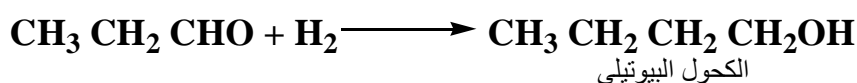
الاولى : يتم خلال تكوين الالديهيدات عن طريق تفاعل البروبلين مع الغاز الصناعي الذي يحتوي على اول اوكسيد الكربون والهيدروجين بنسب مولية متساوية

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



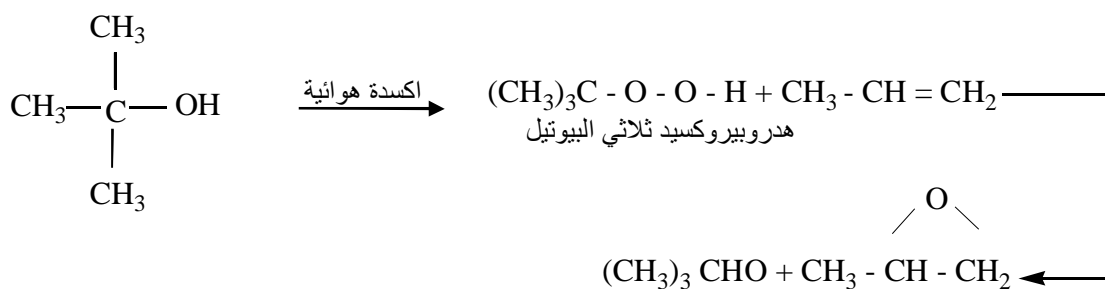
ونظرا لانخفاض نسبة الالديهيد المتفرع الناتج فان هذه الطريقة تصلح صناعيا
لانتاج الكحول الايزوبيوتيلى .

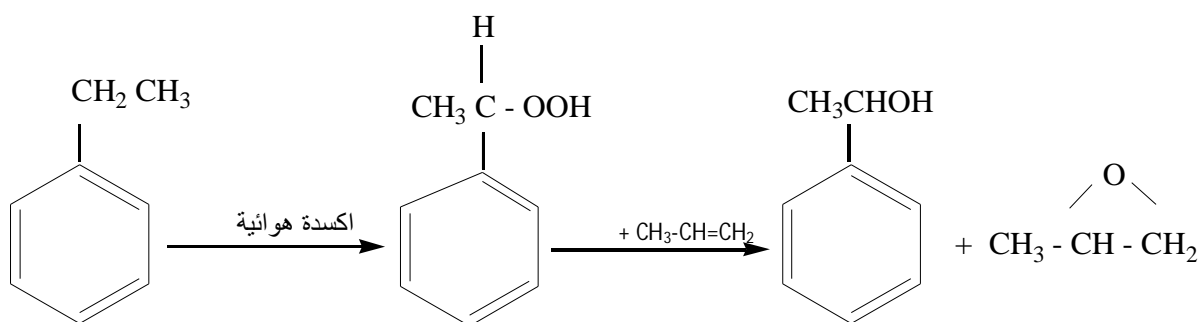
اما في المرحلة الثانية فيتم تحويل الالديهيدات الى كحولات بطريقة الهدرجة .
وتجري تحت ضغط 100 جو وعامل مساعد وتكون من اوكسيد الكروم او اوكسيد
النحاس المحمول على السليكا .



ويستخدم الكحول البيوتيلى كمذيب وفي انتاج بعض المركبات العضوية

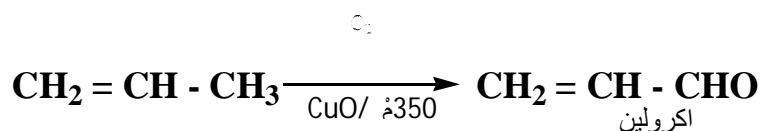
6. اوكسيد البروبيل : ينتج عن طريق مفاعلة البروبيلين مع الهيدروبيروكسيدات
التي تنتج من اكسدة هوائيه في حاله السائله للهيدروكربون امطلوب وغالبا ما
يكون اثيل بنزين او ثلاثي بيوتان كتكوين هيدروكسيد اثيل بنزين وهيدروكسد
ثلاثي البيوتيل وكما في المعادلات:



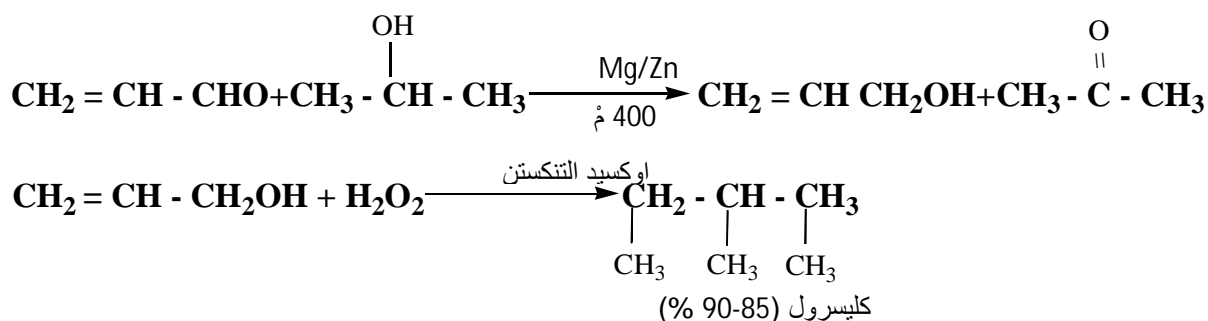


ويستخدم اوكسيد البروبيلين في انتاج الكثير من المواد الوسطية المستعملة في مجالات واغراض متعددة فهو يدخل كمادة ووسطية كلايكلية في تصنيع البولي يوريثان وسوائل انظمة كوابح السيارات وراتنجات البولي استر والملونات واحبار كثيرة اخرى.

7. الاكرولين : ينتج الاكرولين عن طريق اكسدة البروبيلين في درجة حرارة 350°م 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 :

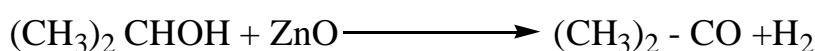


كما يستخدم الاكرولين في تحضير حامض الاكريليك وفي انتاج بعض مكونات العلف الحيواني ولانتاج كحولات متعددة الهيدروكسيل .

8. الاسيتون : هناك ثلاث طرق لانتاج الاسيتون هي

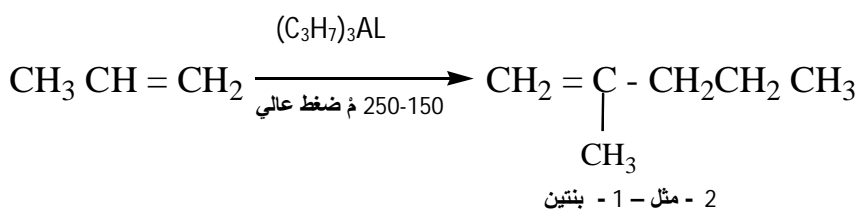
1. اكسدة الكيومين : وقد تم ذكرها سابقاً

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

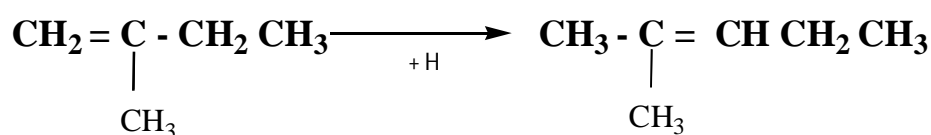


3. طريقة اكسدة الايزوبروبانول : باستخدام عوامل مساعدة من الفضة او النحاس لتحفيز التفاعل الذي يتم اجراءه في حدود 400-600 م° ويختلف هذا التفاعل عن سابقه بكونه اقل انتقائية باتجاه الاسيتون .

9. الايزوبرين : وهو (2- ميثيل- 3،1- 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 :

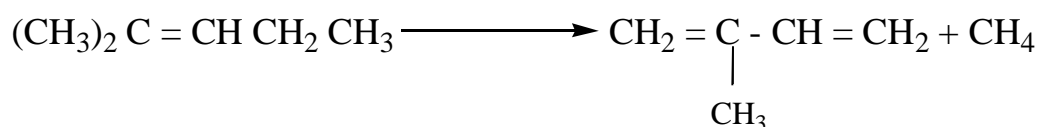


وبتسخين الناتج الى درجة حرارة 150-300م° واستخدام حامض الفسفوريك كعامل مساعد محمول على سطح مناسب يتكون 2-مثيل 2-بننتين بعملية اعادة ترتيب كما في المعادلة



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

م° 600-750

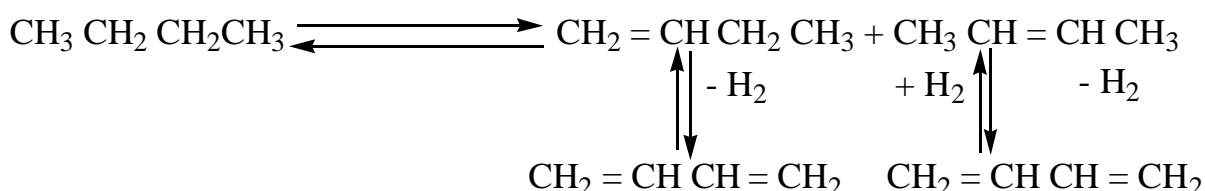


وتعتبر هذه الطريقة مفضلة صناعيا بسبب كلفة تشغيلها الواطئه وبرخص وتوفير موادها الاولية .

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 والبيوت

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

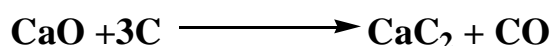
2. انتاج البيوتادايين من عمليات ازالة الهيدرجين للبيوتان والبيوتين : وتعتمد هذه الطريقة على تفاعلات ازالة الهيدروجين المحفز التالية :



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 واطئ لازاحة التوازن اتجاه التفاعل الامامي كما يؤدي الى تقليل تفاعلات التكسير والتفحيم الجانبية .

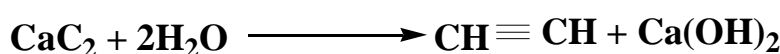
رابعاً : الاستيلين : يعتبر الاستيلين احد المواد البتروكيمياوية المهمة التي تستخدم في انتاج العديد من المواد الكيماوية ويمكن تحضيره صناعياً بعدة طرق:

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 الكريبد غير اقتصادية للأسباب الآتية :

أ- تحتاج الطريقة الى كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية .

ب- تتكون من مرحلتين هي انتاج الكريبد ومن ثم تحضير الاستيلين وكلما زادت المراحل ارتفعت الكلفة .

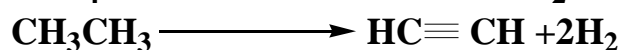
ت- الخسارة في قيمة المواد الأولية حيث يتحول ثلث الفحم المستخدم الى CO ويتحـول

او كسيد الكالسيوم الى $Ca(OH)_2$

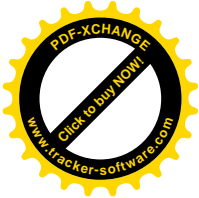
ث- وجود طرق اخرى تكون كلفة الانتاج اقل

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 استعويض 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

5. 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 .

6. طريقة التكسير الحراري للنفتا : 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) .

7. عملية اعادة التشكيل الحفازي للنفتا : ويسمى ايضاً catalytic

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

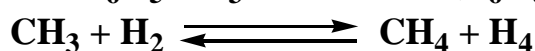
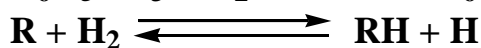
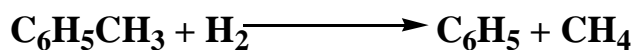
8. طريقة الازالة الاكيلية للتولوين : تستخدم هذه الطريقة لانتاج البنزين لان

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 .

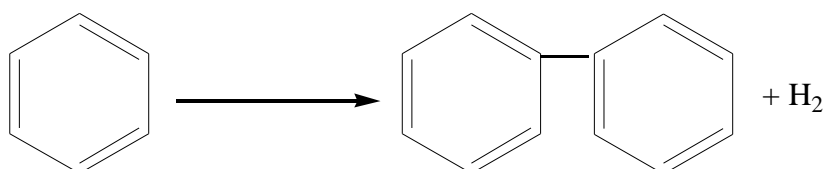
حرارياً : يتم خلط التولوين مع الهيدروجين في مفاعل يسخن الى حدود (760 -

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 الكربون 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 الفينيل .



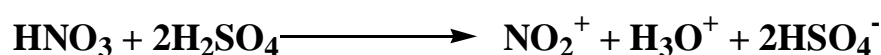
التولوين : وهو مثيل بنزين ويكون سائل عديم اللون ذو رائحة مميزة يلتهب بدخان ذو صفات مشابهة للبنزين مع بعض الاختلافات الذي تسببه مجموعة المثل التي تكسبه بعض صفات البارافينات ومعظم الانتاج العالمي للتولوين ياتي عن طريق اعادة التشكيل الحفازي ومن عمليات التكسر الحراري للنفتا اما النسبة المتبينة فتاتي من مصادر غير نفطية كالفحم الحجري ومشتقاته يحول نصف الانتاج العالمي للتولوين الى البنزين باستخدام عمليات ازالة مجموعة الاكليل اما الكميات الاخرى فتستخدم في انتاج الداى 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 الآخر (144.4م ، 139.1م ، 138.4م) يستخدم عمود التجزئة لفصل الأورثو – زايلين أما بقية الأيزومرات فتفصل عن طريق البلورة التجزيئية حيث أن درجة انجماد مركب (البارا – زايلين) هي (- 13.3 م) بينما درجة انجماد (الميثا – زايلين) هي (-47.9م) وعند خفض درجة الحرارة سوف ينجمد ويتم فصله عن الميثا – زايلين الذي بدوره لا ينجمد إلا بدرجة حرارة أقل من 50 م . يستخدم مركب الأورثو – زايلين في إنتاج الملدنات وراتنجات البوليستر مركب الميثا – زايلين يستخدم لإنتاج حامض الأيزوفثاليك بينما مركب البارا – زايلين يستخدم في إنتاج الياف البوليستر.

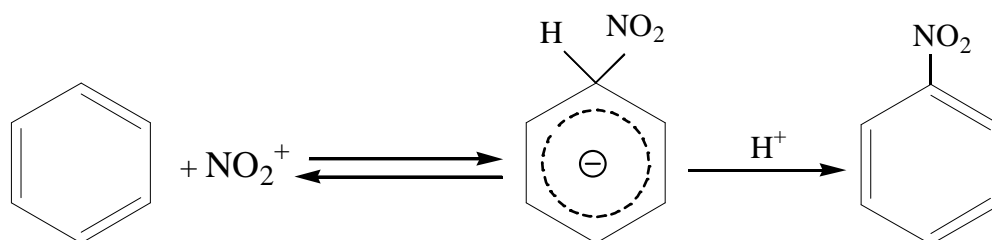
إنتاج المركبات الأروماتية الوسطية: تمتاز المركبات الأروماتية بقابليتها للتفاعل تفاعلاً استبدالياً أو تعويضاً مع الكثير من المجاميع الكيميائية المختلفة مما يؤدي إلى إنتاج مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المركبات الأصلية وذات تطبيقات مهمة ومفيدة من التفاعلات المهمة التي تدخلها المركبات الأروماتية هي تفاعلات التعويض أو الاستبدال الإلكتروني كتفاعلات النتيرة والالكه والسلفه وغيرها .

أولاً : تفاعلات النتيرة (النترجه): وهي من التفاعلات القديمة في الكيمياء العضوية الهدف منها إنتاج مركبات وسطية تستخدم في صناعة الأصباغ والمتفجرات وصناعة الأيزوسيانات وتعتبر مجموعة أو أيون النترونيوم (NO_2^+) هي المجموعة الألكتوليفية وتعتمد معظم وحدات النترجه على استخدام حامض الكبريتيك المركز كعامل مؤين لحامض النتريك وذلك لرخص ثمنه .



ويسمى مزيج الحامضين (مزيج الحامض) أو (مزيج النترنه) ويجب اختيار تركيز حامض الكبريتيك اعتماداً على فعالية المواد المستخدمة في التفاعل حيث

تؤدي دائماً لتكوين تركيز مناسب من ايون (NO_2^+) لاتمام التفاعل يرتبط ايون (NO_2^+) بالمركب الاروماتي وفق ميكانيكية تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي كما يلي :

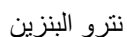


تمتاز معظم مركبات النترو بتحللها الانفجاري لذا يجب اتخاذ الاجراءات اللازمة للسيطرة على هذه التفاعلات . حيث تجري معظم تفاعلات النترة في اخف الظروف الممكنة من الحرارة وتركيز مزيج النترة .


ومن اهم تفاعلات النتيرة ما يلي :

ت- **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 للحصول على الناتج بصورة نقية } يجب مراجعة ميكانيكية التفاعل في موضوع الكيمياء العضوية للسنين السابقة } يستخدم النتروبنزين في صناعة المتفجرات وفي تحضير العديد من المركبات العضوية المهمة اهمها الانيلين .

ث- **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 .



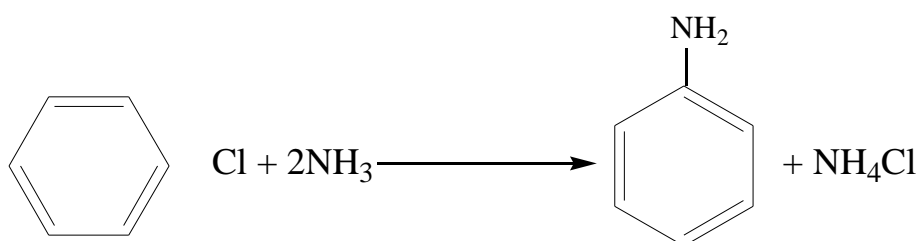
الانيلين


$$\text{NH}_2$$

Nc1ccccc1Nc1cc([N+](=O)[O-])cc(N)c1

Tri-Nitro Toluene (TNT)

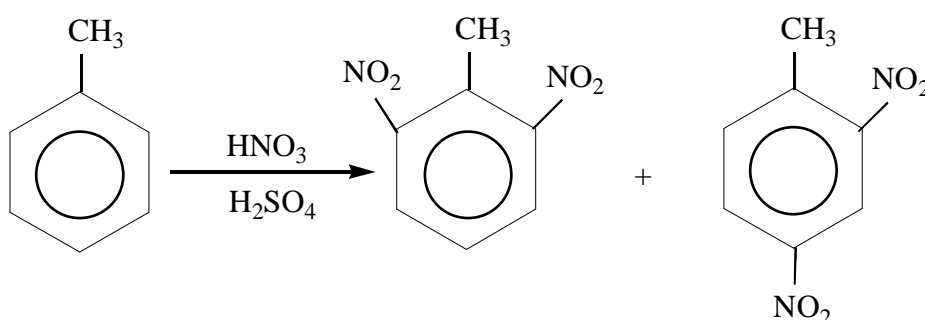
تجري عملية النتيرة في ظروف مخففة لوجود مجموعة المثلث الدافعة
للالكترونات المنشطة للحلقة الاروماتية وتستخدم تراكيز مزيج الحوامض
{ H_2SO_4 58% ، HNO_3 19% ، ماء 23% } وعند درجة حرارة 55 م°
وتنقى النواتج بالتقطير .

د - نتيرة الكلوروبنزين : تحتاج هذه العملية لظروف اشد من عمليات نتيرة
التولين 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 .

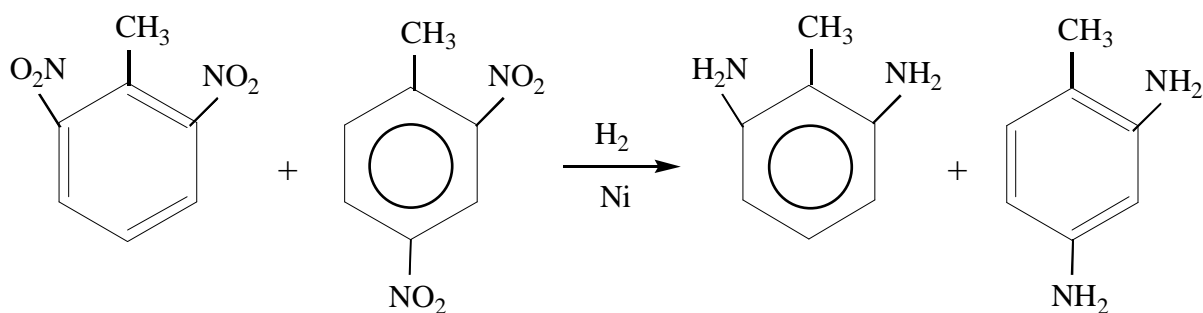


هـ - ثنائي ايزوسيانات التولين : يتم الحصول على ثنائي ايزوسيانات
التولين صناعياً عن طريق نتيرة التولين وخلال ثلاث مراحل هي :

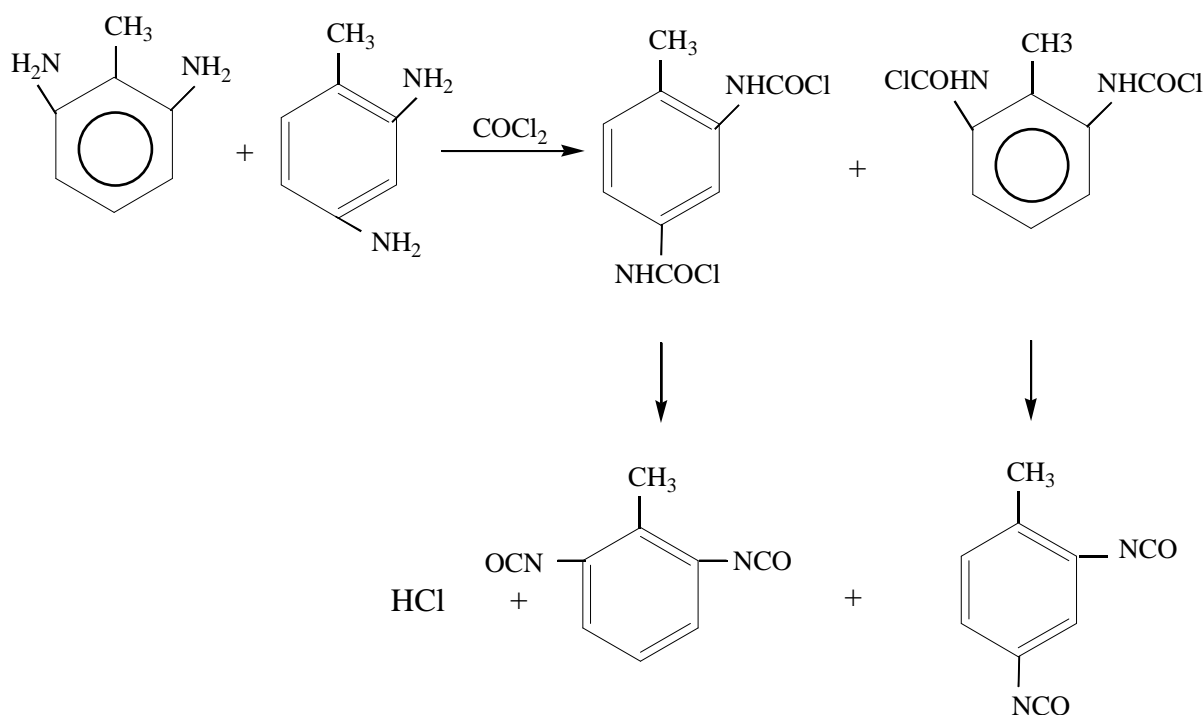
1. المرحلة الاولى : هي انتاج ثنائي نايتروتولين كما في المعادلة :



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 .

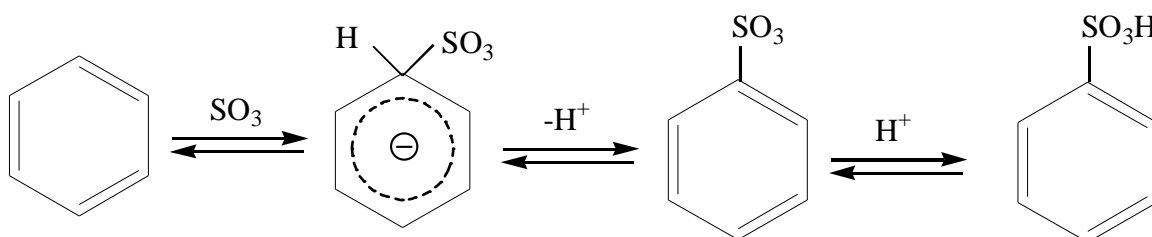


ثانياً : تفاعلات السلفنة : تعتبر تفاعلات السلفنة من التفاعلات المهمة صناعياً وذلك بسبب استخدام المركبات الاروماتية المسulfone كمواد وسطية لانتاج الكثير من المشتقات الصناعية المختلفة وكذلك الصفات التكنولوجية الجيدة التي تكتسبها نواتج التفاعل والتي تتمثل بزيادة قطبية الجزيئة الامر الذي يؤدي الى زيادة

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 :

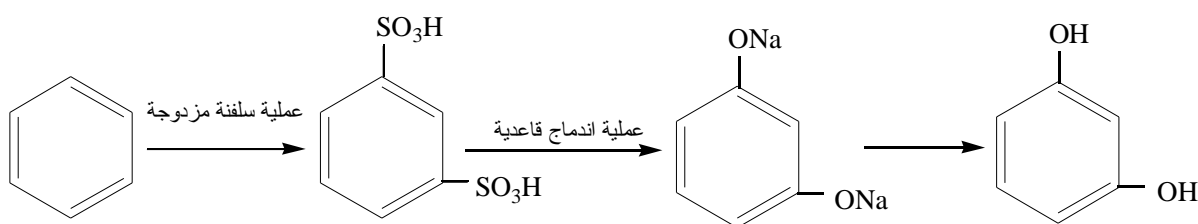
أ- سلفنة البنزين : يمكن سلفنة البنزين في درجات حرارة بين (70-110 م°) وباستخدام حامض H_2SO_4 المركز ويجب في هذه الحالة ازالة الماء عن طريق التقطير المستمر وكذلك يمكن اجرائها باستخدام الاوليوم عند درجة حرارة (80 م°) والمعادلات الآتية تلخص عملية السلفنة :



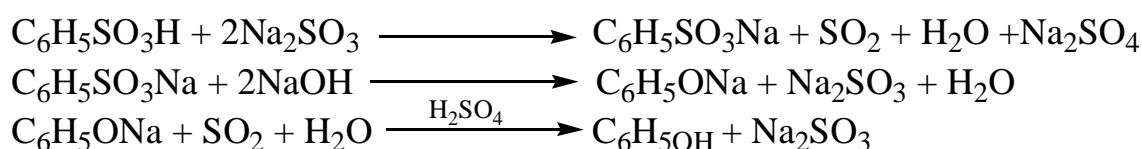
ولا تفضل عملية السلفنة باستخدام غاز SO_3 النها تعطي نواتج عرضية كثيرة وليست لها اهمية صناعية كبيرة .

إن عملية السلفنة الثانية أي ادخال مجموعة سلفونيك ثانية على حلقة البنزين تحتاج الى ظروف قاسية وذلك بسبب انخفاض فعالية الحلقة بسبب وجود SO_3H

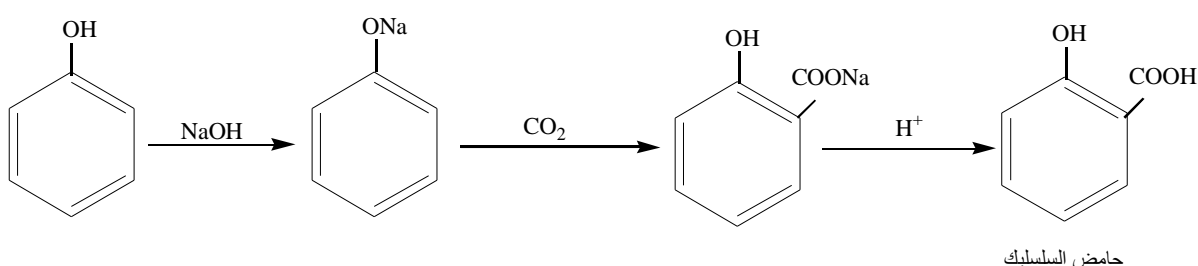
على الحلقة والمعادلات الآتية توضح عملية الحصول على (ميتاهيدروكسي فينول) والمعروف تجارياً باسم الريزوسينول .



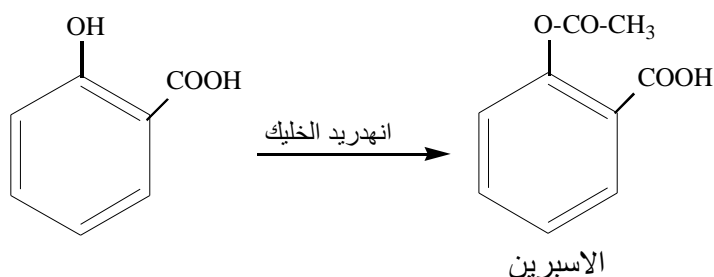
يستخدم حامض بنزين سلفونيك في صناعة الفينول والمعادلات الآتية توضح سير التفاعل:



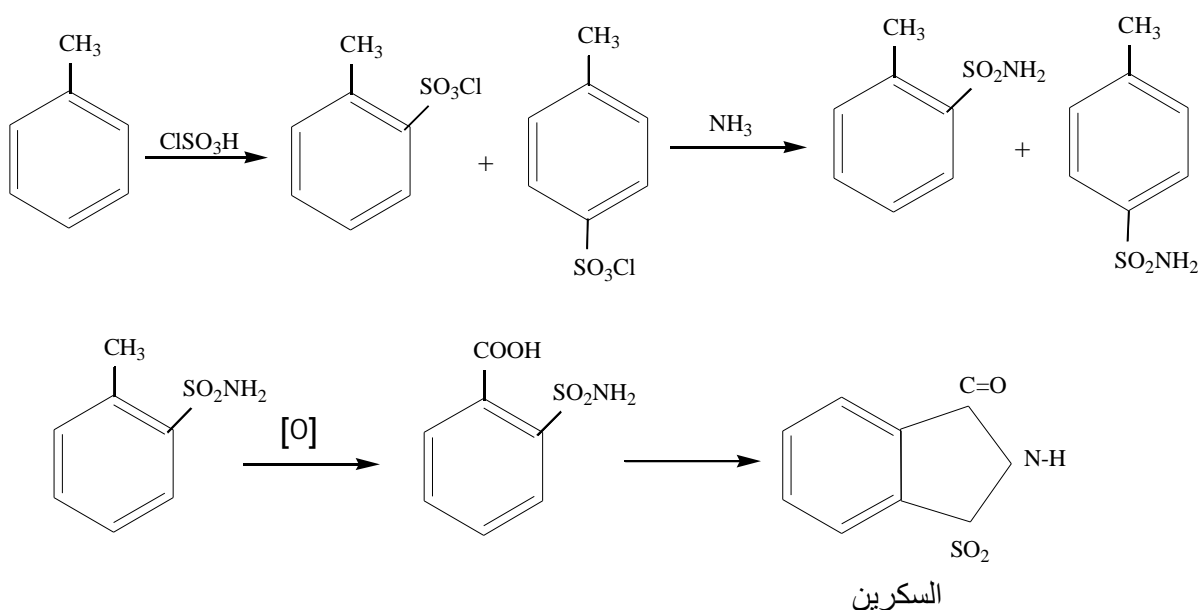
للفينول استخدامات كثيرة أهمها صناعة رزن الفينول فورمل ديهيد والكابرولاكتام وحامض الاديبيك وحامض السلسليك



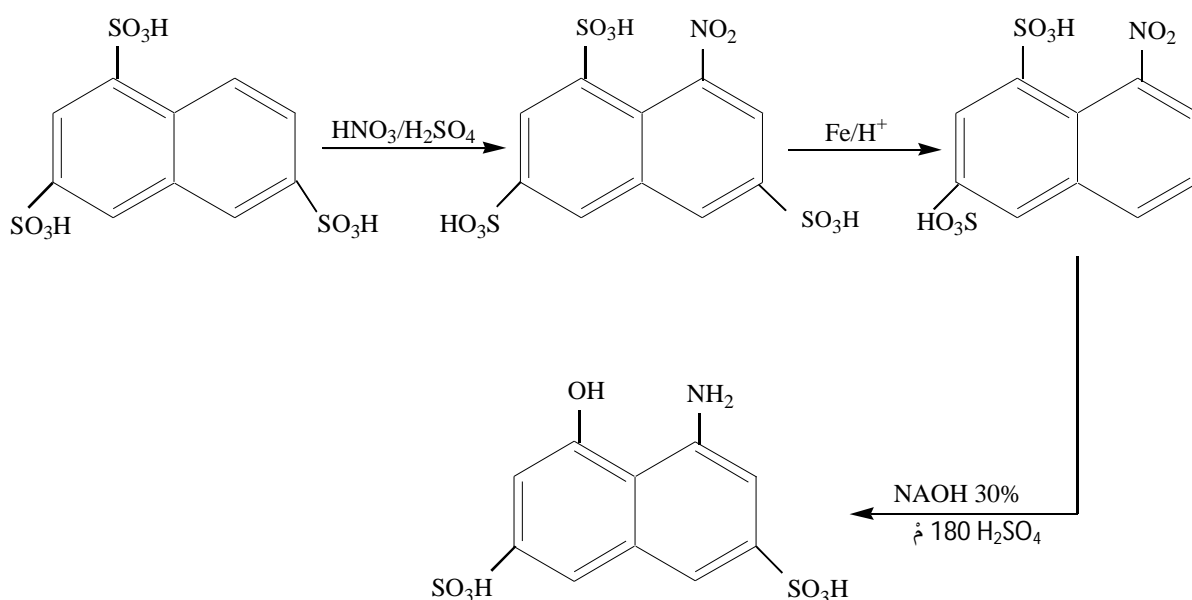
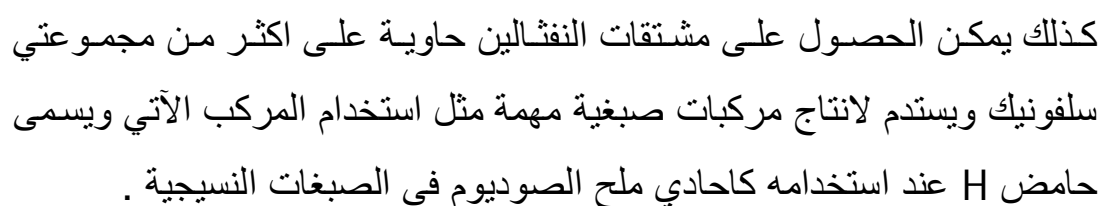
يستخدم هذا الحامض كما هو معروف في انتاج الاسبرين كما في المعادلة الآتية



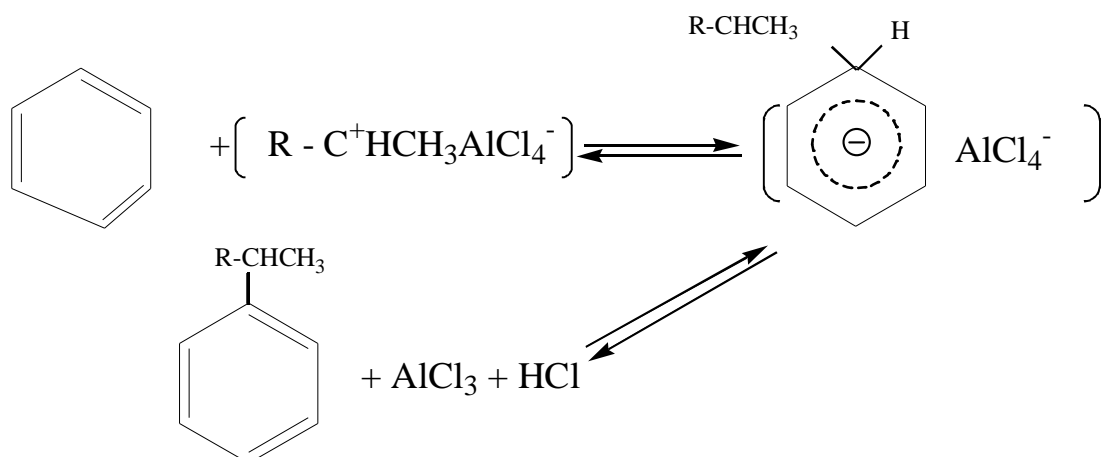
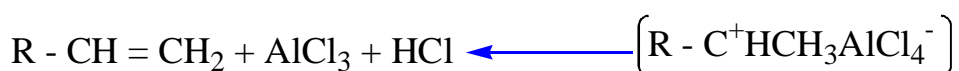
ب- سلفنة التولوين : يتم الحصول على حامض السلفونيك تولوين من خلال تفاعل التولوين مع زيادة من حامض الكلوروسلفونيك وعند درجة حرارة (-500 0 م) ويستخدم هذا الحامض لانتاج مادة السكرين وذلك بتصنيع مادة كلوروسلفونات للتولوين السكرين وكما موضح في المعادلات :



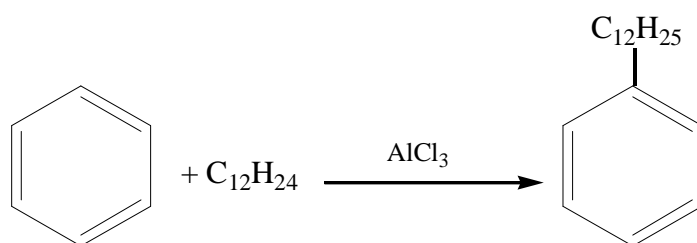
ج- سلفنة النفثالين : تمتاز حوامض سلفونيك النفثالين بأهمية صناعية كبيرة في مجال صناعة مركبات وسطية لأغراض الصبغات النسيجية . تلعب درجة حرارة التفاعل أهمية كبيرة في صيغة المركب الناتج من خلال عملية السلفنة والتي تجري للنفثالين فعند درجة حرارة 60 م يكون التعويض في الموقع (1) أو ألفا وعند زيادة درجة الحرارة الى 160 م يكون الناتج تعويضاً في الموقع (2) أي بيتا



ثالثاً : تفاعلات الالكلة : يمكن اجراء عملية الالكلة باستخدام اكثر من نوع من انواع المواد المؤلكة آلا ان اكثر هذه المواد استخداماً على النطاق الصناعي هي الالوفينات لكونها احدى نواتج الصناعات البتروكيمياوية وتوفرها بكلفة قليلة قياساً الى بقية عوامل الالكلة الاخرى . تتفاعل جزيئة الالوفين مع العامل المساعد الذي غالباً ما يكون من كلوريد الالمنيوم اللامائي مع القليل من كلوريد الهيدروجين حيث يتكون ايون الكاربونيوم او يتكون معقد مستقطب من جزيئة الالوفين والعامل المساعد ويجري التفاعل كما يلي :

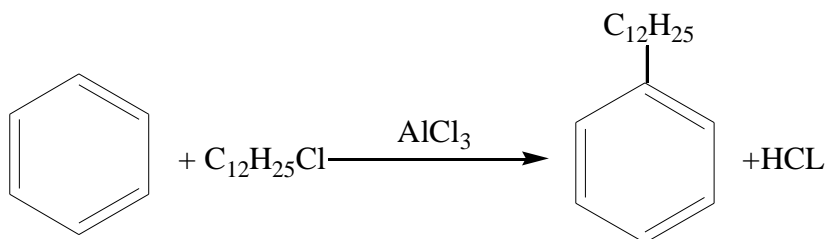


يستخدم هذا النوع من التفاعلات في انتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الستايرين والاثيل والكيومين وكذلك الكيالات البنزين المستخدمة في صناعة المنظفات حيث يتم انتاجها من تفاعل جزيئة الكين ذات 12 ذرة كاربون مع البنزين .

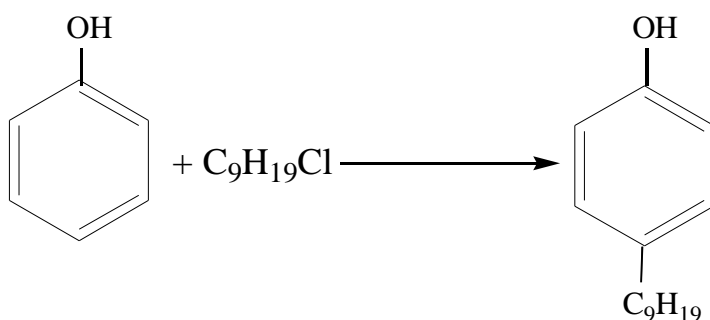


ان المنظفات الحاوية على مجاميع الكيلية متفرعة تكون ذات قابلية واطئة للتحلل الحيوي لذلك تم الاستعاضة عنها بمركبات ذات سلسلة مستقيمة التي تمتاز بسهولة تحللها الحيوي . وهناك مصدرين للحصول على الكيالات بنزين مستقيمة السلسلة هما : 1. من عملية تكسير الشمع

2. فصل هذه المركبات من الاجزاء النفطية باستخدام طريقة الفصل عن طريق تقنية المناخل الجزيئية او تكوين معقدات مع اليوريا وتعامل الالكانات المفصولة مع الكلور للحصول على مزيج الكانات مكلورة الذي يمكن أستخدامه كعامل مؤكل مباشرة . وكما في المعادلة الاتية يمكن الحصول على الكيل بنزين بسلسلة مستقيمة:



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



((الفصل السابع))

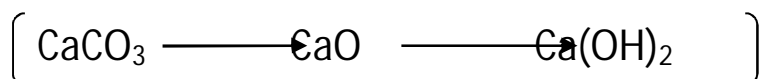
يتم انتاج الزجاج بصورة عامة من خلط الرمل ، الحجر الجيري و كاربونات الصوديوم حيث يتم صهرها في افرن خاصة ذات حرارة عالية (1500 م) فتتحول هذه الخامات الى عجينة يمكن تشكيلها حسب الربة . يتم تبريد المنصهر فترتفع لزوجته بشكل كبير ويتصلب ، لذلك فان الزجاج عبارة عن سائل متصلب غير متبلور . من ناحية اخرى فان تبريد المنصهر بسرعة تصبح جزء السليكات متبلورة وهي تعمل على جعل الخليط سهل التكسير وليس زجاجاً .

المواد الاولية:

4. الرمل إذ أن اجود الانواع هي الابيض (الخالي من الاكاسيد المعدنية مثل اوكسيد الحديدك) ذات حبيبات دقيقة ومنتظمة إذ أن الحبيبات الكبيرة لا تنصهر بسهولة .

5. الكاربونات وهي تشتمل على كاربونات الصوديوم .

6. الحجر الجيري ومصدره حجر الكلس .



التركيب : إن الزجاج الأكثر انتاجاً في الصناعة هو زجاج الصودا ، الكلس

والسليكا كما في زجاج النوافذ ، الصفائح والألواح ، زجاج القناني والأقذاح والمصابيح الكهربائية . الجدول التالي يوضح التركيب العام لهذا النوع :

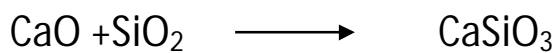
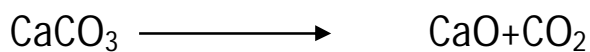
ت	المركب	%
1	السليكا	74 – 70
2	اوكسيد الكالسيوم	13 – 10

16 – 13	اوأكسيد الصوديوم	3
---------	------------------	---

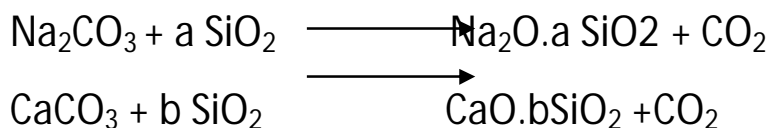
تحتوي السليكا عادةً على نسب من أوأكسيد الحديد تعطي الزجاج لوناً ، لذلك يجب ان تكون نسبتها واطئة في هذه الصناعة ، مثال ذلك :

1. الزجاج البصري يجب ان تكون النسبة المئوية اقل من 1% .
2. زجاج المائدة حيث تكون النسبة المئوية اقل من 0.035 من أوأكسيد الحديد.

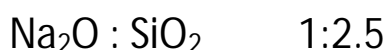
التفاعلات الكيماوية

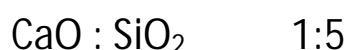


بما ان النسب الجزئية للسليكات الناتجة عن هذه التفاعلات غير محددة فان يمكن التعبير عن تفاعل رماد الصودا والكلس مع السليكا على الصورة التالية :



حيث ان كل من a و b اعداد تتوقف مقاديرها على نوعية الزجاج .ومن المعلوم بان التناسب بين الاكاسيد المكونة للزجاج لا يكون على أساس جزئي دقيق ومحدد كما ان الاكاسيد لا ترتبط فيما بينها باواصر كيميائية حيث ان الزجاج مركب غير متبلور كما اسلفنا سابقاً . تكون نسب الاكاسيد في الزجاج الاعتيادي (على سبيل المثال) كما يأتي :





وقد تتباين هذه النسب كثيراً في انواع الزجاج الاخرى .

انواع الزجاج : يتم انتاج انواع متعددة من الزجاج ذات خواص واستخدامات معينة باضافة اكاسيد الى تراكيبها الاساس من الكلس ، الصودا والرمل وبنسب مختلفة حسب نوع الزجاج وطبيعة استخدامه ، من هذه الانواع :

1. **زجاج الرصاص :** وهو ينتج من اوكسيد الرصاص ، السليكا واوكسيد الصوديوم ، له اهمية كبيرة في الاسـتخدامات البصرية نظراً لارتفاع معامل الانكسار فيه وشدة انتشار الضوء به ، اضافة الى المقاومة الكهربائية العالية ، كما يستخدم في انتاج المصابيح الكهربائية وانايبب النيون ، ان ما يعرف بزجاج الكريستال يتالف من اوكسيد الرصاص (نسبة عالية مقارنة بالنسبة الاعتيادية 15%) ، السليكا واوكسيد البوتاسيوم

2. **زجاج البورون (البورو سليكات) :** وهو من انواع الزجاج البصري والزجاج واطى التمدد ، ذات مقاومة كيميائية كبيرة ومقاومة عالية للصدمة يسمى زجاج البايركس (زجاج سليكات البورون) وهو يحتوي على نسبة كبيرة من اوكسيد البوريك B_2O_3 الذي يضاف على شكل بوركس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ يستخدم على نطاق واسع لصناعة الاواني المستخدمة في الافران ، الزجاجيات المختبرية ، زجاج مكائن الغسيل وكذلك العدسات والمرايا العاكسة وفي التلسكوبات والميكروسكوبات .

3. **الزجاج الليفي (الفايبر كلاس) :** يتم سحب الزجاج المنصهر (من نوع سليكات البورون) بطريقة ميكانيكية فيتحول الى شعيرات ذات اقطار صغيرة جداً يتم تحويلها الى اليف ثم تغزل وتبرم . يتم استخدامه على نطاق واسع في العزل الحراري وهو كذلك عديم الاحتراق .

4. الزجاج الملون : يحضر من اذابة عدد من اكاسيد المعادن الانتقالية في الزجاج مثل اكاسيد Cu , Co , Mn , Cr , V , Ti والحديد ، حيث يظهر اللون نتيجة تاثير هذه المركبات بالضوء المرئي بسبب ظاهرة الانتقالات $d - d$ في ذرة النعدن الانتقالي . يتم استخدام هذا النوع في الديكورات والمصابيح الملونة وكذلك النظارات الملونة .

5. زجاج السلامة : يتم استخدام P_2O_5 للتعويض جزئياً او كلياً عن السليكا في خلطة المواد الاولية ويتم الحصول على زجاج ذي صفات مهمة في لاستعمالات التالية :

a. امكانية استخدام اجهزة زجاجية عند التعامل مع حامض الهيدروفلوريك اذ انها لا تتاثر بهذا الحامض عكس الاجهزة العادية التي تحتوي على السليكا اذ ان الحامض المذكور يعمل على اذابة السليكا .

b. لا يسمح هذا النوع من الزجاج باختراق الاشعاعات الضارة لذلك فهو يستعمل في الاقنعة الواقية الخاصة بالعاملين في المجالات المشعة وإعداد خامات اليورانيوم في المنشآت النووية .

6. زجاج السليكا النقية (زجاج الكوارتز) : اذ يتكون من سليكا فقط ويستعمل للاغراض العلمية نظراً لصفاته التالية :

أ - ذات تمدد قليل جداً بتاثير الحرارة .

ب- يقاوم درجات الحرارة العالية نسبياً نظراً لارتفاع درجة ليونته .

ج- ذات مقاومة كيميائية عالية جداً (غير انه يتاثر بحامض الهيدروفلوريك) .

د - يسمح للاشعاع في مجال اللون البنفسجي باختراقه مما يكسبه صفة علمية وصناعية مهمة