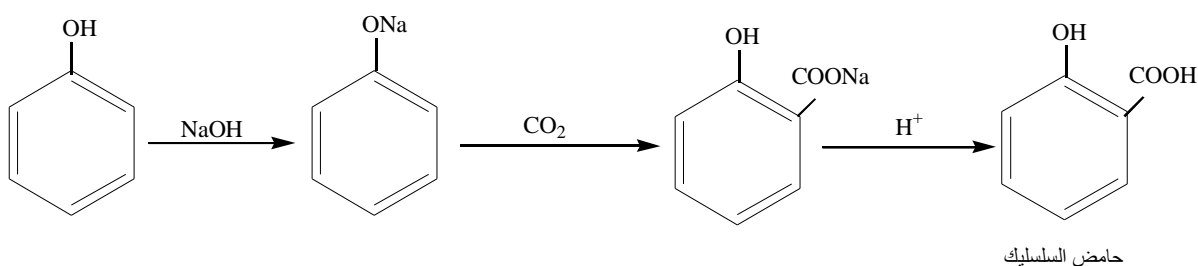
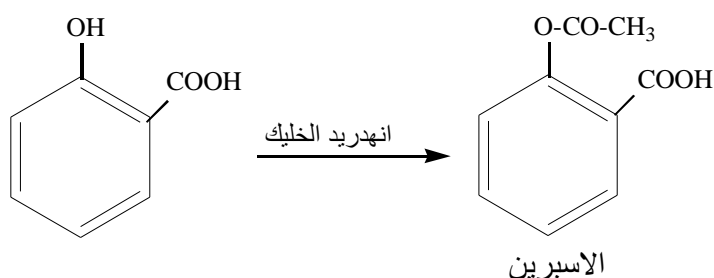


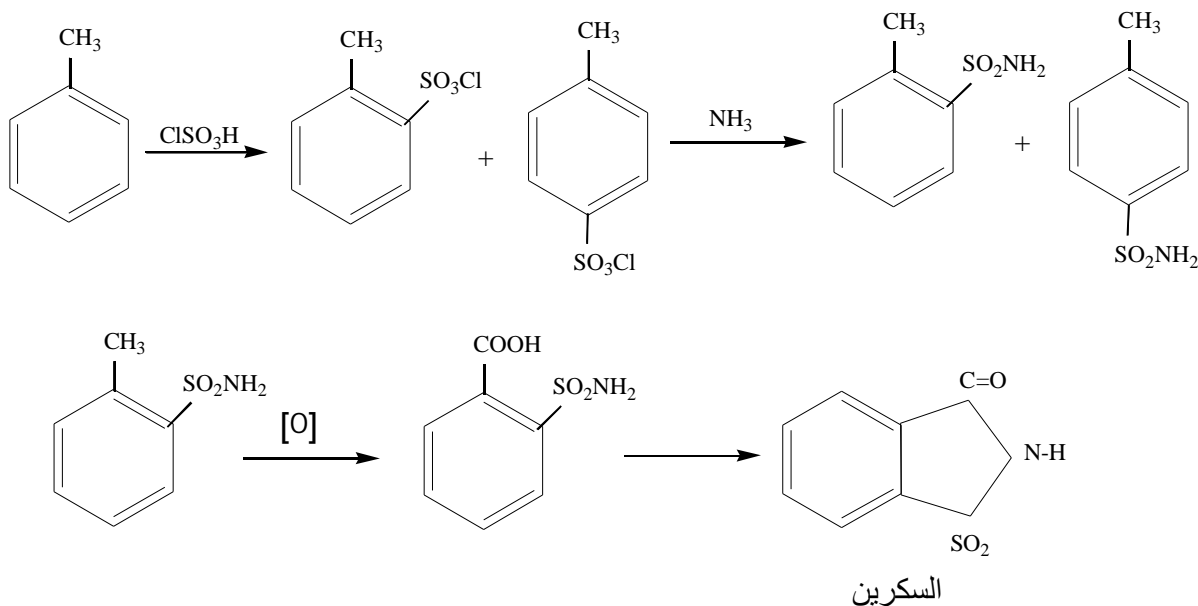
للفينول استخدامات كثيرة أهمها صناعة رزن الفينول فورمل ديهيد  
والكابرولاكتام وحامض الاديبيك وحامض السلسليك



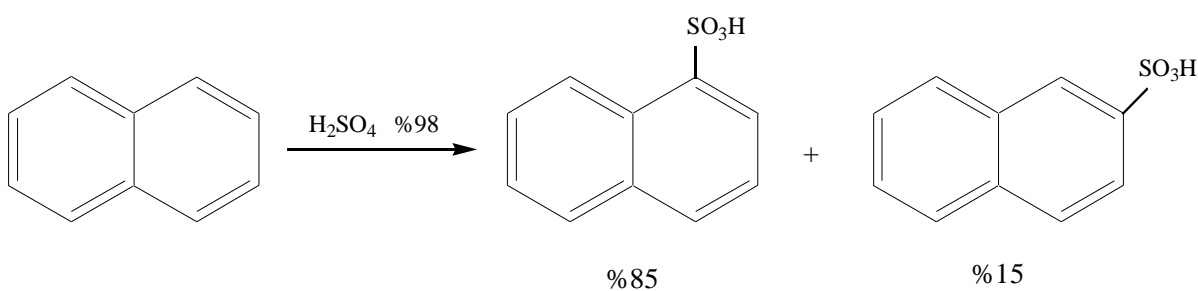
يستخدم هذا الحامض كما هو معروف في انتاج الاسبرين كما في المعادلة الاتية



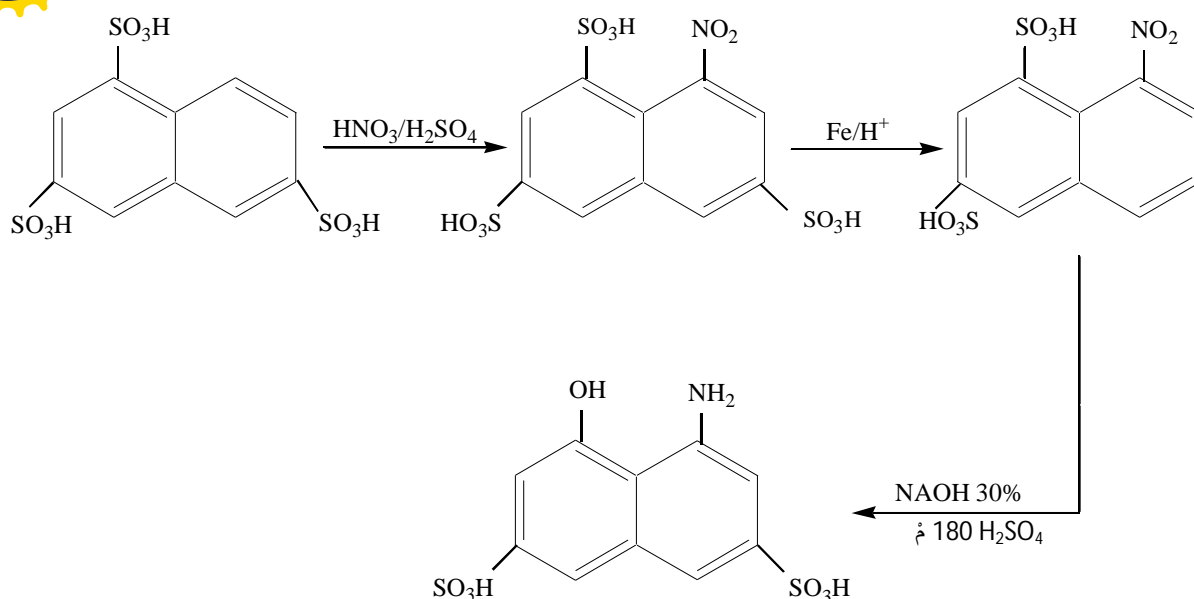
ب- سلفنة التولوين : يتم الحصول على حامض السلفونيك تولوين من خلال  
تفاعل التولوين مع زيادة من حامض الكلوروسلفونيك وعند درجة حرارة (-500  
م°) ويستخدم هذا الحامض لانتاج مادة السكرين وذلك بتصنيع مادة  
كلوروسلفونات للتولوين السكرين وكما موضح في المعادلات :



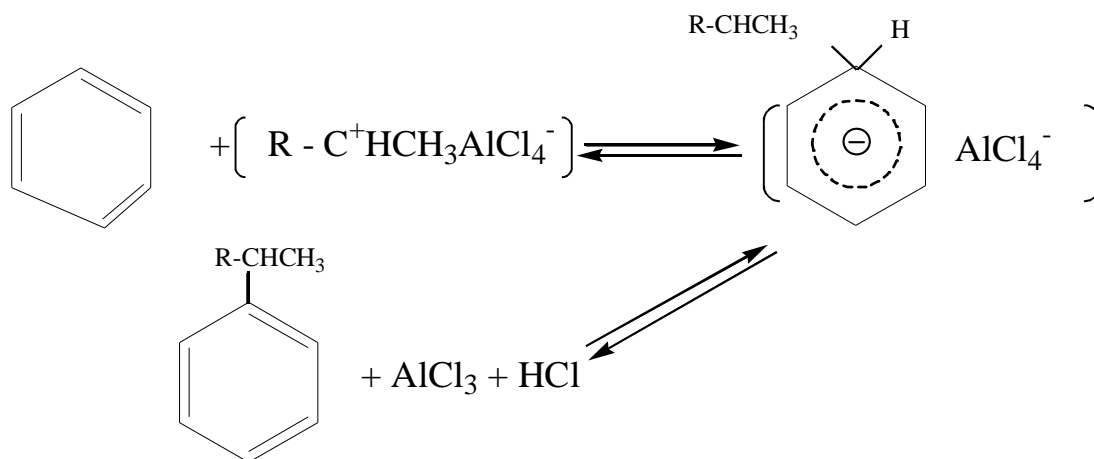
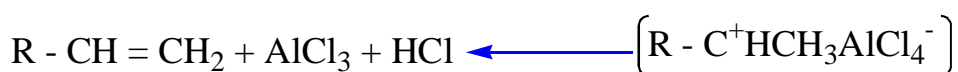
**ج- سلفنة النفثالين :** تمتاز حوامض سلفونيك النفثالين بأهمية صناعية كبيرة في مجال صناعة مركبات وسطية لأغراض الصبغات النسيجية . تلعب درجة حرارة التفاعل أهمية كبيرة في صيغة المركب الناتج من خلال عملية السلفنة والتي تجري للنفثالين فعند درجة حرارة 60 م° يكون التعويض في الموقع (1) أو ألفا وعند زيادة درجة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



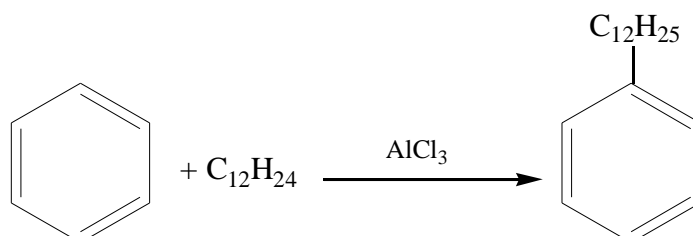
كذلك يمكن الحصول على مشتقات النفثالين حاوية على أكثر من مجموعتي سلفونيك ويستخدم لإنتاج مركبات صبغية مهمة مثل استخدام المركب الآتي ويسمى حامض H عند استخدامه كاحادي ملح الصوديوم في الصبغات النسيجية .



**ثالثاً : تفاعلات الإلكة :** يمكن إجراء عملية الإلكة باستخدام أكثر من نوع من أنواع المواد المؤكدة إلا أن أكثر هذه المواد استخداماً على النطاق الصناعي هي الألوفينات لكونها إحدى نواتج الصناعات البتروكيميائية وتوفرها بكلفة قليلة قياساً إلى بقية عوامل الإلكة الأخرى . تتفاعل جزيئة الألوفين مع العامل المساعد الذي غالباً ما يكون من كلوريد الألمنيوم اللامائي مع القليل من كلوريد الهيدروجين حيث يتكون أيون الكربونيوم أو يتكون معقد مستقطب من جزيئة الألوفين والعامل المساعد ويجري التفاعل كما يلي :

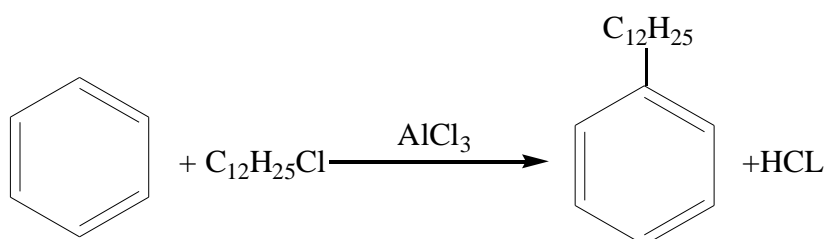


يستخدم هذا النوع من التفاعلات في انتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الستايرين والاثيل والكيومين وكذلك الكيالات البنزين المستخدمة في صناعة المنظفات حيث يتم انتاجها من تفاعل جزيئة الكين ذات 12 ذرة كاربون مع البنزين .



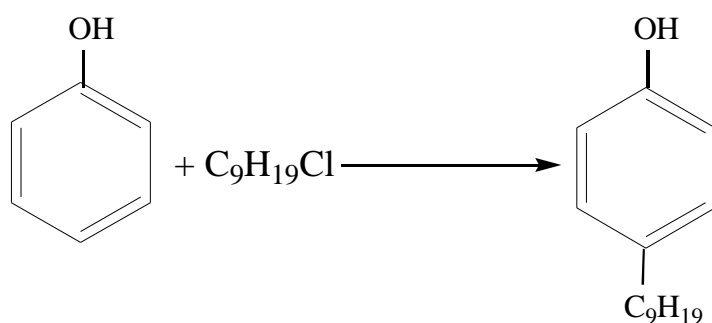
ان المنظفات الحاوية على مجاميع الكيلية متفرعة تكون ذات قابلية واطئة للتحلل الحيوي لذلك تم الاستعاضة عنها بمركبات ذات سلسلة مستقيمة التي تمتاز بسهولة تحللها الحيوي . وهناك مصدرين للحصول على الكيالات بنزين مستقيمة السلسلة هما : 1. من عملية تكسير الشمع

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 مباشر . 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))

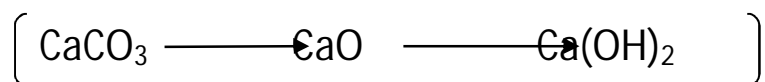
يتم انتاج الزجاج بصورة عامة من خلط الرمل ، الحجر الجيري و كاربونات الصوديوم حيث يتم صهرها في افرن خاصة ذات حرارة عالية (1500 م) فتتحول هذه الخامات الى عجينة يمكن تشكيلها حسب الربة . يتم تبريد المنصهر فترتفع لزوجته بشكل كبير ويتصلب ، لذلك فان الزجاج عبارة عن سائل متصلب غير متبلور . من ناحية اخرى فان تبريد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

### المواد الاولية:

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

2. الكاربونات وهي تشتمل على كاربونات الصوديوم .

3. 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 والأقداح والمصابيح الكهربائية . الجدول التالي يوضح التركيب العام لهذا النوع :

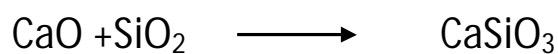
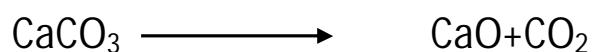
ت	المركب	%
1	السليكا	74 – 70

13 - 10	اوksيد الكالسيوم	2
16 - 13	اوksيد الصوديوم	3

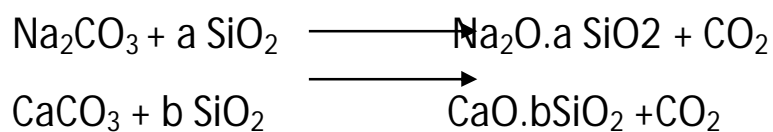
تحتوي السليكا عادةً على نسب من اوksيد الحديد تعطي الزجاج لوناً ، لذلك يجب ان تكون نسبتها واطئة في هذه الصناعة ، مثال ذلك :

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

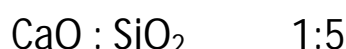
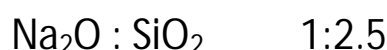
### التفاعلات الكيماوية



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 كيماوية 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  $\text{B}_2\text{O}_3$  الذي يضاف على شكل بوراكس  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  يستخدم على نطاق واسع لصناعة الاواني المستخدمة في الافران ، الزجاجيات المختبرية ، زجاج مكائن الغسيل وكذلك العدسات والمرايا العاكسة وفي التلسكوبات والميكروسكوبات .

3. **الزجاج الليفى (الفايبر كلاس) :** يتم سحب الزجاج المنصهر (من نوع سليكات البورون) بطريقة ميكانيكية فيتحول الى شعيرات ذات اقطار صغيرة جداً يتم



تحويلها الى الياف 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  $\text{Cu}$  ,  $\text{Co}$  ,  $\text{Mn}$  ,  $\text{Cr}$  ,  $\text{V}$  ,  $\text{Ti}$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$  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

## ((الفصل الثاني))

### معالجة النفط الخام وأعداده للتكرير

يصاحب البترول أثناء استخراجه من البئر النفطي غازات وأملاح ومياه وشوائب ميكانيكية (رمال وطين) لذا يجب فصل هذه الأشياء جزئيا في الحقل وكلها بعد ذلك في وحدات التكرير ومن أهم المعالجات التي تجري على النفط الخام ما يلي :

#### 6- طرد الغازات وتثبيت البترول في الحقول :

ان الغاز الذي يصاحب البترول أثناء استخراجه من البئر يجب فصله عن البترول ويتم هذا الفصل في حقول البترول في أجهزة خاصة تسمى (مصادد) وذلك بواسطة خفض سرعة جريان مزيج البترول والغاز . وللمحافظة على محتوى البترول من المشتقات الخفيفة والغازات الذائبة والتي قد تتبخر أثناء تخزينها لذلك يجب تثبيت البترول في الحقول من خلال إمراره خلال مكثف فاصل للغاز gas separator حيث يفصل الغاز وينقل إلى وحدات تنقية الغاز بينما يوجه البترول المثبت إلى مصانع التكرير .

#### 7- نزع الماء والأملاح من البترول :

ان الماء والشوائب الميكانيكية (الأملح والرمل والطين) تصاحب البترول دائما أثناء استخراجه ويفصل الماء من البترول في بعض الأحوال بسهولة نسبية ولكنه يكون مستحلبات ثابتة مع البترول في البعض الآخر . ويجب أن يخضع البترول الذي يكون بشكل مستحلب لمعالجة خاصة معقدة نسبيا للتخلص من الماء والشوائب الميكانيكية .

ويؤدي بقاء الشوائب الميكانيكية في المتبقيات البترولية بعد التقطير إلى خفض جودة هذه المتبقيات . ومن الأملاح الموجودة في المستحلبات البترولية هي أملاح المغنسيوم والصوديوم وعلى شكل كلوريدات ( $\text{NaCl}, \text{MgCl}_2$ ) وعند تحلل هذه الأملاح مائيا ينتج حامض HCL والذي يؤدي إلى تآكل المعدات والأجهزة .

#### 8- المستحلبات البترولية :

هناك نوعان من المستحلبات البترولية هما (الماء في البترول) ويسمى Hydrophobic (والبترول في الماء) ويسمى Hydrophilic والنوع الأول هو الأكثر شيوعا من الثاني .

في النوع الأول يوجد الماء في البترول بشكل قطرات متناهية الصغر وبكميات صغيرة جدا أما النوع الثاني يكون البترول على صورة قطرات مفردة معلقة في الماء . والمستحلبات تتكون عادة بطريقة يمكن تلخيصها كالآتي : عند دمج سائلين لا يختلط بعضهما ببعض وأحدهما شتت في الآخر على صورة جسيمات صغيرة جدا . يجب توفر مادة ثالثة ضرورية لتكوين المستحلب تدعى هذه المادة (عامل استحلاب) أو مثبت المستحلب . وتعد المواد الراتنجية الإسفلتية والأحماض النفطية الموجودة في البترول مركبات طبيعية وعوامل مستحلبة هيدروفوبية (كارهة للماء) أما الصوابين الصوديومية والبوتاسيومية التي تتكون من تفاعل الحوامض النفطية الموجودة في البترول مع أملاح المعادن الذائبة في ماء الحفر فهي عوامل مستحلبة

هيدروفيلية . وتتمتع نفثينات  $Ca, Al, Fe, Mg$  بخواص هيدروفوبية ويمكن إزالة حالة الاستحلاب بالطرق الآتية :

ح- الطرق الميكانيكية : وتتم بالترويق أو الطرد المركزي أو الترشيح ويكون استخدامها محدودا .

خ- الطرق الحرارية : تتم بتسخين المستحلب وخلال ذلك تتمدد الطبقة المثبتة للمستحلب وتنكسر وبالتالي تتجمع قطرات الماء وتندمج مع بعضها وتستخدم هذه الطريقة لمعالجة المستحلبات غير الثابتة فقط من خلال تسخين البترول وترويقه في الخزانات . وتؤدي هذه الطريقة لفقدان كمية كبيرة من قطرات البترول الخفيفة في حالة الأحكام غير الكافي .

د- الطرق الكيميائية : وذلك باستخدام مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية .

ذ- الطرق الكيميائية الحرارية : حيث تجري عملية تسخين المستحلب بعد إضافة مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية وتتم عملية التخلص من المستحلب بهذه الطريقة بنجاح . ويجب أن تختلط المادة المانعة للاستحلاب بالسائل توضع فيه للتخلص من الغشاء الواقي لقطرات الماء .

ر- الطرق الكهربائية : حيث يستخدم مجال كهربائي ذو جهد عالي فتتحرك قطرات الماء المشحونة تحت تأثير هذا المجال وتتجه إلى الألكترودات وتطبق حاليا على نطاق واسع لنزع الماء والأملاح من البترول

9- إزالة الأملاح : تؤدي عملية إزالة الاستحلاب من النفط الخام في الحقول إلى

تخلصه من معظم الماء والشوائب الميكانيكية الا انه يبقى محتويا على الأملاح في حالة معلقة وأهمها كلوريدات الصوديوم والكالسيوم والمغنيسيوم وغيرها ولكي يمكن أن تتم عملية التكرير يجب أن لا تزيد نسبة الأملاح عن

50 ملغم/لتر وأقل من ذلك. تشبه عملية نزع الأملاح عملية إزالة الاستحلاب إلا أنه في عملية نزع الأملاح يحطم المستحلب الاصطناعي الذي يتكون من البترول وماء غسيله ويتم نزع الأملاح من البترول في مصانع التكرير عن طريق غسل البترول بالماء العذب ثم نزع الماء من البترول حيث يعالج البترول المحتوي على نسبة كبيرة من الأملاح بواسطة 10-15 % من الماء مرتين أو ثلاث مرات .

10- عمليات تكرير البترول : والمقصود بالتكرير تجزئة الزيت الخام الى مكوناته الأساسية وتحويلها إلى منتجات نهائية صالحة للاستخدام والتي تمثل على منتجات غازية وسائل وصلبة وهناك ثلاث عمليات رئيسية للتكرير هي :

4. العمليات الفيزيائية (الفصل) (Separation)

5. العمليات الكيميائية (التحويل) (Conversion)

6. المعالجة أو التنقية (Treatment)

أولاً: العمليات الفيزيائية (الفصل) (Separation)

عمليات الفصل الأكثر شيوعاً هي

التقطير : وتعتمد على اختلاف درجات الغليان لمكونات النفط وخاصة ذات درجات الغليان الواطئة بواسطة الغليان والتكثيف .

الاستخلاص بالمذيبات : حيث تستخدم مذيبات معينة لفصل مكونات النفط الخام عن بعضها البعض .

أ\_ التقطير : يتم التقطير بواسطة أجهزة التقطير وهي أنواع :

5- أجهزة التقطير التجزيئي : في أجهزة التقطير الابتدائي تتم عمليتا التبخير والتكثيف في أبراج التجزئة تحت ضغط مساوي للضغط الجوي وتعطينا هذه الأجهزة ستة

منتجات رئيسية هي : غاز البيوتان (البيوتا غاز) والكازولين والكيروسين اوزيت الغاز (الديزل) .

#### 6- التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل: يستخدم هذا النوع من التقطير للحصول

على المنتجات بدرجات غليان واطئة وذلك لضمان عدم تجزا المشتق النفطي المستخلص أما نواتج التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل هي عبارة عن زيت غاز ثقيل وزيت التزيت والإسفلت والمشتقات الثقيلة التي تستخدم كمواد أولية لعمليات الحل الحراري .

#### 7- التقطير الايزوتروبي: يستخدم لفصل المشتقات المتقاربة جدا في درجات الغليان حيث

يضاف مذيب ثالث تتوفر فيه صفات معينة مثل أ- إلا يتفاعل مع المزيج ب- ذو انتقائية عالية أي يمتزج مع أحد المركبين فقط دون الآخر ج- يمكن استرجاعه بسهولة وإعادة استعماله د- مركب عضوي و- أن يكون مستقر حراريا.

مثال على ذلك هو فصل البنزين (درجة غليانه 80م) عن السايكلوهكسان (درجة غليانه 81م) ويمكن استخدام الكحول المثيلي يفصل المزيج أعلاه بهذه الطريقة حيث تكون درجة غليان سايكلوهكسان- كحول (54.4م) بينما تكون درجة غليان بنزين- كحول (58.3م) وبإضافة الماء لكل مزيج على حده يمكن فصل الطبقة العضوية على الطبقة المائية للحصول على كل من البنزين والسايكلوهكسان بصورة نقية .

#### 8- التقطير الاستخلاصي: يشبه التقطير الايزوتروبي ولكن تكون درجة غليان

المذيب المستخدم أعلى من درجة غليان مكونات المزيج وذو تطايره قليلة فمثلا لفصل البنزين عن التلوين يستخدم الفينول الذي تكون درجة غليانه أعلى من المزيج وتطايره واطئه .

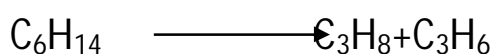
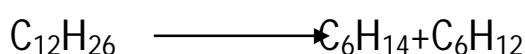
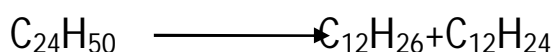
#### ب- الاستخلاص بالمذيبات: يتف فصل مكونات الخام في عملية التقطير حسب

درجة غليان كل مشتق وحسب حجم الجزيئات وليس حسب نوعها أي تركيبها الكيميائي أما في عملية الاستخلاص بالمذيبات حسب التركيب الكيميائي للجزيئات مثل بارافينات أروماتية اونفثينات فمثلا يتم تنقية الكيروسين من المركبات الهيدروكربونية الاروماتية لان وجودها يجعل الكيروسين يحترق بدخان وروائح

غير مرغوب بها في حين يفضل وجود المركبات الاروماتية الهيدروكربونية في الكازولين لانها ترفع العدد الاوكتاني وتحسن الصفة الاحتراقية للكازولين .

2- العمليات الكيميائية (التحويل conversion): العمليات الكيميائية هي عمليات تحويلية وتجري تحت تأثير الحرارة والضغط أو بالعوامل المساعدة والغرض منها زيادة كمية المشتقات النفطية المطلوبة أو الكثيرة الاستخدام مثل وقود السيارات وتحسين نوعيته وتشمل هذه العمليات التحويلية ما يأتي :

ب. التكسير الحراري thermal cracking: تعتبر من الطرق القديمة حيث استخدمت لأول مرة عام 1913 لإنتاج المشتقات المطلوبة بصورة تجارية وتتخلص بتعريض أجزاء معينة من الزيت الخام (زيت الغاز الثقيل) الى درجات حرارة عالية وتحت ضغوط مرتفعة وبدون وجود عامل مساعد حيث تحدث عملية تكسر الجزيئات الكبيرة إلى جزيئات أصغر وبذلك يمكن الحصول على منتجات خفيفة من الخامات الثقيلة والمثال أدناه يوضح عملية تكسير بارافين ذو وزن جزيئي عالي إلى بارافينات بأوزان جزيئية واطنة ومنها تتكون الاوليفينات (يجري التفاعل سريعا وبميكانيكية الجذور الحرة)



ب- عمليات التكسير بالعامل المساعد (التكسير الحفازي): استخدمت هذه الطريقة لأول مرة تجاريا عام 1936. فهذه الطريقة تمتاز بالكثير من المميزات التي جعلتها مفضلة على عملية التكسير الحراري كما ذكرناها سابقا فبواسطة هذه الطريقة نحصل على بنزين ذو نوعية أفضل وبدون الحاجة إلى ضغط عالي حيث يستخدم عامل مساعد مناسب والذي يكون دوره فقط تسريع التفاعل من دون الاشتراك فيه هناك نوعان من التكسير بالعامل المساعد الأولي يستخدم فيها العامل المساعد فقط أما الثانية فيستخدم

العامل المساعد بوجود الهيدروجين وتسمى الأولى بالتكسير الحراري الغازي أما الثانية فتسمى التكسير الهيدروجيني hydro cracking حيث تستخدم هذه الطريقة لهدرجة المركبات الغير مشبعة وكذلك تحويل المركبات على كبريت و نيتروجين إلى مركبات مفيدة وطرد غازات  $H_2S$  والأمونيا . وأهم عامل مساعد يستخدم في هذه الطريقة هو نوع من الومينا سيليكات المخلفة (الزيولايت) المكون من 12% الومينا و 88% سليكا وهناك ثلاث أنواع من العوامل المساعدة وهي :

**العامل المساعد الثابت:** حيث يوضع العامل المساعد على شكل رفوف في عمود التجزئة إلا أن تنتهي فعاليته حيث يفقد فعاليته بمرور الزمن فيغطي العامل المساعد بطبقة الكربون (الفحم النفطي أو فحم الكوك) وللتخلص من الفحم يمرر تيار من الهواء الحار فيتحول إلى غاز ثنائي أوكسيد الكربون وبذلك يتم تنشيط العامل المساعد .

**العامل المساعد المتحرك:** ويكون العامل المساعد على شكل كرات تسقط إلى داخل المفاعل وللتخلص منه يسحب إلى الأسفل ويسقط عامل مساعد آخر .

**العامل المساعد المسال:** وهو النوع الأكثر شيوعا واستعمالا فيها كون العامل المساعد المستخدم مسحوقا دقيقا يشبه السائل عند تعرضه لتيار هواء ويفقد العامل المساعد تأثيره بسبب تراكم الفحم عليه وتسمى هذه الظاهرة تسمم العامل المساعد ويتم تنشيطه عن طريق سحبه وإمرار تيار هواء ساخن فيعود له نشاطه من جديد ليستخدم مرة أخرى .

واستخدام العامل المساعد في عمليات التكرير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل ولكن لتحسين خواص المنتج أيضا ويقلل من تكوين الهيدروكربونات عديمة الفائدة وتكوين



بنزين ذو جودة عالية من خلال تكوين بارفينات متفرعة ومركبات أروماتية لتحسين العدد الاوكتاني .

من المواد الأولية المستخدمة في هذا التفاعل زيت الغاز وبعض الأجزاء الثقيلة المختلفة من عمليات التقطير الأولية للبترول خام إن الكازولين الناتج يحتوي على تراكيب بنسبة عالية من الايزوبارافينات النافثينات والمركبات الاروماتية البسيطة . وبالتالي يكون له عدد اوكتاني عالي مقارنة مع نواتج التكسير الحراري التي تشتمل بشكل أساسي على الاوليفينات .

مقارنة بين التكسير الحراري والتكسير الحراري بالعامل المساعد (الغازي)

التكسير الحراري	التكسير بالعامل المساعد
1. يتم التكسير باستخدام الحرارة العالية بدون عامل مساعد	1. يتم التكسير باستخدام الحرارة المنخفضة بوجود عامل مساعد
2. يتم في الطور السائل والطور الغازي	2. يتم في الطور السائل فقط
3. لا يستخدم على نطاق إنتاجي كبير لأنه يحتاج إلى معدات مكلفة	3. يستخدم على نطاق إنتاجي كبير
4. البنزين الناتج يحتوي على الاوليفينات والكوك	4. البنزين الناتج يحتوي على كمية أقل من الاوليفينات والكوك
5. تستخدم ضغوط عالية	5. تستخدم ضغوط منخفضة

### ج) عملية التحول التركيبي الحفازي (التهديب ، إعادة التشكيل)

تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الناتج مباشرة من تقطير الخام والناثا الثقيلة التي تحتوي على نسبة عالية من النافثينات وبالتالي الحصول على نواتج ذات عدد اوكتان أكثر من (90) وبذلك يمكن الاستغناء عن إضافة رابع أثيلات الرصاص المسببة للتلوث البيئي .

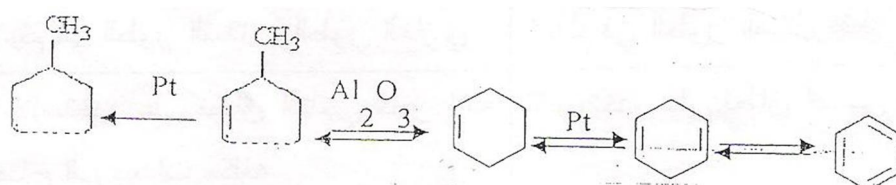
تجري هذه العملية بتفاعل المواد الأولية في حالتها التجارية بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية حيث تمتلك صفات الحامضية والهدرجة والازالة الهيدروجينية مثل البلاتين المثبت على الامونيا حيث يعتبر البلاتين الجزء المسؤول عن الهدرجة والازالة الهيدروجينية ، أما الحامضي فهو الألومينا والمسبب لعملية التحول الأيزوميري ، ان المادة الأولية للعملية تعاني من التفاعلات الرئيسية التالية :-

### 1. ازالة الهيدروجين للنافثينات السداسية الحلقة بتأثير البلاتين



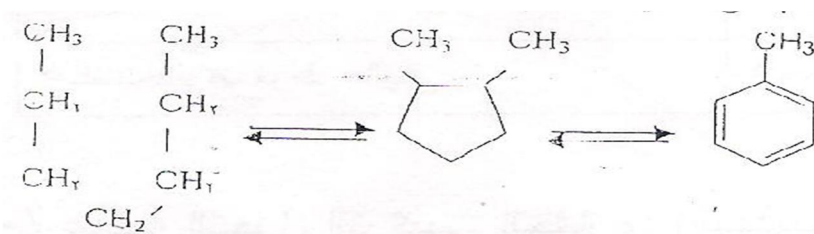
### 2. تفاعلات أيزوميرية للألكانات الحلقية : حيث تشتمل الخطوط الأولى من التفاعل على

ازالة جزيئة للهيدروجين لتكوين أولفين أحادي حلقي يتبعه تفاعل أيزوميري لتكوين أولفين أحادي سداسي الحلقة والذي يدخل في تفاعل ازالة هيدروجين لتكوين المركب الأروماتي المقابل



### 3. تحويل البارافينات الى مركبات أروماتية : حيث تتحول البارافينات المناسبة بواسطة

التفاعل الأيزوميري الى حلقة سايكلوبنتان بتأثير الألومينا





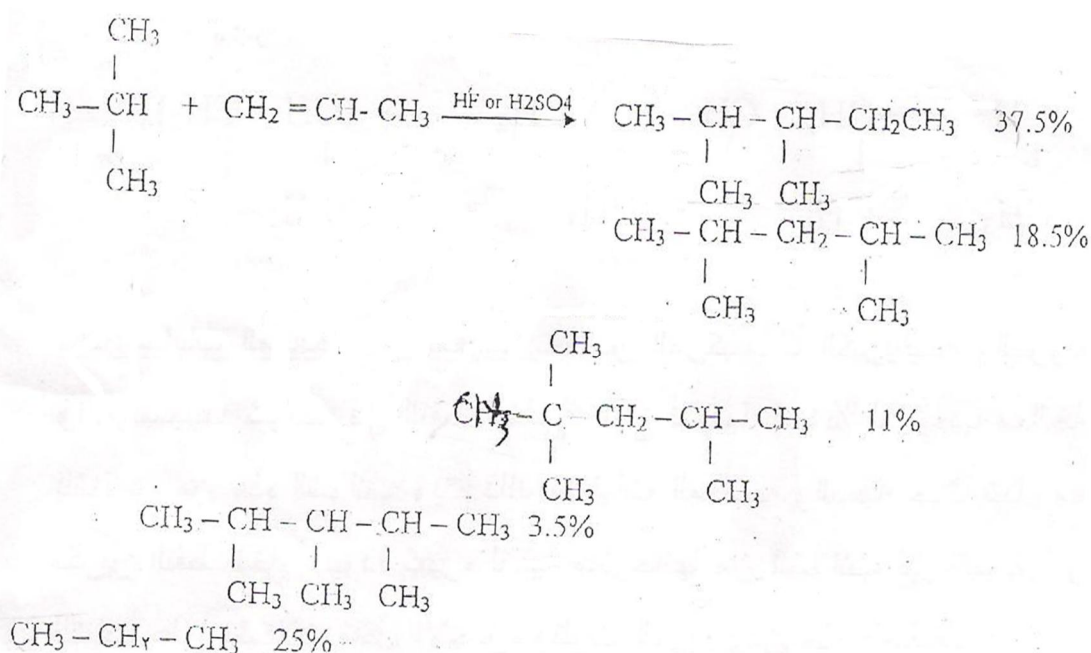
من الملاحظ بأن الخطوة الأخيرة تشتمل على سلسلة من تفاعلات إزالة هيدروجين ، تفاعل أيزوميري وأخيرا إزالة هيدروجين كما في التفاعل السابق . يقتصر التفاعل فقط على  $C_5, C_6$  إذ ان عدد الأوكتان لنواتج البارافينات الأعلى يكون واطئا .

ان إضافة الهيدروجين وبنسب محددة يعتبر ضروريا لمنع تكون المادة الكربونية ذات الأوزان الجزيئية العالية التي تترسب على سطح العامل المساعد وتقلل من فعاليته ، كما وأن جزء من الهيدروجين الناتج يعاد ضخه الى المفاعل لغرض السيطرة على سرعة التفاعل ونسبة إزالة الهيدروجين .

ان الكازولين الناتج يكون ذا عدد أوكتان عالي وبذلك يستغنى عن استخدام رابع أثيرات الرصاص احدى مسببات التلوث البيئي ويسمى بالكازولين الغير مرصوص .

#### د) عملية الأكللة الحفازية

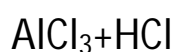
وهي تشتمل على انتاج مشتقات وقودية سائلة ذات عدد أوكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية مثل عمليات التكسير الحراري الحفازي ، في هذه العملية تتم اضافة مركب بارافيني الى آخر أوليفيني بوجود عامل مساعد ، وبالتحديد تفاعل الأيزوبيوتان مع مركب أوليفيني



من الملاحظ بأن الناتج يحتوي على نسبة عالية نسبيا من الأيزوبرافينات التي يكون لها عدد أوكتاني مرتفع ، وهو يساوي 90 لهذا المزيج .

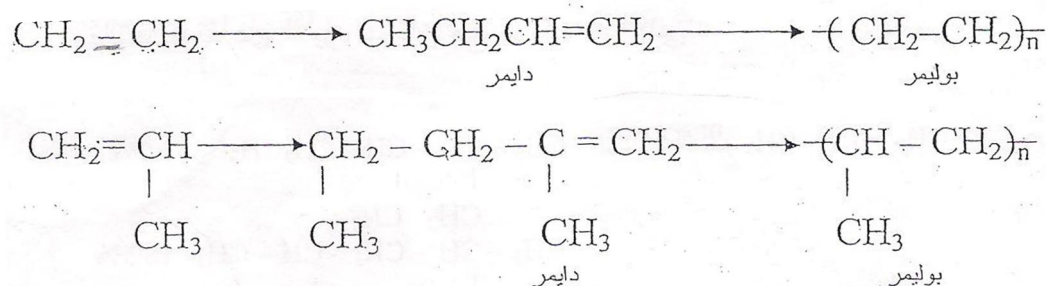
### هـ) عمليات التحول الأيزوميري الحفازي

لهذا التفاعل أهمية كبيرة لأنه يشتمل على تحويل البيوتان الأعتيادي الى الأيزوبيوتان وهي المادة الأساسية المستخدمة في عملية الأكللة ، علما بأن المركبات الأعلى من البيوتان الأعتيادي تعطي نواتج ثانوية غير مرغوب فيها مثل القطران ، يتم استخدام كلوريد الألمنيوم المنشط بواسطة كلوريد الهيدروجين كعامل مساعد



### و) عمليات البرملة الحفازية

تستخدم هذه العملية في الصناعة البزولية لتحضير بعض مكونات الكازولين .

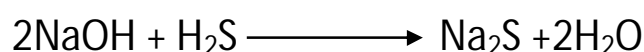


### ثالثاً: عمليات المعالجة والتنقية : تعتبر المركبات الكبريتية والنيتروجينية والأوكسجينية

شوائب في النفط الخام قد تبلغ نسبتها 1-4% لذا يجب معالجة الخام للتخلص من هذه الشوائب ويتم ذلك بعمليات المعالجة والتنقية حيث تبذل معامل تكرير النفط الخام جهوداً كبيرة لتنقية منتجاتها من الشوائب قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلة تآكل الأجهزة وتلوث الهواء ومن هذه العمليات :

1. إزالة غاز كبريتيد الهيدروجين : وهو غاز غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهة وسهولة تحوله الى كبريت مما يسبب تآكلاً في الآلات والمعدات وهناك طريقتان لإزالة هذا الغاز وحسب نسبته :

أ. عندما تكون النسبة ضئيلة يستخدم محلول الصودا كاوية

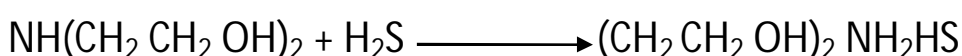
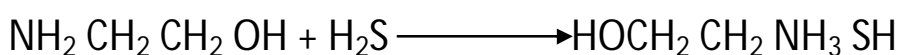


ب. أما اذا كانت النسبة عالية فيستخدم غاز مناسب لأمتصاص غاز  $\text{H}_2\text{S}$  ويستخدم السائل مرة اخرى بعد التخلص من الغاز وهناك طريقتان تقليديتان :

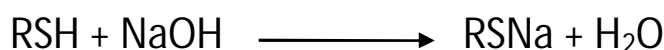
1. طريقة (شل فوسفات) حيث يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم حيث يتم الحصول على فوسفات ثنائي البوتاسيوم الحامضية ومركبات البوتاسيوم



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



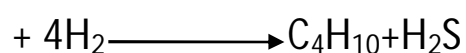
2. إزالة مركبات المركبتان: تعتبر المركبتان من المركبات الغير مرغوب فيها بسبب رائحتها الكريهة لذلك يجب التخلص منها حيث تجري عمليات تنقية للنفط الخام من هذه المركبات بتحويلها الى مركبات أقل ضررا أو مقبولة ويمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاوية حيث تكون مركبات مذابة في الصودا كاوية



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  $H_2S$  بالإضافة 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 :

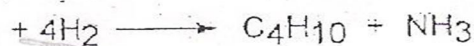




3. هدرجة الثايوفين

## ب. الهدرجة مع ازالة النتروجين :

1. هدرجة البايرون

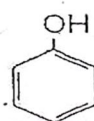


2. هدرجة البيريدين

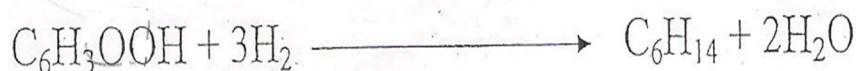


## ج. الهدرجة مع ازالة الاوكسجين

1. هدرجة الفينول

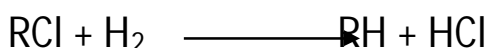


2. هدرجة البيروكسيدات



## د. الهدرجة مع ازالة الهالوجين

هدرجة الكلوريد



## هـ. تشبع الاوليفينات



## بعض المشتقات النفطية

6. 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 .
7. 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 .
8. الكيروسين: ويعتبر وقودا منزليا للطبخ والتدفئة والاضاءة وهو مكون أساسيا لوقود المحركات النفاثة 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 .
9. 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 .

10. **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))

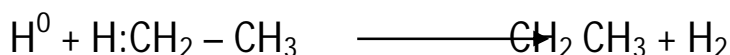
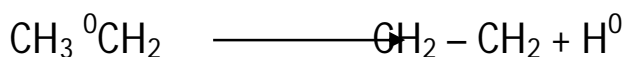
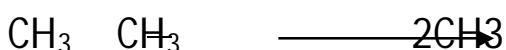
### اهم الصناعات البتروكيمياوية

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 و انتاج الكثير من المواد المفيدة في مختلف المجالات .

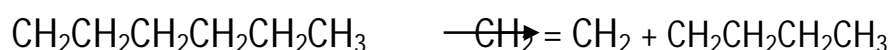
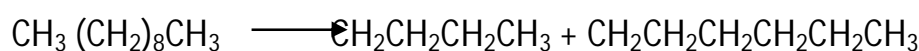
**أولاً: الأثلين Ethylene :** الأثلين غاز عديم اللون قابل للاشتعال في الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة ويعد من اهم النواتج الاولية لعمليات التكسير والذي يستخدم في العديد من الصناعات الكيمياوية المهمة حيث يستعمل في

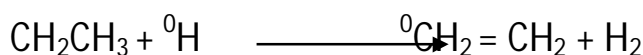
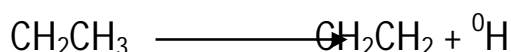
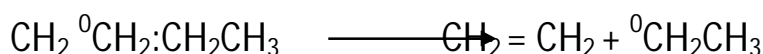
صناعة اوكسيد الاثلين واثيل البنزين وكوريد الاثيل والكحول الاثيل والبولي اثلين . ويمكن الحصول عليه صناعياً من احدى الطرق الآتية :

1. التكسير الحراري للايثان : تستخدم هذه الطريقة في البلدان التي يتوفر 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 :



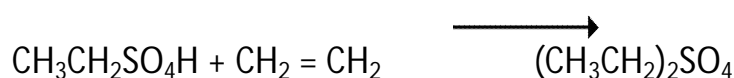
2. التكسير الحراري للنفثا : النفثا هو جزيئ متطاير من البزول يغلي في مدى درجة غليان الكازولين وهي على نوعين خفيفة (120 - 150 م°) والثقيلة لغاية 200 م° وتستخدم هذه الطريقة في البلدان التي لا يتوفر فيها الغاز الطبيعي وتجري عن طريق امرار بخار الماء والنفثا داخل انابيب مسخنة الى درجة حرارة تصل الى (750 - 830 م°) ونتيجة الحرارة العالية تتكون الجذور الحرة وكما موضح في المعادلات ادناه ليكون الناتج النهائي هو الايثلين .



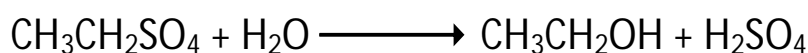


### اهم استخدامات الاثيلين

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



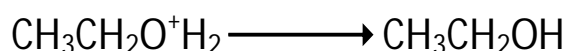
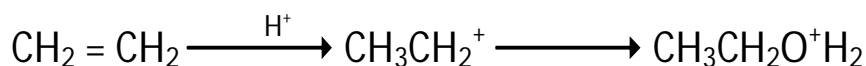
والخطوة التالية هي اضافة الماء (تحلل مائي) للحصول على الكحول الايثيلي



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

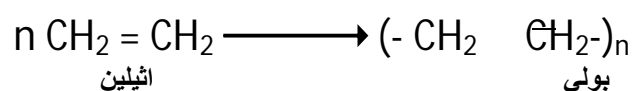
اما الطريقة الثانية فتسمى بطريقة العامل المساعد حيث يستخدم حامض الفسفوريك كعامل مساعد ويجري التفاعل عند درجة حرارة 300 م° وضغط 70 جو وبوجود كميات كبيرة من الماء





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 .



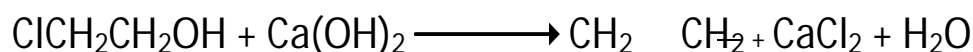
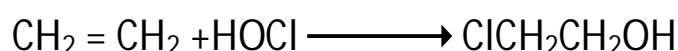
تعتمد نوعية البوليمر الناتج على ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة وكذلك العوامل المساعدة المستخدمة ويمكن معرفة خواص كل من النوعين من خلال الجدول ادناه :

ت	البولي ايثيلين واطى الكثافة	البولي ايثيلين عالي الكثافة
1	كثير التفرع وغير بلوري	بوليمر خطي ونو بلورية عالية
2	كثافته واطئة 0.91-0.92 غم/سم <sup>3</sup>	كثافته عالية 0.94-0.96 غم/سم <sup>3</sup>
3	يستخدم ضغط عالي 1500-3000 وحرارة 300-150 م° عامل مساعد مثل O <sub>2</sub> 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

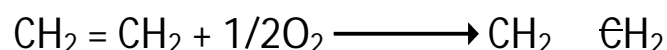
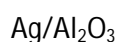
5	ينصهر عند درجة 93 م°	ينصهر عند درجة 135 م°
6	يمتاز بعزله الكهربائي الجيد وعدم تأثره بالمواد الكيميائية غير المؤكسدة	يمتاز بالمقاومة العالية وعمر خدمة اطول
7	يحتاج التفاعل الى تبريد لانه باعث للحرارة	يحتاج الى تبريد اقل
8	يستخدم في صناعة افلام البولي اثلين الرقيقة المستخدم في التغليف والتعبئة وفي اغراض 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

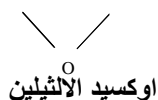
### 3. اوكسيد الاثيلين : يمكن الحصول عليه من الاثيلين بطريقتين :

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 .



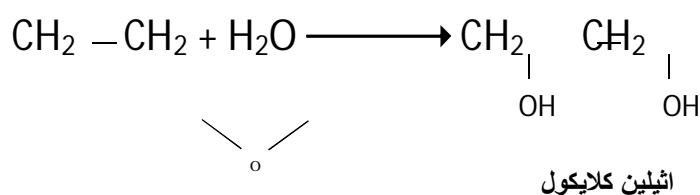
ب- اما الطريقة الثانية فهي عن طريق اكسدة الاثيلين بالهواء او الاوكسيجين عند درجة حرارة 300 - 250 م° بوجود عامل مساعد يتكون من الفضة المحمولة فوق اوكسيد الالمنيوم





وتعتبر الطريقة الثانية هي المفضلة صناعياً بسبب قلة المركبات الوسطية وخص كلفتها . يستخدم اوksيد الاثيلين في انتاج الكلايكول وثنائي اثيلين كلايكول وثلاثي اثيلين كلايكول وامينات الايثانول .

4. الاثيلين كلايكول : وهي من المواد الاكثر تصنيعاً من اوksيد 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 اوksيد الاثيلين مع الماء كما في المعادلات



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

