

# الكيمياء الصناعية

المرحلة الرابعة

قسم الكيمياء

كلية التربية للعلوم الصرفة

جامعة كربلاء

اعداد

الأستاذ المساعد الدكتور

محمد ناظم بهجت

# (( الفصل الأول ))

## المقدمة

عرف النفط (البترول) منذ الاف السنين حيث عرفته شعوب العالم ذات الحضارات القديمة كبابل وسومر ومصر والصين وروسيا ، وقد ورد ذكره في الكتب المقدسة (القران الكريم-سورة الكهف ) وكذلك ذكره الرحالة الاوائل . وقد جاء في التاريخ القديم أن فلك نبي الله نوح (عليه السلام) قد غطى من الداخل والخارج بالقطران .

أما العصور الحديثة وبالتحديد في القرن التاسع عشر أصبح البترول هو أهم مصدر للطاقة في الحضارة الانسانية وصار أهم مصدر للحرارة والضوء بل هو أهم مصدر للطاقة في العالم ، حيث كان نجاح (ادوين ادريك) عام 1859م في حفر اول بئر نفطي في شمال غربي ولاية (بنسلفانيا) الامريكية بداية للصناعة النفطية في العالم. حيث ان الصناعة والالات والماكينات ووسائل النقل المختلفة تعتمد اليوم على البترول في كل احتياجاتها بل ان النفط اليوم يعتبر العامل الاكثر تأثيرا في اقتصاديات العالم ويعتبر النفط حاليا المصدر الاول للثروة الوطنية في معظم بلدان العالم المنتجة له .

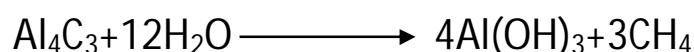
يسمى النفط الخام عادة (البترول) وتعني (زيت الصخور) أي (Rocks – Oil) لكونها مشتقة من مقطعين لاصل لاتيني الاولي Petra وتعني الصخور والثانية Oleum وتعني الزيت . وهو مزيج من مواد هيدروكربونية أو مشتقات هذه المواد الغازية والسائلة والصلبة والتي تتكون بصورة طبيعية.

## أصل النفط

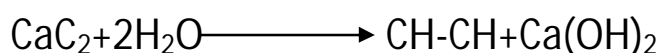
يعتقد العلماء أن النفط الذي نستعمله اليوم قد تكون منذ ملايين السنين ولكن لا احد يعلم تماما كيف تكون هذا البترول وما هو اصله ومن المعروف أنه يوجد في قيعان البحار والمحيطات ويستقر الكثير منه الان بعيدا تحت سطح الارض في المناطق البرية وهناك نظريتان مهمتان تفسران أصل النفط وهاتان النظريتان هما :

**أولا : النظرية المعدنية :** وضعت هذه الفرضية من قبل العالم مندليف عام 1876 حيث تشير هذه الفرضية ألى ان المركبات الهيدروكربونية التي يتكون منها الخليط النفطي تتكون في باطن الارض بفعل بخار الماء الساخن على كاربيدات المعادن يساعد في ذلك حرارة باطن الارض وعوامل مساعدة أخرى .

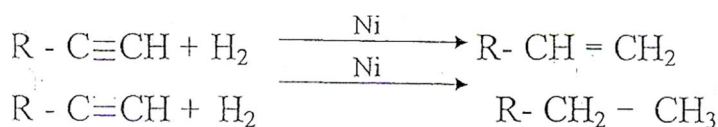
وقد أيد بعض العلماء هذه النظرية نتيجة أمكانية أنتاج غاز الميثان (وهو من المكونات الغازية الاساسية للبترول) من تفاعل كاربيد الامنيوم مع الماء .



وكذلك أمكانية تحضير المركبات الهيدروكربونية من هدرجة الاستيلينات التي يمكن الحصول عليها من الاستيلين المحضر من تفاعل كاربيد الكالسيوم مع الماء وكما في المعادلة



وبأستخدام عوامل مساعدة كالنيكل والحديد وغيرها يمكن الحصول على هيدروكربونات مختلفة من خلال عملية الهدرجة وكما في المعادلات الاتية



الا ان هذه النظرية قد عارضها الكثير من العلماء وذلك بسبب عدم اكتشاف آثار  
لكاربيدات الفلزات في مناطق استخراج النفط هذا بالاضافة الى ان هذه النظرية لم  
تفسر كيفية تكون مركبات كل من النتروجين ، الكبريت والاكسجين ضمن التركيب  
العام للبترول . وقد الغيت هذه النظرية في الوقت الحاضر واعتمدت النظرية  
العضوية كتفسير علمي لاصل البترول

### ثانيا : النظرية العضوية : تفسر هذه النظرية تكون البترول من النباتات الميتة ومن

اجسام مخلوقات دقيقة لاحصر لها وتضمنت هذه النظرية أن مثل هذه البقايا ذات  
الاصل الحيواني أو النباتي قد ترسبت في قيعان البحار القديمة وترسبت فوقها المزيد  
من الصخور المحتوية على المواد العضوية نفسها التي تحملها الانهار لتصب في  
البحر . وقد شكلت هذه المواد العضوية المختلطة بالطين والرمال طبقة فوق طبقة  
استقرت فوق قاع البحر . ولان الطبقات القديمة قد دفنت تحت اعماق ابعد وابعد فقد  
تحللت المواد العضوية بفعل الوزن والضغط القائم فوقها وهذا الضغط الهائل يولد  
أيضا الحرارة . وبفعل الحرارة والضغط بالاضافة الى النشاط الاشعاعي والتمثيل  
الكيميائي والبكتيري تحولت المادة العضوية الى مكونات الهيدروجين والكربون التي  
تتحول في النهاية الى المادة التي تعرف الان (البترول) والتي تعتبر المصدر  
الرئيسي للطاقة في العالم بالاضافة لاستخداماتها الاخرى .

### وجود النفط واستخراجه

يوجد النفط في باطن الارض على شكل قطيرات دقيقة بين حبيبات الرمال والحجر  
والرملي وفي شقوق الحجر الجيري وليس صحيحا ذلك المفهوم الخاطئ ان

البتترول يوجد على شكل بحيرات أو انهار أو ينابيع وهناك عدة أنواع من التراكييب الجيولوجية تصلح لتجميع زيت البترول الخام . وهناك شرطان اساسيان لاحتجاز هذا الزيت في الخزان الجوفي وعدم تحركه هي :

1. لابد من وجود (مصيدة) لحجز الزيت وتمنع تحركه خلال الطبقة التي تحتويه.
  2. وجود حاجز من الصخور الصماء يمنع هروب الزيت الى طبقات اعلى .
- وتتسبب الضغوط الهائلة في تحرك الزيت والغاز الى طبقات اكثر مسامية مثل الحجر الرملي والحجر الجيري .ويستمر تحرك الزيت خلال الطبقات المسامية في التركيبات الجيولوجية ، الى ان يصادف طبقة من الصخور الصماء غير المسامية حيث لا يمكن للزيت أن ينفذ من خلالها فيبقى مكانه وفي مثل هذه الاماكن يتجمع الزيت والغاز والماء ،

ونتيجة كل ذلك تكونت (المصائد) أو (مكامن) مناسبة لاحتجاز الزيت والماء وتجميعها وهذه المصائد هي المصدر الرئيسي لأحتياجات العالم اليوم من البترول والغاز الطبيعي وهي عادة ماتكون على مسافات بعيدة الاعماق . بعد تحديد أماكن (المصائد) أو المكامن المحتملة من قبل فرق المسح الزلزالي يمكن التأكد من وجود النفط او الغاز الطبيعي بحفر ثقب في سطح الارض الى خزان النفط او الغاز الطبيعي ويسمى هذا الثقب (بئر النفط او الغاز الطبيعي) تبدا عملية الحفر بدوران المثقاب ، فيثقب الصخور تحته ثم يندفع الى الاسفل ويغوص معه الانبوب الفولاذي الى نهايته وبعدها يثبت انبوب فولاذي جديد في نهاية الانبوب السابق . وهكذا يستمر الحفر الذي قد يصل الى عمق عدة الاف من الامتار . وبما أن المثقاب يسخن أثناء دورانه يستعمل الطين خلال الحفر (وقد تستعمل مواد اخرى بشكل رغوة لعملية تبريد المثقاب) وبعد وصول الطين الى المثقاب يخرج من فتحات به فيختلط بفتات الصخور ثم تندفع جميع هذه المواد الى اعلى بفعل الضغط الناتج من ضخ الطين من اعلى البئر .

ويبدأ تدفق النفط والغاز الى سطح الارض . وقد يكون تدفقهما في البداية عنيفا جدا فيطير النفط وأنابيب الحفر في الهواء . لذلك يجب منع تدفق النفط الى سطح الارض في هذه المرحلة من خلال تثبيت مجموعة من الصمامات في اعلى البئر .

### نقل وتخزين النفط الخام ومشتقاته

لكي تتم الاستفادة القصوى من الخامات البترولية كتصديرها او تكريرها للحصول على المشتقات المختلفة يتم تجميع البترول المستخرج من الابار عبر شبكات انابيب تمتد خلال الحقول البترولية القريبة من بعضها وتجميعه في صهاريج تخزين ذات ساعات تختلف حسب كميات الخامات المنتجة . وينقل البترول من مصادر انتاجه الى معامل التكرير باستخدام انابيب البترول وناقلات

النفط العملاقة والانابيب المستخدمة تكون من الحديد الصلب وباقطار تتراوح بين 26-2 انج لنقل البترول ومشتقاته وتمتد من عدة اميال الى الاف الاميال .

اما عن شبكات الانابيب التي تنقل المنتجات البترولية الغازية والسائلة من مصافي البترول الى مصدر استهلاكه فهي تنتشر في العديد من الدول واصبح من السائد الان توفر شبكات الغاز الطبيعي عبر المدن ، لتوفير الطاقة المنزلية بدلا من تعبئة الغازات البترولية المسالة في اسطوانات محدودة السعة وتتطلب جدا ووقتا لاعادة ملئها بالاضافة الى المخاطر التي قد تحدثها هذه (القناني) او الاسطوانات عند سوء استخدامها او عطلها. وتستخدم الانابيب البلاستيكية لنقل مشتقات البترول عبر المدن.

ومن الاخطار المحسوبة على نقل البترول ومشتقاته عبر الانابيب تعرض هذه الانابيب الى عوامل التعرية والتقلبات المناخية والهزات الارضية والتخريب مما يعرضها للتلف وتلوث البيئة المحيطة بالاماكن التالفة . ناهيك عن الحرائق الناتجة عن الترسبات البترولية . وتعد ناقلات النفط العملاقة من اهم الوسائل الشائعة لنقل

الخامات البترولية ومنتجاتها عبر القارات ويتم استخدام الناقلات لنقل أكثر من 80% من الانتاج العالمي للبترول . وتتراوح سعة هذه الناقلات بين 100 ألف-250 ألف طن.

ولا يخفى مدى خطورة الزيادة المستمرة في حمولات الناقلات العملاقة وتعرضا المستمر للجنوح على الشواطىء أو الاصطدامات البحرية مع السفن الاخرى والالغام البحرية خصوصا في اثناء الحرب الاقليمية . وينتج عن ذلك تسرب البترول بكميات كبيرة الى السطح مما يؤدي الى تلوث البيئة البحرية والشواطىء وما في ذلك من اخطار على الحياة الفطرية البحرية والبرية. ومن المشكلات الاخرى التي تسببها هذه الناقلات أنها لا تستطيع بكامل حمولتها المرور عبر الممرات المائية الصناعية التي عادة ماتكون ضيقة وضحلى ويتطلب العبور من خلالها رسوما باهظة واخيرا اثناء رحلة العودة لهذه الناقلات فانها تقوم بدفع كميات من ماء البحر في خزاناتها لحفظ توازنها وهي فارغة وفي اجواء المحيطات المتقلبة ثم تقوم بتفريغ هذه المياه المحملة او الملوثة ببقايا النفط الخام قبل الدخول الى موانى الشحن مما يؤدي الى تلوث الشواطىء القريبة من هذه الموانى وقد وضعت العديد من القوانين الدولية التي تحرم هذه العمليات في اعالي البحار فقط .

ولا يقتصر نقل المنتجات البترولية على الناقلات والعبارات والانابيب البترولية ولكن يتعدى ذلك الى معظم وسائل سكك الحديدية في عربات تتراوح سعتها بين

10-15 طن وتجهزه بامكانات خاصة لتفي بالغرض المطلوب . اما الغازات البترولية المسالة فتنتقل في عربات تتحمل الضغط البخاري العالي لهذه الغازات . كما تنقل المنتجات الثقيلة في عربات مجهزة بسخانات تحفظ هذه المنتجات في الحالة السائلة كي تسهل عملية ضخها . وتستخدم سيارات النقل الثقيلة في نقل الغازات المسالة والجازولين وزيت الغاز وزيت الديزل من معامل التكرير الى مناطق الاستهلاك والتوزيع والتصنيع وتجهز هذه السيارات باسلوب خاص حسب ما يتطلبه المنتج المطلوب نقله

## التركيب الكيميائي للنفط الخام

ان هيدروكربونات السلاسل البارافينية والنفتينية والاروماتية هي المركبات الاساسية الداخلة في التركيب الكيميائي للبتروول حيث تشكل هذه السلاسل 80-90% من تركيب البتروول . كما توجد في البتروول بالاضافة الى ذلك كميات ضئيلة نسبيا من المركبات الاوكسجينية والكبريتية والنتروجينية . تتحدد خواص البتروول الفيزيائية والكيميائية بنسبة المركبات الداخلة في تركيبه . ويمكن تقسيم مكونات النفط الخام الى قسمين رئيسيين هما مكونات هيدروكربونية ومكونات غير هيدروكربونية وهي كما يلي:

### أولا : المركبات الهيدروكربونية

#### أ- الهيدروكربونات البارافينية (الالكانات)

ان الالكانات الداخلة في تركيب النفط عبارة عن غازات أو سوائل أو مواد صلبة عند درجة الحرارة الاعتيادية وكما هو معروف عن الالكانات فانها قد تكون مستقيمة السلسلة او متفرعة.

ويمكن تلخيص الصفات الفيزيائية لهذه السلسلة كما يلي :

عدد ذرات الكربون	الحالة
$C_1 - C_4$	غازات
$C_5 - C_{15}$	سوائل
$C_{16}$	مواد صلبة

والمركبات الاربعة الاولى هي الميثان والايثان والبروبان والبيوتان والتي تشكل التركيب الاساسي للغازات الطبيعية المصاحبة للبتروول الخام .

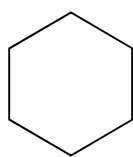


أما المواد التي تحتوي على ذرات كربون من 5-15 فإنها تكون مواد سائلة مثل البنتان والهكسان والهيبتان والاوكتان... الخ . بينما تكون المركبات التي تحتوي على أكثر من 15 ذرة كربون فإنها تشكل المواد الصلبة والتي تسمى (الشموع البارافينية) وكما نعلم من دراستنا الكيمياء العضوية أن الالكانات أما تكون مستقيمة السلسلة أو تكون متفرعة ويزداد عدد الايزومات للالكانات مع زيادة عدد ذرات الكربون فيها وهذه الصفة اهمية كبيرة كبيرة في عمليات الفصل بالاضافة الى تأثيرها على وجود النفط الخام كما انها تاتر تأثيرا بالغا على بعض الصفات الفيزيائية المهمة للمشتق البترولي .

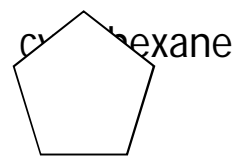
ان الايزورات المختلفة للالكانات تكون ذات درجات غليان متقاربة الامر الذي يؤدي الى صعوبة فصل مكونات النفط الخام لذلك نرى ان التركيب الكيميائي للبترو معقد جدا لاحتوائه على الكثير من المركبات العضوية وغير العضوية . ومن الامثلة على تأثير الايزورات في الخواص الفيزيائية لبعض مشتقات البترول هو مقارنة الهيبتان المستقيم السلسلة (n-heptane) والذي عدده الاوكتاني صفر مع ايزو اوكتان (iso-octane) الذي عدد الاوكتان له يساوي (100). وتؤثر نسبة الالكانات المتفرعة والعادية المستقيمة على نوعية النفط الخام فعندما يحتوي على بارافينات عادية أعليكون ذو كثافة اقل وعدد اوكتاني اقل بينما البارافينات المتفرعة تعمل على رفع خصائص وقود الكازولين المحركية .

### ب-الهيدروكربونات النفثينية (الالكانات الحلقية)

الحلقية المشبعة وصيغتها العامة  $C_nH_{2n}$  وهي أكثر الهيدروكربونات المكونة للنفط . توجد في مشتقات النفط ذات درجات الغليان المنخفضة ومن أهمها البنتان الحلقى cyclopentane والهكسان الحلقى cyclohexane



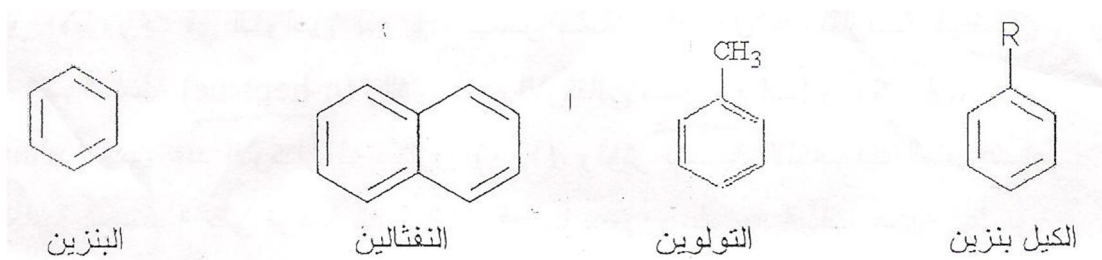
Cyclopentan



أما نفثينات المشتقات البترولية عالية الغليان فيكون تركيبها متعدد الحلقات أي تحتوي على عدة حلقات ذات سلاسل بارافينية .

### ج- الهيدروكربونات الاروماتية :

وتشمل البنزين ومشتقاته مثل التولوين وغير ذلك بالإضافة الى النفثالين ومشتقاته وتدخل في تركيب جميع مشتقات البترول . يحتوي الكازولين على البنزين والتولين أما الكيروسين فيحتوي على هيدروكربونات اروماتية احادية الحلقة كما قد يحتوي على مشتقات ثنائي الفنيل والمشتقات ذات درجة الغليان العالية تحتوي في تركيبها على مشتقات البنزين ذات السلسلة الجانبية الاليقاتية الطويلة والقصيرة .



R: سلسلة اليفاتية طويلة أو قصيرة

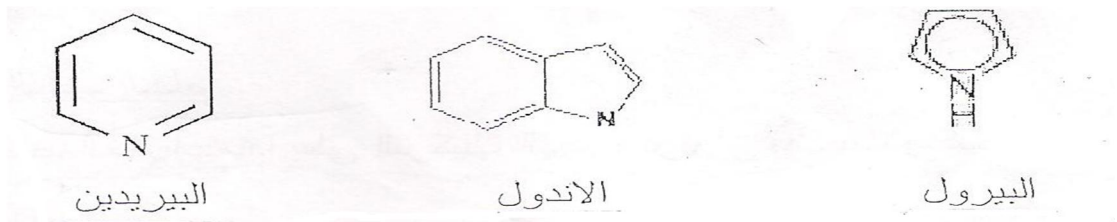
المشتقات البترولية عالية الغليان تحتوي على هيدروكربونات اروماتية بنسبة اعلى من المشتقات منخفضة الغليان . اي ان الكازولين يمكن أن يحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكربونات النفثينية ويكون محتواه الاروماتي قليل .

وبالعكس من ذلك فان المشتقات الغنية بالهيدروكربونات البارافينية تحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكربونات الاروماتية ولقد اكتشف ان المشتقات البترولية الزيتية ذات درجات الغليان العالية تحتوي على حلقات اروماتية ونفثينية في الوقت نفسه .

### ثانياً: المركبات غير الهيدروكربونية للبتترول

أ- المركبات الكبريتية: توجد مركبات الكبريت في جميع انواع البترول أما بشكل حر أو مركبات كبريتية وقد تصل نسبتها الى 7% وكلما انخفضت نسبة المركبات الكبريتية كان البترول من النوع الجيد . لذلك يكون البترول الحاوي على نسبة 0,5% واقل كبريت يعد هذا الخام منخفض الكبريت وذو جودة عالية ومن المركبات الكبريتية الموجودة في النفط الخام كبريتيد الهيدروجين  $H_2O$ ، المركبتانات R-SH، والكبريتيدات R-SR وثنائي الكبريتيدات R-S-S-R والكبريتيدات الحلقية مثل الثايوفين . ويوجد الكبريت في معظم المشتقات البترولية وكلما زادت درجة غليان المشتق زادت نسبة وجود الكبريت .

ب- المركبات النتروجينية: تشكل هذه المركبات نسبة قليلة من مكونات البترول (0.03 الى 0.3%) مع زيادة الوزن النوعي للبتترول تزداد نسبة وجود هذه المواد . ويوجد النتروجين في الغالب على صورة مركبات ذات طابع عضوي وتتركز هذه المركبات في المتبقي بعد التقطير الاولى مثل البيريدين والاندول والبيروول .



ج- المركبات الاوكسجينية : لا تزيد نسبة هذه المركبات في البترول على 1% وتنتمي الى الحوامض النفثينية والفينولات وكذلك المركبات الاسفلتية الراتنجية . والحوامض النفثينية هي مركبات حلقيه تحتوي على مجموعة الكربوكسيل مثل الحوامض العضوية والنينولات والاسترات والكحولات والراتنجات



د- المركبات اللاعضوية : ان البترول بعد حرقه يحتوي على عناصر لا عضوية اخرى غير الكبريت والنيتروجين وتشمل هذه العناصر الفناديوم V والفسفور P والبوتاسيوم K والنيكل Ni واليود I وغيرها كما يحتوي البترول على كلوريد الصوديوم ونسبة لا تزيد عن 0.7% وهو مادة غير مرغوب فيها لانها عند تحليلها ينتج حامض HCl الذي يسبب التآكل في المعدات والمكائن في مصافي النفط .

هـ- المواد الاسفلتية والراتنجية : وهي مركبات متعددة الحلقات ذات وزن جزيئي عالي جدا وتكون متعادلة وتحتوي على الكبريت والاكسجين وتتركز في المتبقي من التقطير . ويتسبب وجودها باعطاء البترول لونا غامقا ويساعد وجودها في الوقود على تكوين فحم الكوك والقشور في اسطوانات المحرك .

وتنقسم هذه المواد الى قسمين هما 1- راتنجات متعادلة تذوب في الكازولين الخفيف. 2- الاسفلتيات هي نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الحوامض الكربوكسيلية . لا تذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلوروفورم وكبريتيد الكربون.

## تصنيف النفط الخام

يصنف النفط الخام اعتمادا على التركيب الهيدروكربوني له حيث يمكن تقسيمه الى :

- 1- البتروول ذو الاساس البارافيني: يحتوي عموما على الهيدروكربونات البارافينية وغالبا مايعطي كميات جيدة من الشمع البارافيني وزيوت التزيت ذات الجودة العالية وقد يحتوي على نسبة قليلة من المواد الاسفلتية .
- 2- البتروول ذو الاساس الاسفلتي: يحتوي على نسبة عالية من المواد الاسفلتية وغالبا يكون محتواه الهيدروكربوني من النوع الحلقي (النفتيني) وتكون نسبة الشمع البارافيني فيه قليلة جدا وتحتاج زيوت التزيت المنتجة منه الى نوع من المعالجة لتكون في كفاءة الزيوت المنتجة من الخامات البارافينية .
- 3- البتروول ذو الاساس المختلط: ويحتوي هذا النوع على نسب متساوية من الشمع البارافيني والمواد النفثينية بالاضافة لاحتوائه على هيدروكربونات اروماتية بنسب قليلة .

## الصفات الفيزيائية للنفط الخام

حيث تعتمد هذه الصفات اساسا لتقييم النفط الخام وتشمل :

- 1- الوزن النوعي النسبي ودرجة API: تعرف الكثافة على انها كتلة وحدة الحجم في درجة حرارة معينة . اما الوزن النوعي فانه يعرف على انه وزن حجم معين من المادة الى وزن نفس الحجم من الماء وقد يسمى بالكثافة النسبية وتستخدم هذه المصطلحات لقياس كثافات المواد المختلفة . اما النفط والمشتقات النفطية فيتم حساب وزنها بطريقة معهد النفط الامريكي American petroleum

Institute وتشمل طريقة API او وحدة API للنفط او المشتقات النفطية  
وتستخدم العلاقة الاتية في ذلك

$$API = (141.5 \div \text{الوزن النوعي}) - 131.5$$

(يشترط قياس الوزن النوعي عند درجة حرارة 60 فهرنهايت)

وتبدأ قيم API من (10 الى 5) ولكن معظم انواع البترول الخام تكون هذه  
الدرجة محصورة بين (20-45) API والجدول ادناه يحتوي على قيم API لبعض  
انواع البترول ومشتقاته

المادة	الوزن النوعي	API
نفط ثقيل	0.95	18
نفط خفيف	0.84	36
بنزين	0.74	60
اسفلت	0.99	11

وتستخدم قيم الكثافة والوزن النوعي للدلالة على التركيب الكيميائي للنفط الخام  
حيث ان الهيدروكربونات البارافينية تكون كثافتها قليلة اما النفثينية و الاولنفينية  
فكثافتها متوسطة وتكون كثافة المركبات الاروماتية عالية .

## 2- اللزوجة: تعرف اللزوجة بانها المقاومة التي تبديها طبقات السائل لغيرها أثناء

مرورها عبر انبوب شعري في درجات حرارة معينة وضغط ثابت تستخدم معدات  
خاصة للزوجة هي البيوز POIS اما اذا قسمت وحدة اللزوجة سنتبوينز على الوزن  
النوعي فتكون وحداتها (ستوك) (سم<sup>2</sup>/ثانية) اما السيولة فهي مقلوب اللزوجة وتعتبر  
اللزوجة من الصفات المهمة التي تحدد طبيعة ونوعية النفط الخام خصوصا لمعرفة

قابلية المادة على الضخ والسحب كما ان تآثر الزوجة بدرجات الحرارة والضغط ذات صلة وثيقة بقابلية المادة على التشحيم والتزييت وعلاقة الزوجة مع تغير درجة الحرارة علاقة عكسية .

3- معامل الزوجة : هي صفة مهمة لدهون التزييت والتي تمثل مقدار التغير في اللزوجة عند تغير درجة الحرارة فالدهون ذات الجودة العالية يكون لها معامل لزوجة عالي .

4- الوزن الجزيئي : يتوقف الوزن الجزيئي للبترول والمشتقات البترولية على الوزن الجزيئي للمركبات المكونة لكل منها وعلى النسبة بينها ويتراوح الوزن الجزيئي للنفط الخام بين (250-300 غم/مول) ويزداد الوزن الجزيئي للمشتقات النفطية مع زيادة درجة غليانها وبسبب اختلاف التركيب الكيميائي للمشتقات النفطية فتكون اوزانها الجزيئية غير متساوية فالمشتقات البارافينية تكون ذات اوزان جزيئية عالية بينما المشتقات النفطية الاروماتية تكون ذات اوزان جزيئية واطئة اما النفثينية فتكون باوزان جزيئية متوسطة .

5- درجة الوميض والاشغال والاشتعال الذاتي :

أ- درجة الوميض Flash point : هي الدرجة الحرارية التي تسخن اليها المادة والتي عندما يمتزج بخار المادة مع الهواء وعند تقريب لهب الى المزيج يتولد توهجا ضوئيا واضحا ثم يختفي .

ب- نقطة الاشتعال : هي درجة الحرارة التي تسخن اليها المادة تحت ظروف معينة كي تشتعل وتستمر بالاشتعال عند تقريب لهب اليها بعد امتزاج بخارها مع الهواء .

ت- درجة الاشتعال الذاتي : وهي درجة الحرارة التي تشتعل عندها المادة عند تلاقيها مع الهواء من دون تقريب لهب اليها من الامثلة على درجة الوميض (الكازولين أقل من صفر ، الكيروسين من 30-50 م، وقود الديزل 30-90م، زيوت التزييت 130-320م) اما درجة الاشتعال الذاتي فانها تعتمد على ثبات المنتج لتأثير الاوكسجين فدرجة الاشتعال الذاتي للمنتجات البترولية منخفضة

الغليان اعلى من تلك المنتجات عالية الغليان (الكازولين اعلى من 500م ، الكيروسين اعلى من 400م ، اما المنتجات المتبقية البترولية تتراوح بين 300م-350م) للدرجات اعلاه اهمية عالية في التعامل مع المشتقات النفطية وخاصة درجة الوميض حيث تعتبر من اهم الامور التي يجب تعينها للمحافظة على سلامة تخزين المشتقات البترولية وعندما تتغير درجة وميض المادة فهذا يعني ان المادة ملوثة بمشتقات اخرى .

6- معامل الانكسار : ظاهرة (الانكسار) هي تغير سرعة الاشعة الضوئية واتجاهها عند انتقالها من وسط الى اخر يختلف بالكثافة ويطلق على النسبة بين سرعة الشعاع في الوسطين (معامل الانكسار) او هو النسبة بين زاوية سقوط الشعاع وزاوية انكساره ولاختلاف مكونات البترول فان النفط الخام يكون بمعاملات انكسار مختلفة والبارافينات تكون ذات معامل انكسار قليل بينما النفثية والاروماتية يكون معامل انكسارها اعلى نسبيا ويزداد معامل الانكسار مع زيادة الوزن الجزيئي للهيدروكربونات ويستخدم جهاز لقياس معامل الانكسار يسمى refractometer (مقياس انكسار الاشعة) .

7- التطايرية : هي ميل السائل او الغاز المسال للتبخر اي تحويله من الحالة السائلة الى الغازية . ويستفاد منها لتوفير شروط السلامة والخزن للمشتقات البترولية .

8- نقطة الانيلين : هي درجة الحرارة التي يمتزج عندها حجمين متساويين من المشتقات النفطية والافيلين . وتستخدم لمعرفة المحتوى الاروماتي للمشتق النفطي وتتناسب درجة الافيلين عكسيا مع المحتوى الاروماتي للمشتق النفطي .

9- العدد الاوكتاني : هي صفة خاصة للكازولين وهي صفة الاحتراق المبكر او ما يعرف بالخاصية المضادة للفرقة في محركات الاحتراق الداخلي (البنزين) . ان العدد الاوكتاني هو عبارة عن مؤشر لما قد يحصل في محرك السيارة من فرقة اثناء الاحتراق ولفهم معنى العدد الاوكتاني بشكل واضح سنعطي وصفا لظاهرة الفرقة .

ظاهرة الفرقة في محركات السيارات : ان الاحتراق الداخلي في محرك البنزين تبدأ بحركة المكبس داخل اسطوانة المحرك وتمثل دورة كاملة فبعدها يدخل خليط بخار الوقود والهواء الى الاسطوانة يدفعه المكبس الى الاعلى لضغطه وعند ضغط هذا البخار يسخن



(كما يحصل لمنفاخ الدراجة الهوائية عند نفخ الاطار) وعندما يتم انضغاط هذا الخليط وترتفع درجة حرارته الى درجة الاتقاد فسوف يحترق الخليط ذاتيا قبل قدح الشرارة من قبل شمعة القدح واذا حصل ذلك داخل حجرة الاسطوانة اثناء حركة المكبس الى الاعلى وقبل وصول المكبس الى اعلى نقطة فان القوة الدافعة الناتجة من انفجار هذا الخليط قبل الاوان ستؤدي الى حدوث الفرقعة وسوف تدفع المكبس الى الاسفل قبل وصوله الى اعلى نقطة اي انها ستدفع المكبس ضد حركته الاعتيادية وتحاول ان تدير محور التدوير عكس اتجاه حركته وهذه الظاهرة هي التي تسمى ظاهرة الفرقعة لان صوتها يشبه الفرقعة .

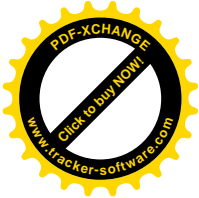
مما تم شرحه اعلاه يظهر لنا بوضوح ان ظاهرة الفرقعة مضرة بالمحرك وتقلل من كفاءة الاحتراق ويجب تجنبها لانها تدفع بالمكبس ضد حركته الاعتيادية وتؤدي الى تداخل في الاجزاء الميكانيكية للسيارة.

وقد وجد الباحثون ان الانواع المختلفة من مكونات البنزين تعطي نتائج مختلفة في ما يخص كفاءة الاحتراق وحدثت ظاهرة الاحتراق قبل الاوان من عمرها ولوضع مقياس لحصول ظاهرة الفرقعة لكل نوع من الهيدروكربونات وقد تم اعطاء مركبات الايسواوكتان iso.octan والهيبتان الاعتيادي (100 للاول وصفر للثاني ) فالاول يعطي افضل نتيجة لاحتراق الوقود في المحرك بينما الثاني يحدث معه اعلى ظاهرة فرقعة في المحرك وباستعمال محرك لفحص ظاهرة الفرقعة فان اي مركب من المركبات التي توجد في خليط البنزين يمكن ان تقارن مع نسب معينة من خليط الايسواوكتان والهيبتان الاعتيادي وبذلك يكون العدد الاوكتاني لاي مركب مايقابله من نسبة مئوية للايسواوكتان وهيبتان اعتيادي.

وقد استعملت مواد مضافة للفرقة واشهرها مركبات الرصاص العضوية (رابع الكيلات الرصاص) الا ان هذه المواد قد تم تحريمها لتسببها بتلوث البيئة . وقد أستبدلت بمواد اخرى غير مشتقات الرصاص بالكازولين الغير مرصوص (الخالي من الرصاص) ومن المواد المستخدمة لذلك المركبات الهيدروكربونية الحاوية على الاوكسجين او زيادة نسبة النفثينات في مزيج الكازولين .

**العدد السيتاني :** هو مصطلح يستخدم للتعبير عن الجودة الاحتراقية لوقود الديزل حيث يمثل هذا العدد النسبة الجمعية للسيتان ( $C_{16}H_{34}$  (Cetane) التي يجب مزجها مع الفا-مثيل نفتالين في محرك قياسي ويجب ان لا يقل عن 50% ليكون مناسباً للاحتراق . أن محركات الديزل تكون مشابهة جداً لمحركات البنزين ولكن الفرق الاساس بينهما ان محرك الديزل لا يحتوي على شمعات الاحتراق وطريقة عمل المحرك تعتمد على احتراق الوقود داخل الاسطوانة ذاتياً دون الحاجة الى شرارة ، على العكس ما كنا نتفادى حصوله في محرك البنزين . تعتمد السيطرة على الاحتراق الذاتي بشكل دقيق على توقيت هذا الاحتراق . فعلى عكس محرك البنزين لا يتم خلط الهواء مع الوقود قبل ادخاله الى اسطوانة المحرك ، بل يدخل الهواء فقط ويسخن اكثر واكثر نتيجة وجود الشوط الصاعد . وعندما يصل المكبس الى نقطة في حركته يتم حقن الوقود الى داخل الاسطوانة ، وعندما يختلط الوقود بالهواء الساخن جدا يشتعل ويؤدي الاحتراق الى الحصول على قوة الدفع اللازمة للمكبس والتي تنتج عنها الطاقة الحركية .

وتحصل عدة اطوار مميزة عند حقن الوقود الى داخل الاسطوانة ، فأولاً يكون حقن الوقود بشكل سائل . وقد يدخل جزء من الوقود الذي يكون في المقدمة بشكل رذاذ لكي ينتشر الى جميع أجزاء الاسطوانة وعندما يلتقي هذا الوقود الرذاذي بالهواء الحار يتبخر وترتفع درجة حرارته حتى تصل الى درجة حرارة الاتقاد (درجة الاشتعال الذاتي) ويبدأ الطور الثاني عندما تصل الى الاحتراق وينتشر الى باقي السائل والبخار الموجودين داخل حجرة الاحتراق وهنا تحصل قوة الدفع الاولى وفي الطور الثالث وعندما يدخل باقي الوقود الى داخل الاسطوانة يشتعل ايضا مؤدياً الى زيادة القوة الدافعة على المكبس ، أن هذه الطوار



او المراحل الثلاث تحدث في عملية الاحتراق ودفع المكبس تحصل جميعها في وقت لا يزيد على واحد من الف من الثانية (0,001 ثانية) ان جهاز حقن الوقود في محركات الديزل يكون دقيق التصميم والصنع وأدق بكثير من أجهزة محركات البنزين وبسبب ضخ الوقود الى اعلى الاسطوانة عندما يكون المكبس في أعلى نقطة يتم ضخ الوقود بضغط عالي جدا وبحدود 150-500 ضغط جوي .

## ((الفصل الثاني))

معالجة النفط الخام وأعداده للتكرير

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

### 1- 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 (مصاد) 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 .

### 2- نزع الماء والأملاح من البترول :

ان الماء والشوائب الميكانيكية (الأملاح والرمل والطين) تصاحب البترول دائماً 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 نسبياً 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 مائياً ينتج حامض  $\text{HCl}$  والذي يؤدي إلى تآكل المعدات والأجهزة .

### 3- 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 :

- أ- الطرق الميكانيكية : وتتم بالترويق أو الطرد المركزي أو الترشيح ويكون استخدامها محدودا .
- ب- 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 .
- ت- الطرق الكيميائية : وذلك باستخدام مواد كيميائية مانعة للاستحلاب تكون رخيصة وذات فعالية كافية .

ث- 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 .

ج- 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

4- 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 انه 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 .

5- 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 :

1. العمليات الفيزيائية (الفصل) (Separation)

2. العمليات الكيميائية (التحويل) (Conversion)

3. 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 :

1- 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) .

2- التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل : يستخدم هذا النوع من التقطير للحصول على المنتجات بدرجات غليان واطئة وذلك لضمان عدم تجزأ المشتق النفطي المستخلص أما نواتج التقطير التجزيئي تحت الضغط المخلخل هي عبارة عن زيت غاز ثقيل وزيتو التزيبب والإسفلت والمشتقات الثقيلة التي تستخدم كمواد أولية لعمليات الحل الحراري .

3- 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 حرارياً.

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 والسايكلو هكسان بصورة نقية .

4- التقطير الاستخلاصي : يشبه التقطير الايزوتروبي ولكن تكون درجة غليان المذيب المستخدم أعلى من درجة غليان مكونات المزيج وذو تطايريه قليلة فمثلا فصل البنزين عن التلوين يستخدم الفينول الذي تكون درجة غليانه أعلى من المزيج وتطايره واطئه .

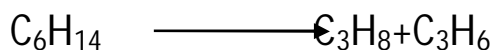
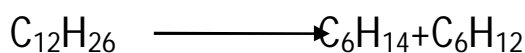
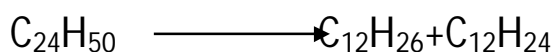
ب- الاستخلاص بالمذيبات : يتف فصل مكونات الخام في عملية التقطير حسب درجة غليان كل مشتق وحسب حجم الجزيئات وليس حسب نوعها أي تركيبها الكيميائي أما في عملية الاستخلاص بالمذيبات حسب التركيب الكيميائي للجزيئات مثل بارافينات أروماتية اونفثينات فمثلا يتم تنقية الكيوسين من المركبات الهيدروكربونية الاروماتية لان وجودها يجعل الكيوسين 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 :

أ. 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 واطئة 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 (الزولايت) 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 تسمح 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	3. يستخدم على نطاق إنتاجي كبير

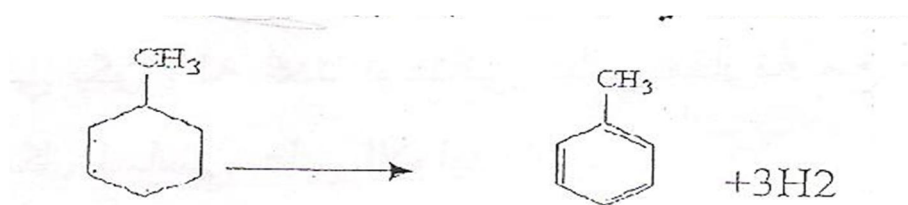
	يحتاج إلى معدات مكلفة
4. البنزين الناتج يحتوي على كمية أقل من الكوك	4. البنزين الناتج يحتوي على الاوليفينات والكوك
5. تستخدم ضغوط منخفضة	5. تستخدم ضغوط عالية

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

تستخدم هذه العملية لتحسين خواص بعض المشتقات الوقودية مثل الكازولين الناتج مباشرة من تقطير الخام والنافثا 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 .

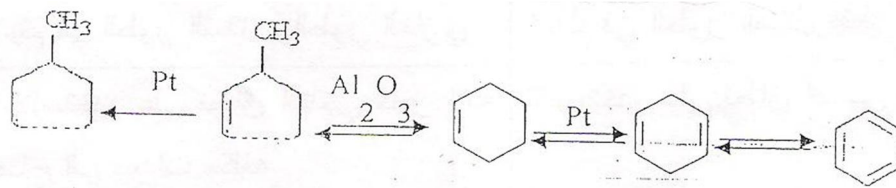
تجري هذه العملية بتفاعل المواد الأولية في حالتها التجارية بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية حيث تمتلك صفات الحامضية والهدرجة والازالة الهيدروجينية مثل البلاتين المثبت على الامونيا حيث يعتبر البلاتين الجزء المسؤول عن الهدرجة والازالة الهيدروجينية ، أما الحامضي فهو الألومينا والمسبب لعملية التحول الأيزوميري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

1. ازالة الهيدروجين للنافثينات السداسية الحلقة بتأثير البلاتين

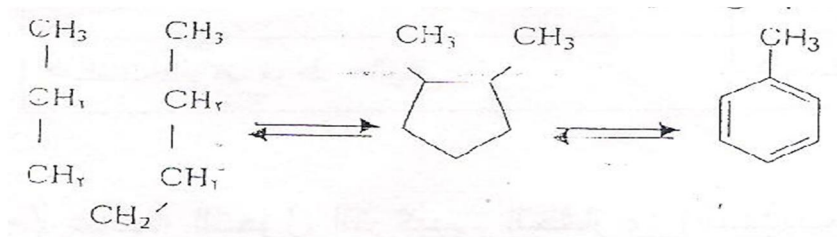


2. تفاعلات أيزوميرية للألكانات الحلقية : حيث تشتمل الخطوط الأولى من التفاعل على

أزالة جزيئة للهيدروجين لتكوين أولفين أحادي حلقي يتبعه تفاعل أيزوميري لتكوين أولفين أحادي سداسي الحلقة والذي يدخل في تفاعل أزالة 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<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> اذ ان عدد الأوكتان لنواتج البارافينات الأعلى يكون واطنا .

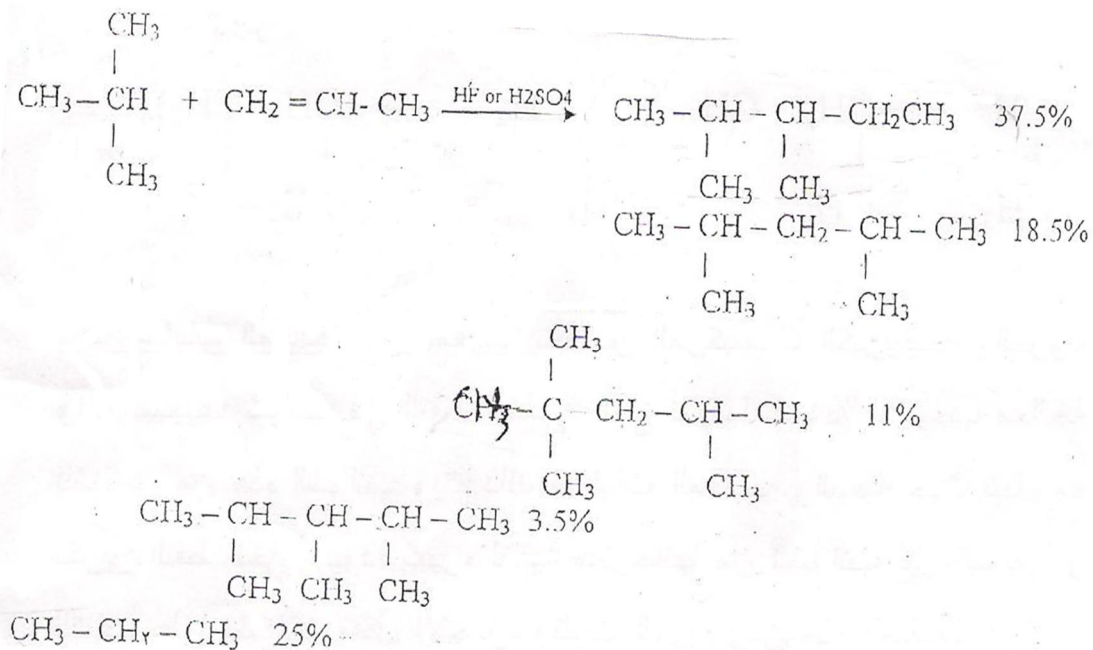
ان إضافة الهيدروجين وبنسب محددة يعتبر ضروريا لمنع تكون المادة الكربونية ذات الأوزان الجزيئية العالية التي تترسب على سطح العامل المساعد وتقلل من فعاليته ، كما وأن جزء من الهيدروجين الناتج يعاد ضخه الى المفاعل لغرض السيطرة على سرعة التفاعل ونسبة إزالة الهيدروجين .

ان الكازولين الناتج يكون ذا عدد أوكتان عالي وبذلك يستغنى عن استخدام رابع أثيلات 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

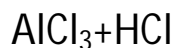
اضافة مركب بارافيني الى آخر أوليفيني بوجود عامل مساعد ، وبالتحديد تفاعل الأيزوبيوتان مع مركب أوليفيني



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

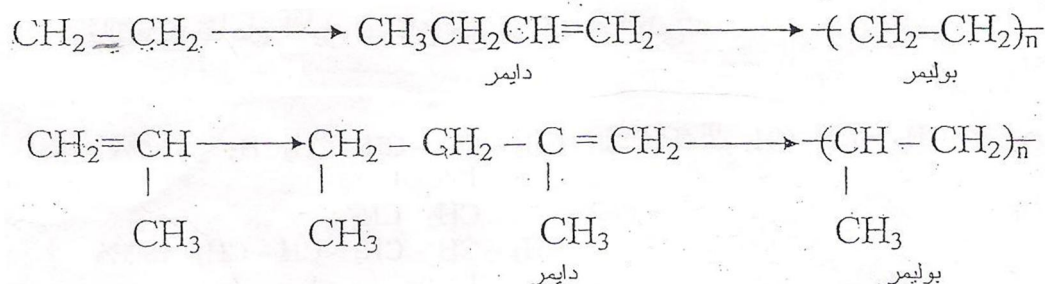
### هـ) عمليات التحول الأيزوميري الحفازي

لهذا التفاعل أهمية كبيرة لأنه يشتمل على تحويل البيوتان الاعتيادي الى الأيزوبيوتان وهي المادة الأساسية المستخدمة في عملية الألكلة ، علما بأن المركبات الأعلى من البيوتان الاعتيادي 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 .

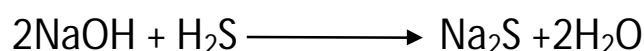


## ثالثا: عمليات المعالجة والتنقية: تعتبر المركبات الكبريتية والنيتروجينية والأوكسجينية

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 جهودا 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 تآكلا في الآلات والمعدات وهناك طريقتان لإزالة هذا الغاز وحسب نسبته :

أ. عندما تكون النسبة ضئيلة يستخدم محلول الصودا كاوية

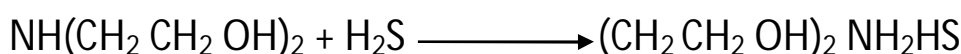
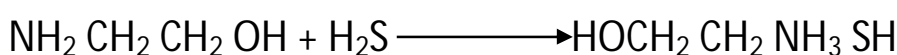


ب.أما اذا كانت النسبة عالية فيستخدم غاز مناسب لأمتصاص غاز  $H_2S$  ويستخدم السائل مرة اخرى بعد التخلص من الغاز وهناك طريقتان تقليديتان :

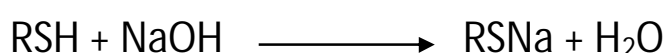
1.طريقة (شل فوسفات) حيث يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم حيث يتم الحصول على فوسفات ثنائي البوتاسيوم الحامضية ومركبات البوتاسيوم



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

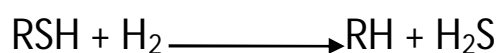


2. ازالة مركبات المركبتان :تعتبر المركبتان من المركبات الغير مرغوب فيها بسبب رائحتها الكريهة لذلك يجب التخلص منها حيث تجري عمليات تنقية للنفط الخام من هذه المركبات بتحويلها الى مركبات أقل ضررا أو مقبولة ويمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاوية حيث تكون مركبات مذابة في الصودا كاوية

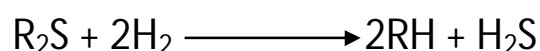


3. التنقية بالهيدروجين :تعتبر هذه الطرق من الطرق المهمة تجاريا وتستخدم على نطاق واسع لكونها عملية متعددة الوظائف حيث تزال المواد الكبريتية المسببة للتآكل بتحويلها الى  $H_2S$  بالاضافة الى ذلك فان هذه الطريقة تعتبر من الطرق المهمة لازالة المركبات الكبريتية والنيتروجينية والاكسجينية كما يتم بواسطتها تشبع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

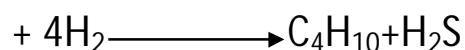
أ.الهدرجة مع ازالة الكبريت :



1. هدرجة المركبتان



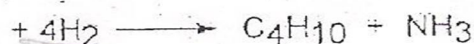
2. هدرجة الكبريتيد



3. هدرجة الثايوفين

### ب. الهدرجة مع ازالة النتروجين :

1. هدرجة البايرون

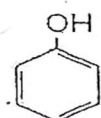


2. هدرجة البيريدين



### ج. الهدرجة مع ازالة الاوكسجين

1. هدرجة الفينول



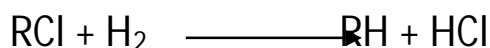
2. هدرجة البيروكسيدات





## 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))

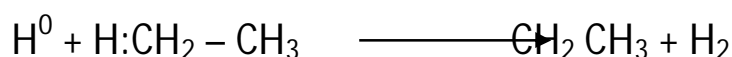
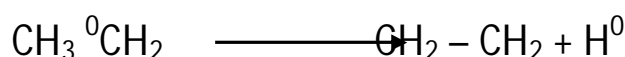
### اهم الصناعات البتروكيمياوية

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 الكيماوية المهمة حيث يستعمل في صناعة اوكسيد الاثلين واثيل البنزين وكلوريد الاثيل والكحول الاثيل والبولي اثلين . ويمكن الحصول عليه صناعياً من احدى الطرق الآتية :

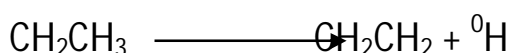
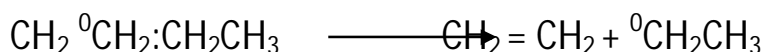
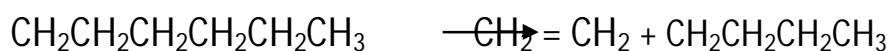
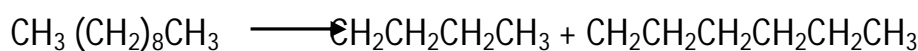
1. **التكسير الحراري للايثان :** تستخدم هذه الطريقة في البلدان التي تتوفر فيها الغاز الطبيعي وتتم عن طريق امرار الايثان مع بخار الماء في انابيب تصل درجة حرارتها الى (830 م°) ولفترة زمنية قصيرة جداً حيث تتكون الجذور الحرة بفعل الحرارة العالية تتشطر الأصرة بين ذرتي الكربون للايثان ويتكون جذر المثل الحر 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

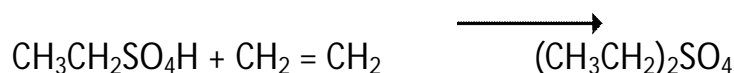
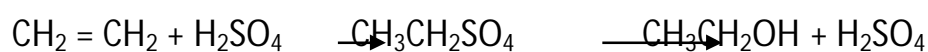


حرارة تصل الى (830 – 750 م) ونتيجة الحرارة العالية تتكون الجذور الحرة وكما موضح في المعادلات ادناه ليكون الناتج النهائي هو الايثلين .

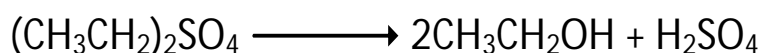
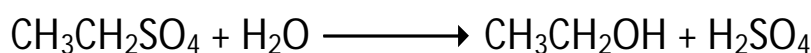


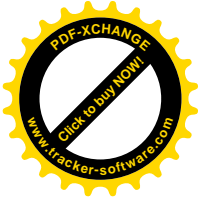
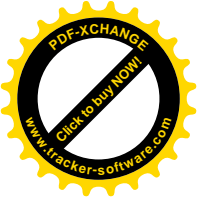
### اهم استخدامات الايثلين

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 :



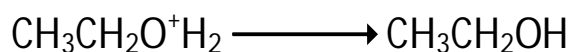
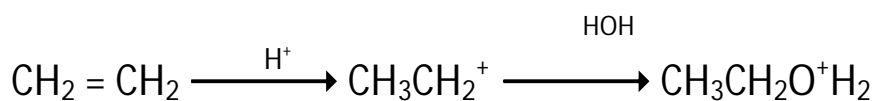
والخطوة التالية هي اضافة الماء (تحلل مائي) للحصول على الكحول الايثلي





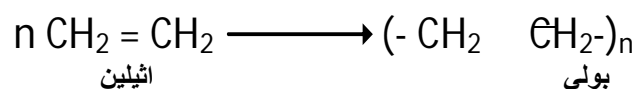
من مساوئ هذه الطريقة تكون نواتج عرضية عبارة عن كميات كبيرة من حامض الكبريتيك المخفف المسبب للتآكل ، لذلك يجب السيطرة على الكميات المتحررة منه .

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 .

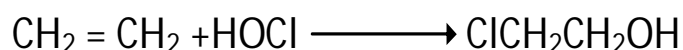


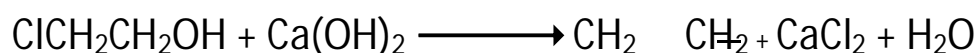
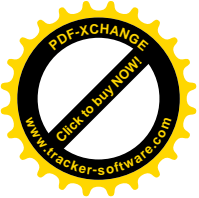
تعتمد نوعية البوليمر الناتج على ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة وكذلك العوامل المساعدة المستخدمة ويمكن معرفة خواص كل من النوعين من خلال الجدول ادناه :

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 <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 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

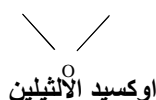
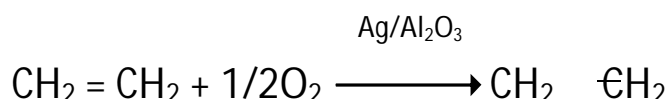
### 3. اوكسيد الاثيلين : يمكن الحصول عليه من الاثيلين بطريقتين :

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 .



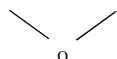
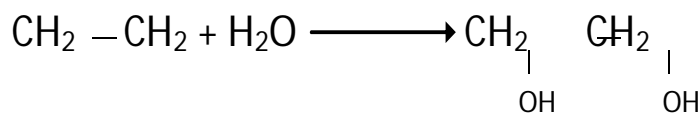


ب- اما الطريقة الثانية فهي عن طريق اكسدة الاثيلين بالهواء او الاوكسيجين عند درجة حرارة 300 - 250 م° بوجود عامل مساعد يتكون من الفضة المحمولة فوق اوكسيد الالمنيوم



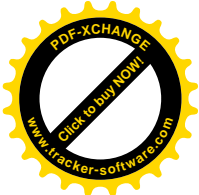
وتعتبر الطريقة الثانية هي المفضلة صناعياً بسبب قلة المركبات الوسيطة ورخص كلفتها . يستخدم اوكسيد الاثيلين في انتاج الكلايكول وثنائي اثيلين كلايكول وثنائي اثيلين كلايكول وامينات الايثانول .

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






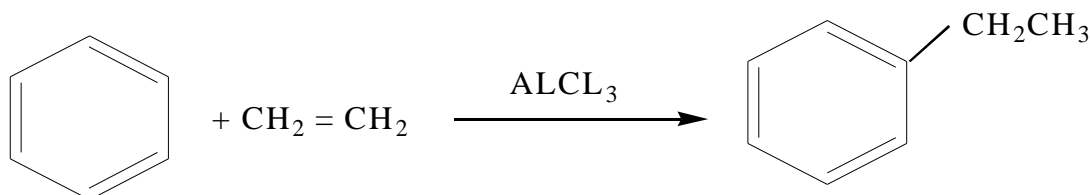
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 + \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad \qquad | \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{OH} \qquad \qquad \qquad \qquad \text{OH} \qquad \qquad \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$$


 ثنائي ايثيلين گلیکول

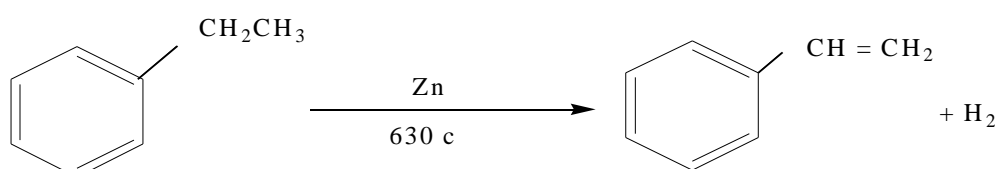
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 + \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{OCH}_2 \text{CH}_2 - \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad \qquad | \\ \text{OH} \qquad \qquad \qquad \text{OH} \qquad \qquad \qquad \qquad \text{OH} \qquad \qquad \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$$


 ثلاثی ايثيلين گلیکول

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

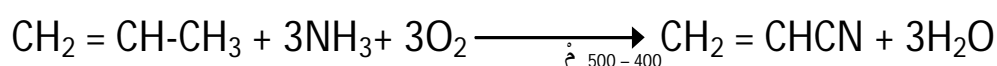
وتقل نسبته مع زيادة درجة الحرارة المستخدمة للتكسير الحراري وتعطي الهيدروكربونات البارافينية نسبة اعلى من البروبيلين عما تنتجه الهيدروكربونات الاوليفينية والاروماتية .

### اهم استخدامات البريلين

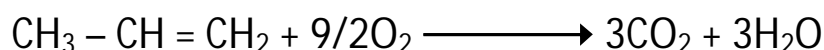
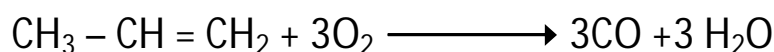
1. **البولي بروبيلين :** يتم تصنيع البولي بروبيلين بطريقة مشابهة لطريقة تصنيع البولي اثيلين عالي الكثافة وباستخدام عوامل مساعدة نوع زكلر - ناتا . ان وجود مجموعة المثل في جزيئة البروبيلين يجعل من الممكن الحصول على ايزومترات فراغية ذات توزيع منتظم (Isotactic) او شبه منتظم (Syndiotactic) .

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. 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

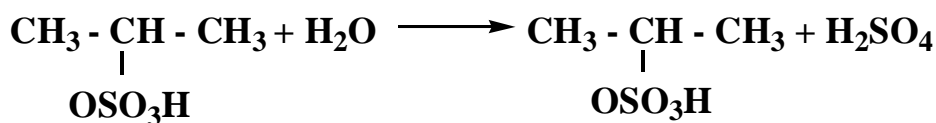
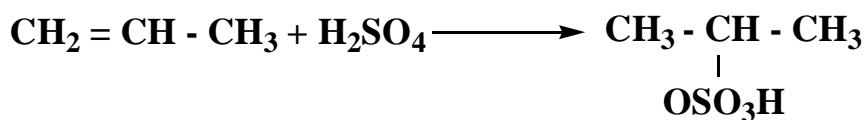
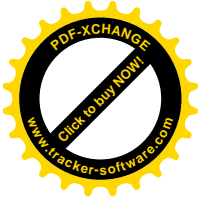


تبلغ حصيله هذه الطريقة حوالي 70% اكريلونائتريل وذلك لحدوث تفاعلات  
جانبيه تؤدي لتكوين مركبات اخرى .



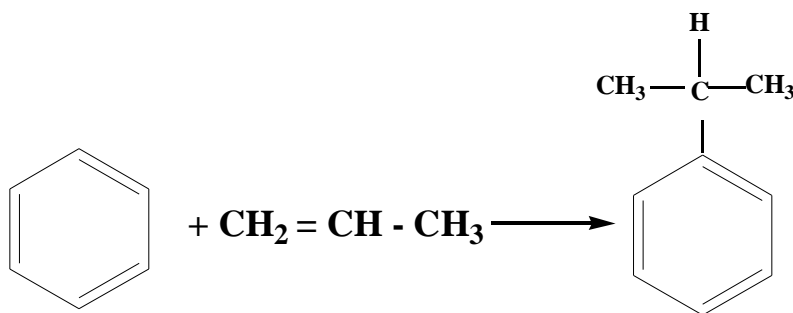
يستخدم الاكريلونائتريل كمادة اولية لانتاج الياف الاكريليل المستخدمة في صناعة  
المنسوجات المشابهة للصوف الطبيعي وفي انتاج مطاط النتريل الذي يمتاز  
بمرونته العاليه ومقاومته للمذيبات والزيوت ويستخدم ايضاً في انتاج  
راتنجات الاكريلونائترابل – بيوتاديين – ستايرين وراتنج الستايرين –  
اكريلونائتريل وكذلك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

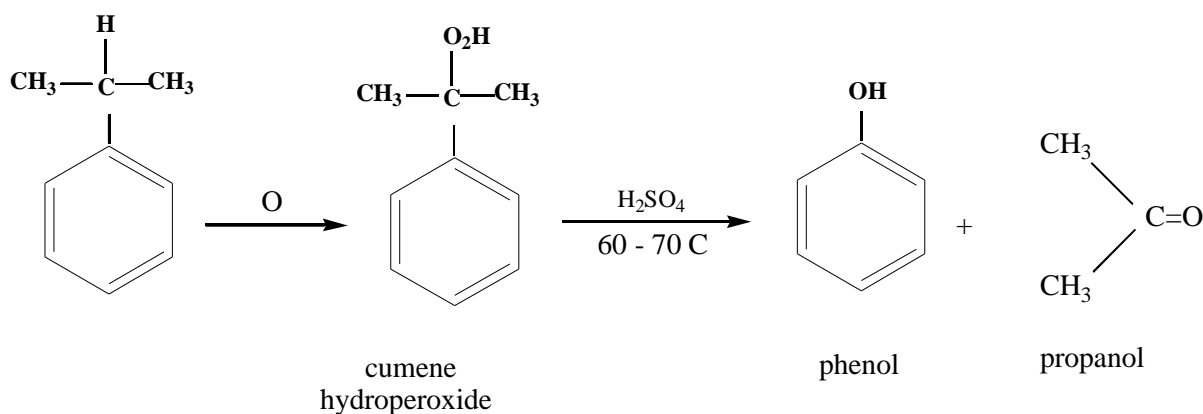


يستخدم الكحول الايزوبروبيلي في صناعة الاسيتون كمذيب عضوي ويدخل في صناعة العقاقير الطبية ومواد التجميل .

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 للالكله .



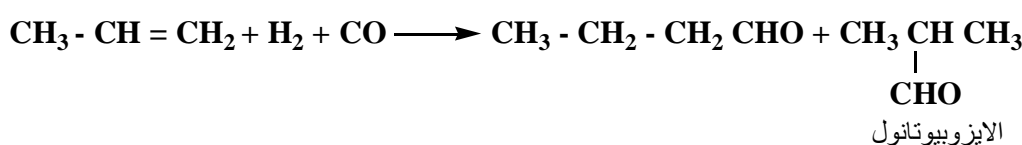
من اهم استخدامات الكيومين هو اكسدته للحصول على الفينول والاسيتون وتتم الاكسدة بوجود عامل مساعد مناسب . فحامض الفسفوريك يستخدم كعامل مساعد للاكسدة بالطور البخاري اما في الطور السائل يستخدم حامض الكبريتيك كعامل مساعد .



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

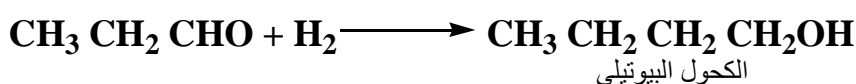
الاولى : يتم خلال تكوين الالديهيدات عن طريق تفاعل البروبلين مع الغاز الصناعي الذي يحتوي على اول اوكسيد الكربون والهيدروجين بنسب مولية متساوية

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



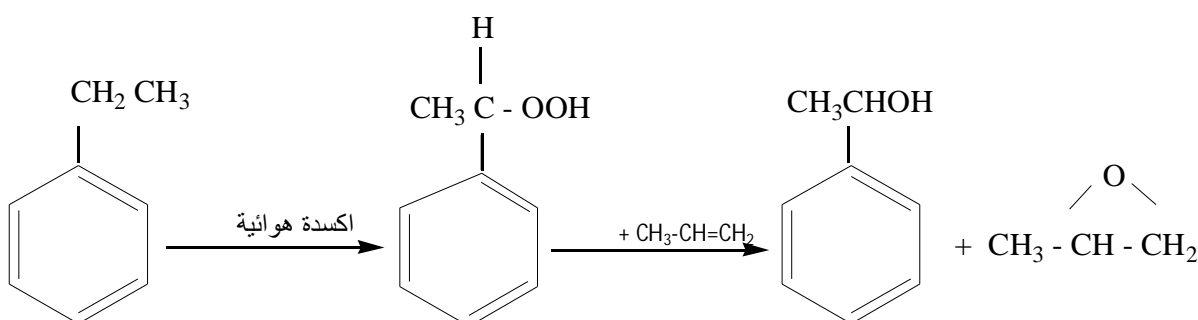
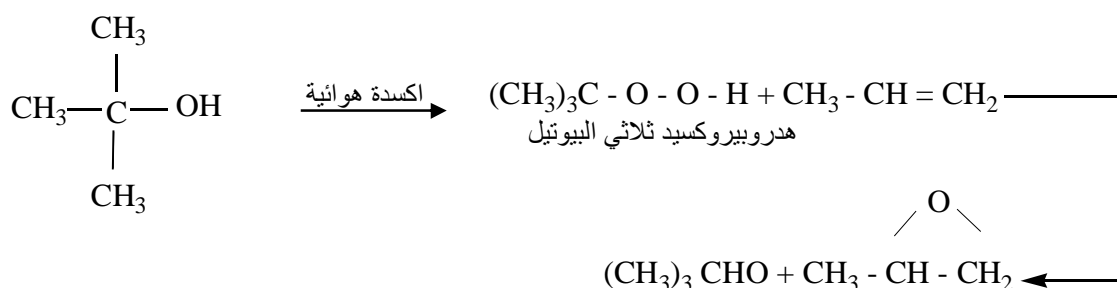
ونظرا لانخفاض نسبة الالديهيد المتفرع الناتج فان هذه الطريقة تصلح صناعيا لانتاج الكحول الايزوبيوتيلي .

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 .



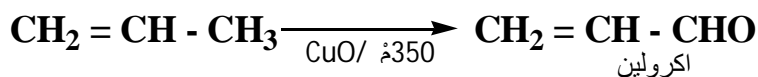
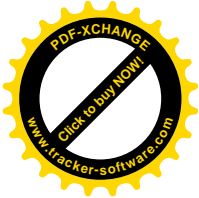
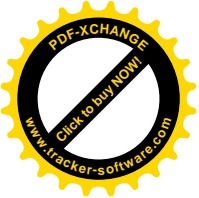
ويستخدم الكحول البيوتيلي كمذيب وفي انتاج بعض المركبات العضوية

6. اوksيد 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:

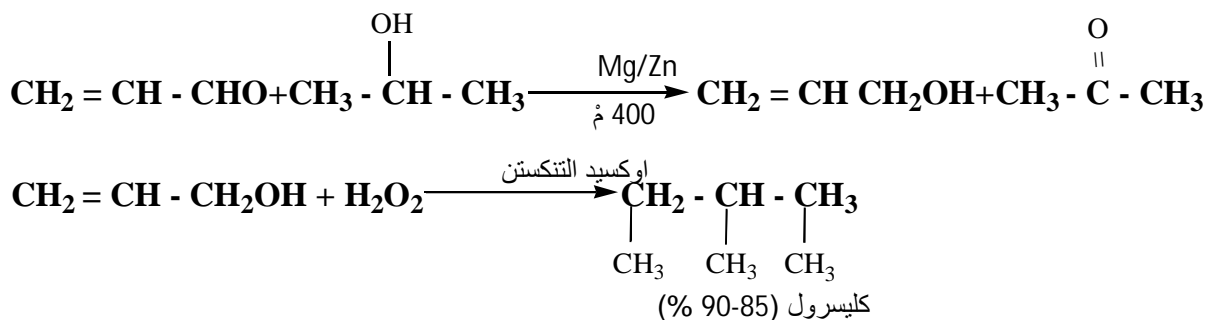


ويستخدم اوksيد البروبيلين في انتاج الكثير من المواد الوسطية المستعملة في مجالات واغراض متعددة فهو يدخل كمادة وسطية كلايكلية في تصنيع البولي يوريثان وسوائل انظمة كوابح السيارات وراتنجات البولي استر والملونات واحبار كثيرة اخرى.

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 :

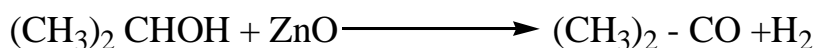


كما يستخدم الاكرولين في تحضير حامض الاكرليك وفي انتاج بعض مكونات العلف الحيواني ولانتاج كحولات متعددة الهيدروكسيل .

## 8. الاسيتون : هناك ثلاث طرق لانتاج الاسيتون هي

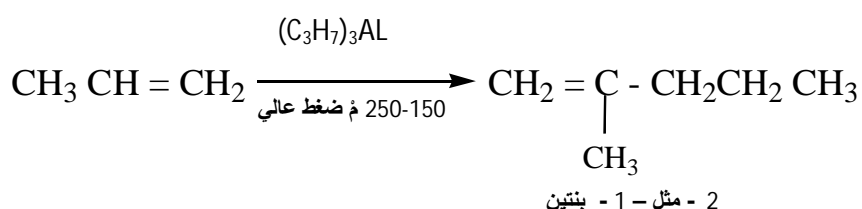
1. اكسدة الكيومين : وقد تم ذكرها سابقاً

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 حصيله مقدار 90% اسيتون .

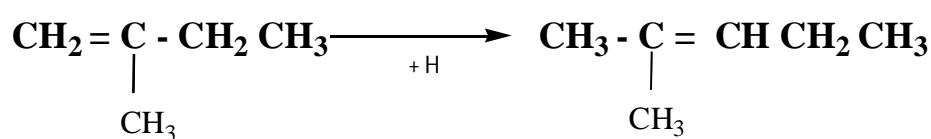


3. طريقة اكسدة الايزوبروبانول : باستخدام عوامل مساعدة من الفضة او النحاس لتحفيز التفاعل الذي يتم اجراءه في حدود 400-600 م° ويختلف هذا التفاعل عن سابقه بكونه اقل انتقائية باتجاه الاسيتون .

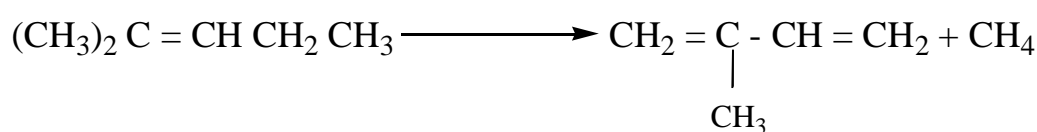
9. الايزوبرين : وهو (2- ميثيل - 1،3- بيوتاديين) ويعتبر الوحدة البنائية للمطاط الطبيعي ويمتاز بفاعليته الكيميائية الشديدة نظراً لاحتوائه على أصرتين مزدوجتين متبادلتين بالإضافة الى امكانية الحصول عليه بدرجات نقاوة عالية مع امكانية السيطرة على درجة انتقائية ترتيبه الفراغي الامر الذي اولى الى احتلاله مكانه 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 :



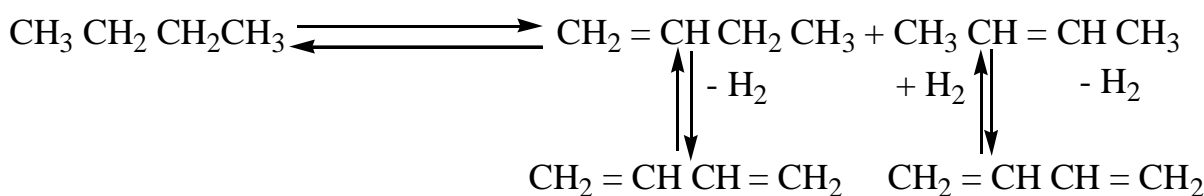


وتعتبر هذه الطريقة مفضلة صناعيا بسبب كلفة تشغيلها الواطئه وبرخص وتوفير موادها الاولى .

**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

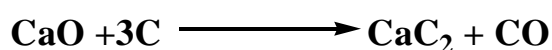
2. انتاج البيوتادايين من عمليات ازالة الهيدروجين للبيوتان والبيوتين : وتعتمد هذه الطريقة على تفاعلات ازالة الهيدروجين المحفز التالية :



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 .

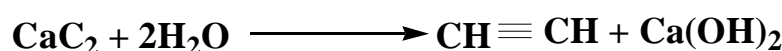
**رابعاً : الاستيلين** : يعتبر الاستيلين احد المواد البتروكيمياوية المهمة التي تستخدم في انتاج العديد من المواد الكيماوية ويمكن تحضيره صناعياً بعدة طرق:

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

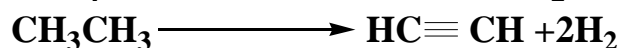
او كسيد الكالسيوم الى  $\text{Ca(OH)}_2$

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

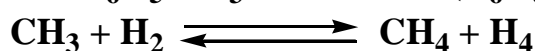
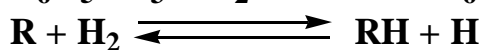
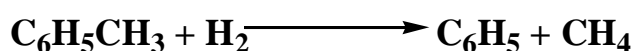
استهلاكه في الصناعات البتروكيمياوية اكبر من التولوين ولغرض زيادة انتاج البنزين تتم عملية تحويل كميات كبيرة من التولوين الى البنزين .

وتتم هذه العملية بطريقتين اما حرارياً او باستعمال العوامل المساعدة .

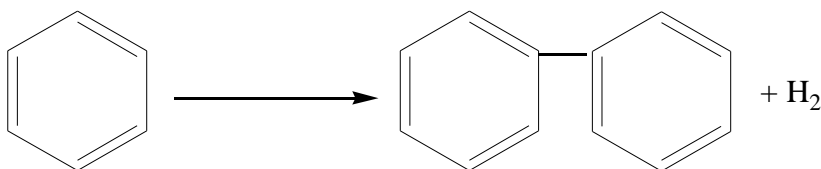
حرارياً : يتم خلط التولوين مع الهيدروجين في مفاعل يسخن الى حدود ( 760 -

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

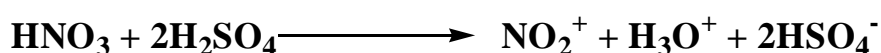
عن طريق اعادة التشكيل الحفازي ومن عمليات التكسر الحراري للنفثا اما النسبة المتببة فتاتي من مصادر غير نفطية كالفحم الحجري ومشتقاته يحول نصف الانتاج العالمي للتولوين الى البنزين باستخدام عمليات ازالة مجموعة الاكليل اما الكميات الاخرى فتستخدم في انتاج الداي ايزوسيانات المستخدمة في انتاج البولي يوريثان كما 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.

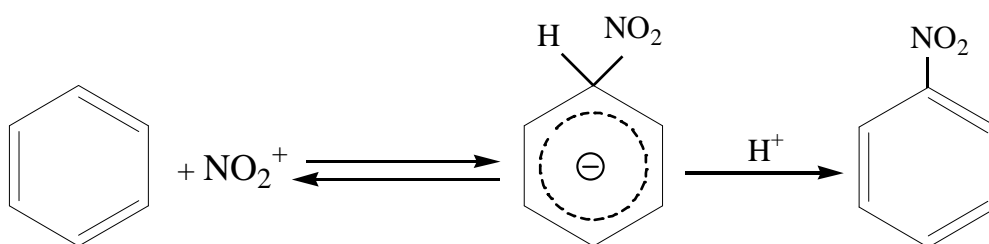
**انتاج المركبات الاروماتيه الوسطية :** تمتاز المركبات الاروماتيه بقابليتها للتفاعل تفاعلاً استبدالياً او تعويضاً مع الكثير من المجاميع الكيماوية المختلفة مما يؤدي الى انتاج مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المركبات الاصلية وذات تطبيقات

مهمة ومفيدة من التفاعلات المهمة التي تدخلها المركبات الاروماتيه 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 الاصباغ والمتفجرات وصناعة الازوسيانات وتعتبر مجموعة او ايون النترونيوم ( $\text{NO}_2^+$ ) هي المجموعة الالكتروليفية 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 ( $\text{NO}_2^+$ ) لاتمام التفاعل يرتبط ايون ( $\text{NO}_2^+$ ) بالمركب الاروماتي وفق ميكانيكية تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي كما يلي :



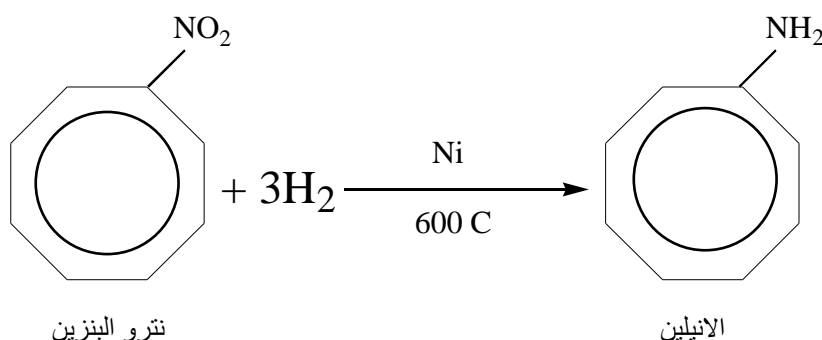
تمتاز معظم مركبات النترو بتحللها الانفجاري لذا يجب اتخاذ الاجراءات اللازمة للسيطرة على هذه التفاعلات . حيث تجري معظم تفاعلات النترنه في اخف الظروف الممكنة من الحرارة وتركيز مزيج النترنه .

ومن اهم تفاعلات النتيرة ما يلي :

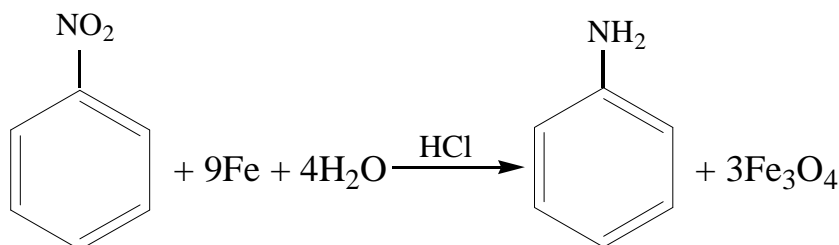
أ- **النتروبنزين :** يمكن الحصول عليه من عملية النتيرة المباشرة للبنزين باستعمال مزيج من حامض الكبريتيك والنتريك بطريقة الوجيهة او الطريقة

المستمرة . ويستخدم مزيج بالتراكيز (  $\text{HNO}_3$  32-29 % ،  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60-53 % ) 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% .

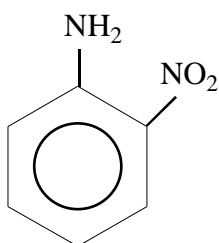


اما **الطريقة الثانية** فهي ازالة الناييتوبنزين داخل مفاعل يحتوي على الحديد كعامل مساعد يضاف له الماء وحامض HCL بتركيز 30% لزيادة فعالية العامل المساعد وتكون حصيللة الناتج 96%

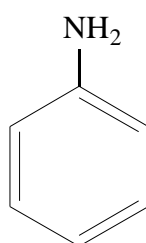




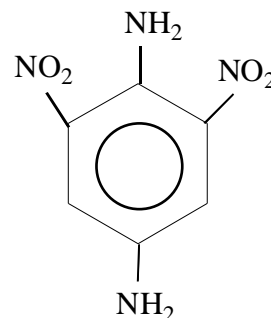
ج - نيترة التولوين : تجري هذه العملية صناعياً لإنتاج احادي وثنائي وثلاثي نايترو تولين يث يستخدم الاول والثاني في صناعة التوليدينات والصبغات النسيجية بينما يقوم الثالث في المتفجرات



mono-Nitro Toluene



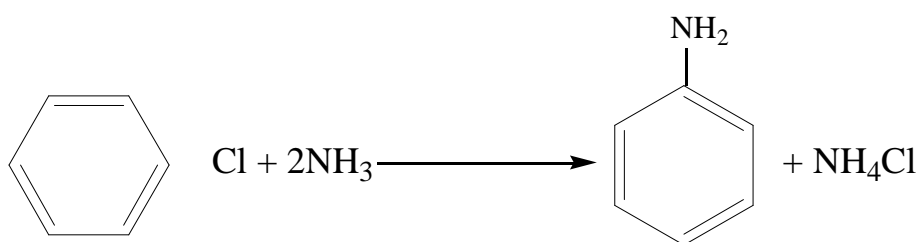
Di-Nitro Toluene



Tri-Nitro Toluene (TNT)

تجري عملية النيترة في ظروف مخففة لوجود مجموعة المثل الدافعة للالكترونات المنشطة للحلقة الاروماتية وتستخدم تراكيز مزيج الحوامض {  $\text{H}_2\text{SO}_4$  58% ،  $\text{HNO}_3$  19% ، ماء 23% } وعند درجة حرارة 55 م° وتنقى النواتج بالتقطير .

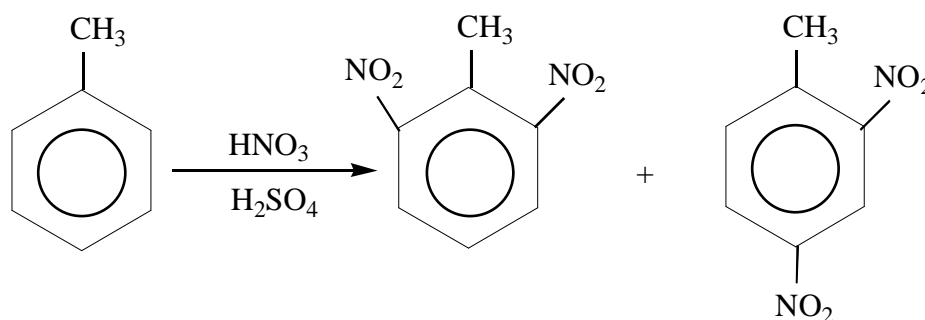
د - نيترة الكلوروبنزين : تحتاج هذه العملية لظروف اشد من عمليات نيترة التولوين والبنزين بسبب وجود مجموعة  $\text{Cl}^-$  السالبة للالكترونات والمخفضة لنشاط الحلقة الاروماتية . من العمليات المهمة في هذا المجال هو الحصول على الانيلين عن طريق التحلل الامونياكي للكلوروبنزين بوجود كلوريد النحاسوز عند درجة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



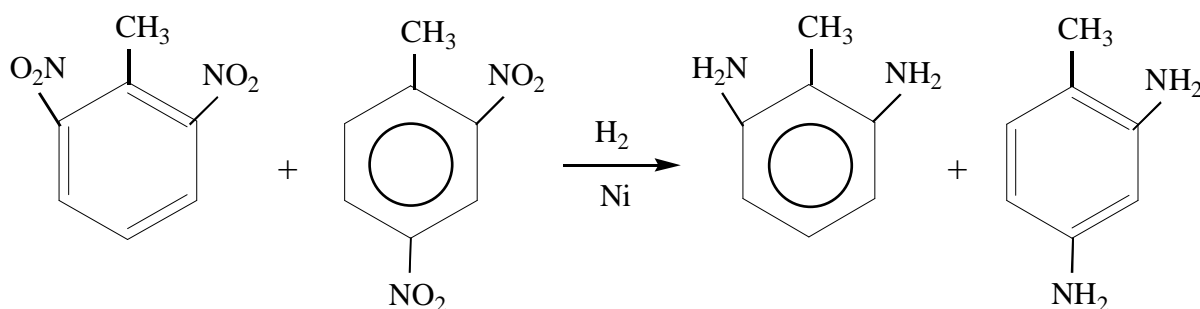
هـ - ثنائي ايزوسيانات التولوين : يتم الحصول على ثنائي ايزوسيانات

التولوين صناعياً عن طريق نيترة التولوين وخلال ثلاث مراحل هي :

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

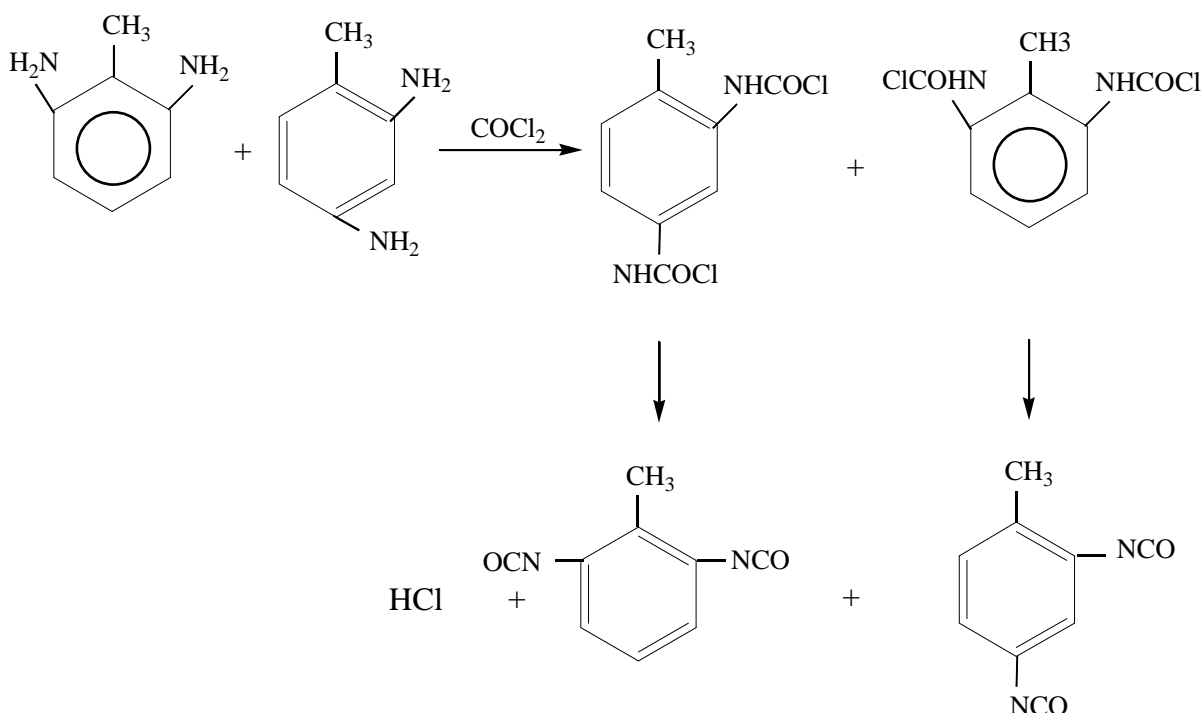


2. المرحلة الثانية : هي اختزال النواتج باستخدام النيكل كعامل مساعد .



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

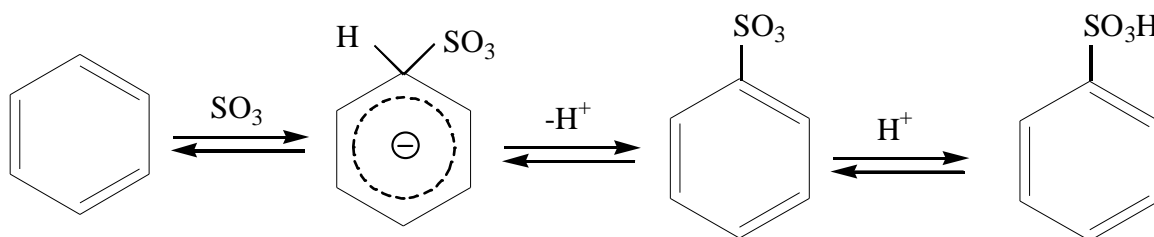
ثنائي ايزو سيانات التولوين من خلال سلسلة تفاعلات تجري في درجات حرارة تدريجياً .



**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 .

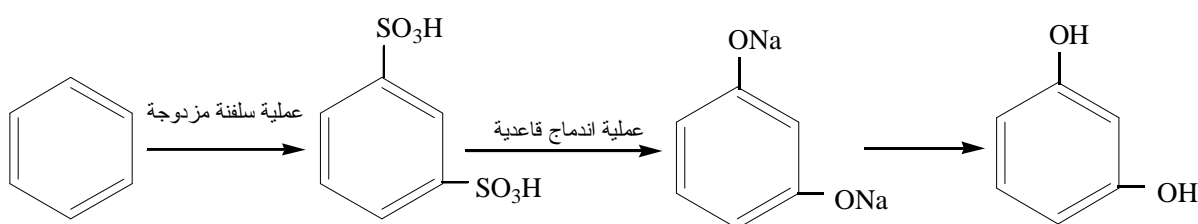
تجري عملية السلفنة باستخدام حامض الكبريتيك المركز او الاوليوم (حامض الكبريتيك المركز الداخن) او غاز ثالث اوكسيد الكبريت . يفضل استخدام حامض الكبريتيك المركز الداخن في عمليات السلفنة لكونه يعطي نواتج اعلى وتكون كمية الماء المتحررة من التفاعل قليلة (بسبب امتزاج الماء الناتج مع  $\text{SO}_3$ ) وكذلك يمكن 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 :

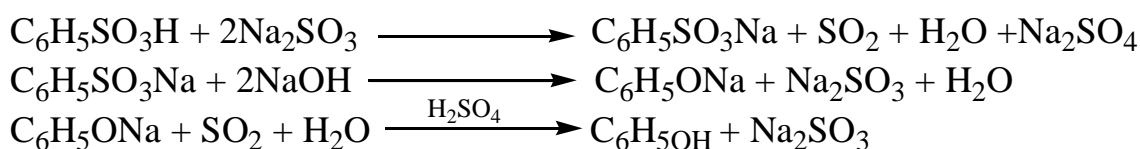


ولا تفضل عملية السلفنة باستخدام غاز  $SO_3$  لأنها تعطي نواتج عرضية كثيرة وليست لها أهمية صناعية كبيرة .

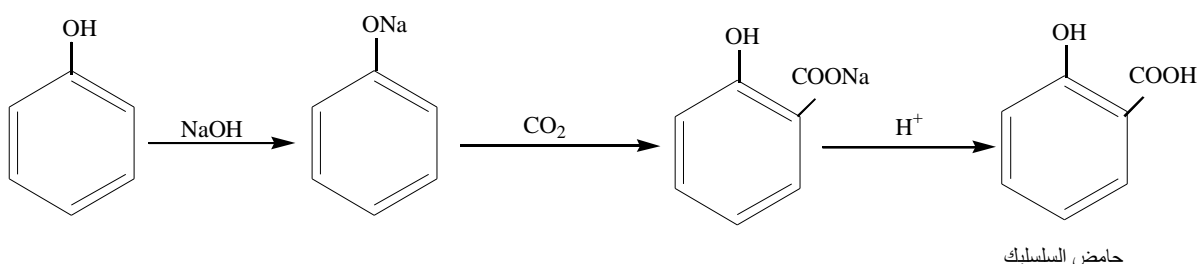
إن عملية السلفنة الثانية أي إدخال مجموعة سلفونيك ثانية على حلقة البنزين تحتاج إلى ظروف قاسية وذلك بسبب انخفاض فعالية الحلقة بسبب وجود  $SO_3H$  على الحلقة والمعادلات الآتية توضح عملية الحصول على (ميثاهيدروكسي فينول) والمعروف تجارياً باسم الريزوسينول .



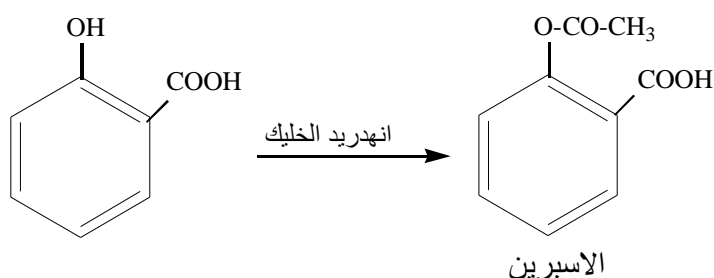
يستخدم حامض بنزين سلفونيك في صناعة الفينول والمعادلات الآتية توضح سير التفاعل:



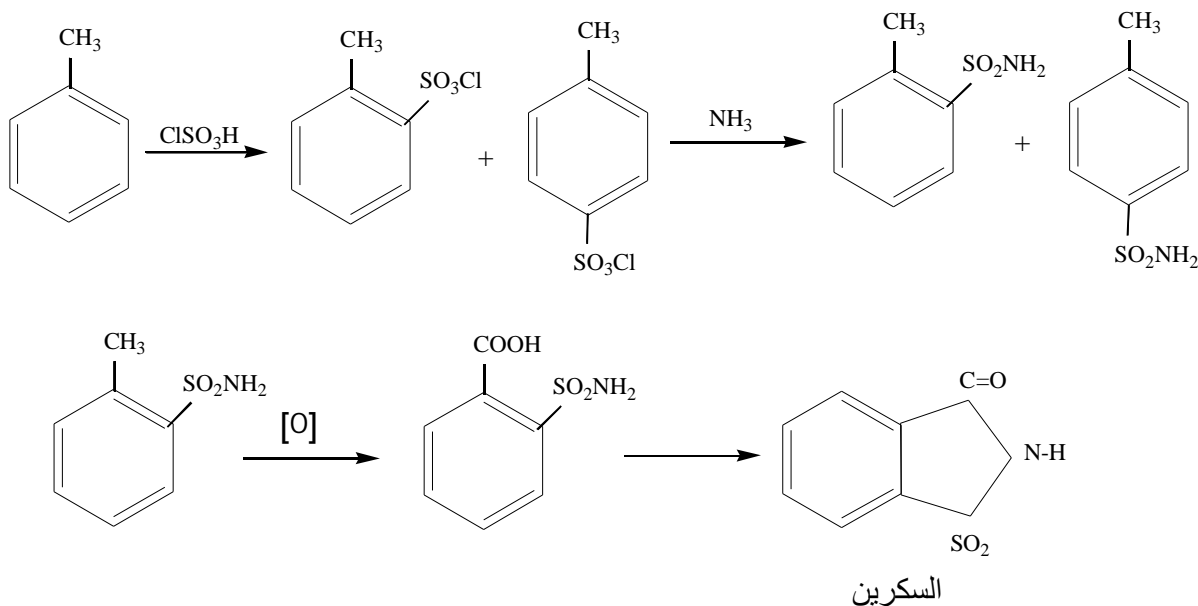
للفينول استخدامات كثيرة أهمها صناعة رزن الفينول فورمل ديهيد  
والكابرولاكتام وحامض الاديبيك وحامض السلسليك



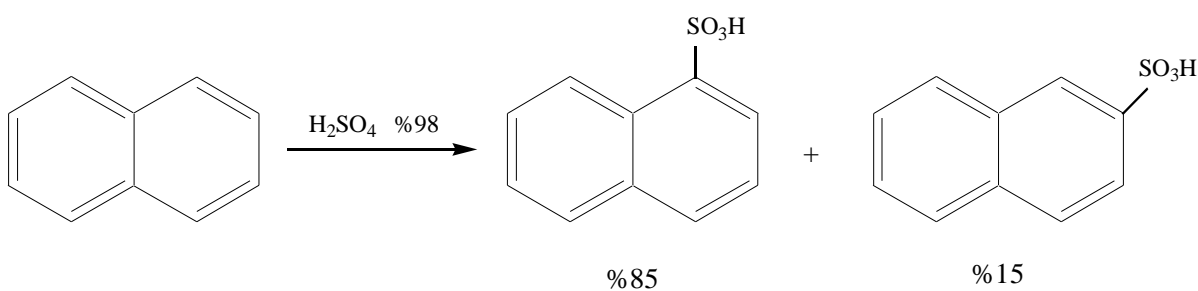
يستخدم هذا الحامض كما هو معروف في انتاج الاسبرين كما في المعادلة الاتية



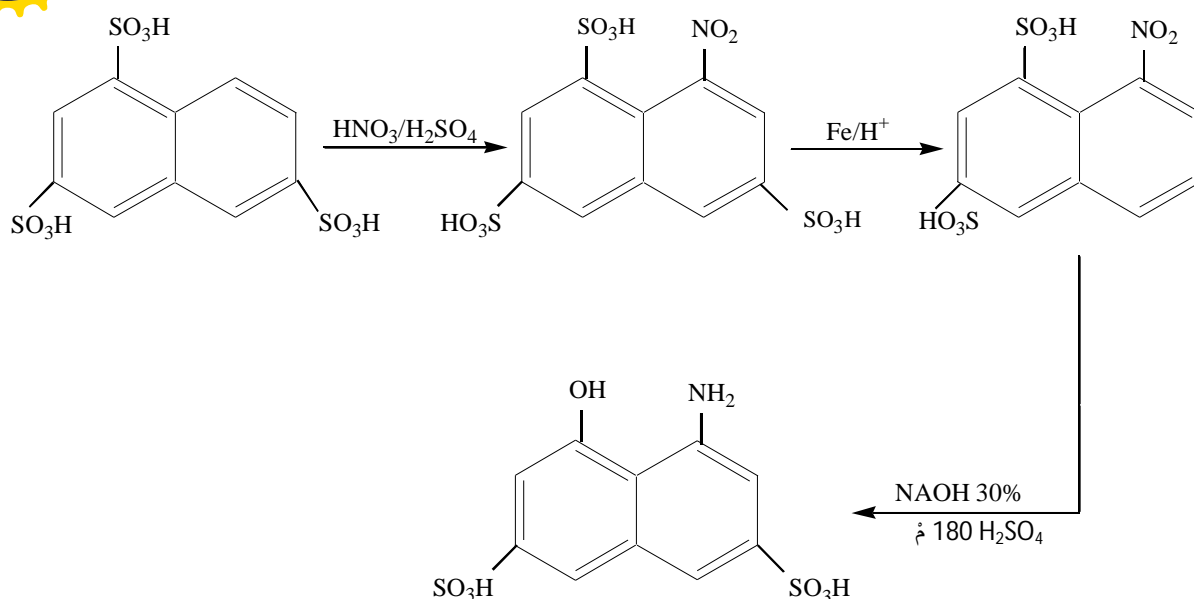
ب- سلفنة التولوين : يتم الحصول على حامض السلفونيك تولوين من خلال  
تفاعل التولوين مع زيادة من حامض الكلوروسلفونيك وعند درجة حرارة (-500  
0 م) ويستخدم هذا الحامض لانتاج مادة السكرين وذلك بتصنيع مادة  
كلوروسلفونات للتولوين السكرين وكما موضح في المعادلات :



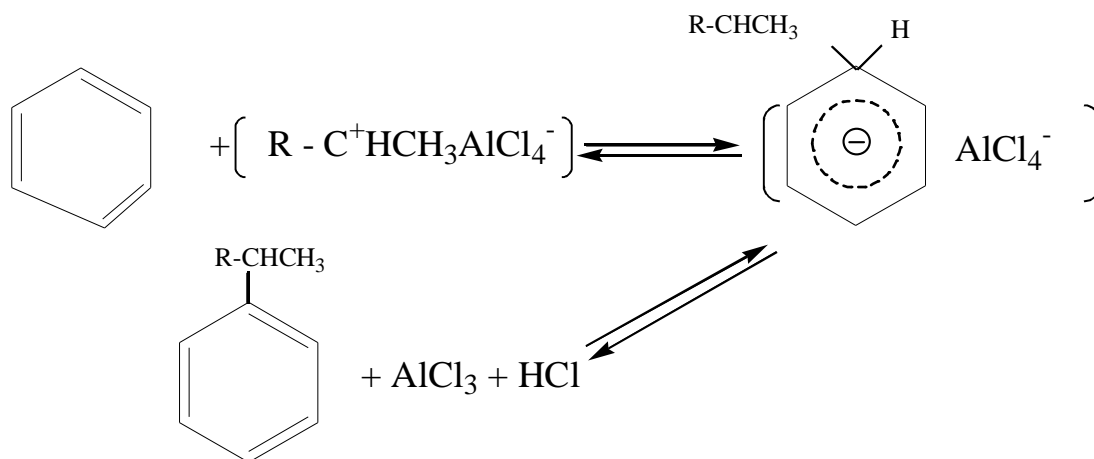
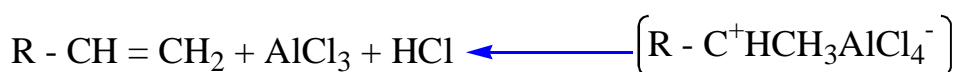
**ج- سلفنة النفثالين :** تمتاز حوامض سلفونيك النفثالين بأهمية صناعية كبيرة في مجال صناعة مركبات وسطية لأغراض الصبغات النسيجية . تلعب درجة حرارة التفاعل أهمية كبيرة في صيغة المركب الناتج من خلال عملية السلفنة والتي تجري للنفثالين فعند درجة حرارة 60 م° يكون التعويض في الموقع (1) أو ألفا وعند زيادة درجة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



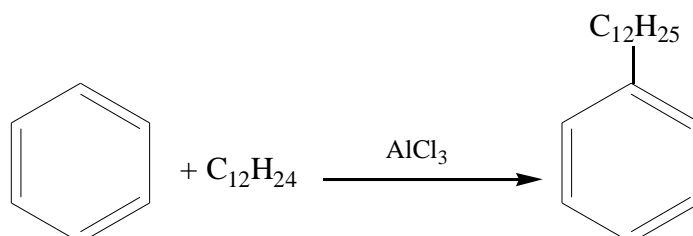
كذلك يمكن الحصول على مشتقات النفثالين حاوية على أكثر من مجموعتي سلفونيك ويستخدم لإنتاج مركبات صبغية مهمة مثل استخدام المركب الآتي ويسمى حامض H عند استخدامه كاحادي ملح الصوديوم في الصبغات النسيجية .



**ثالثاً : تفاعلات الإلكة :** يمكن اجراء عملية الإلكة باستخدام اكثر من نوع من انواع المواد المؤلكة ألا ان اكثر هذه المواد استخداماً على النطاق الصناعي هي الالوفينات لكونها احدى نواتج الصناعات البتروكيمياوية وتوفرها بكلفة قليلة قياساً الى بقية عوامل الإلكة 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 :

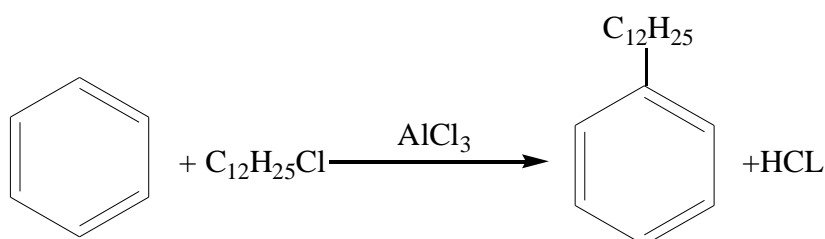


يستخدم هذا النوع من التفاعلات في انتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الستايرين والاثيل والكيومين وكذلك الكيالات البنزين المستخدمة في صناعة المنظفات حيث يتم انتاجها من تفاعل جزيئة الكين ذات 12 ذرة كاربون مع البنزين .



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

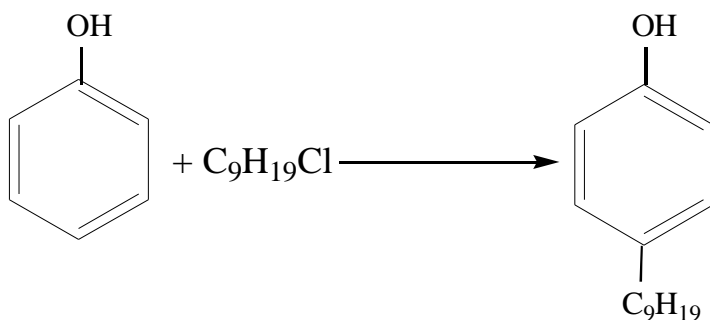
2. فصل هذه المركبات من الاجزاء النفطية باستخدام طريقة الفصل عن طريق تقنية المناخل الجزيئية او تكوين معقدات مع اليوريا وتعامل الالكانات المفصولة مع الكلور للحصول على مزيج الكانات مكلورة الذي يمكن أستخدامه كعامل مؤكل مباشرة . وكما في المعادلة الاتية يمكن الحصول على الكيل بنزين بسلسلة مستقيمة:







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



## ((الفصل السابع))

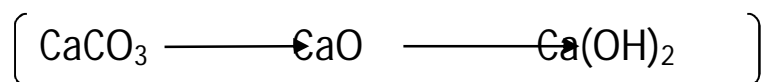
يتم انتاج الزجاج بصورة عامة من خلط الرمل ، الحجر الجيري و كاربونات الصوديوم حيث يتم صهرها في افرن خاصة ذات حرارة عالية (1500 م) فتتحول هذه الخامات الى عجينة يمكن تشكيلها حسب الربة . يتم تبريد المنصهر فترتفع لزوجته بشكل كبير ويتصلب ، لذلك فان الزجاج عبارة عن سائل متصلب غير متبلور . من ناحية اخرى فان تبريد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

### المواد الاولية:

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. الكربونات 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 :

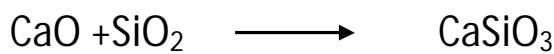
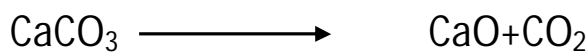
ت	المركب	%
1	السليكا	74 – 70

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

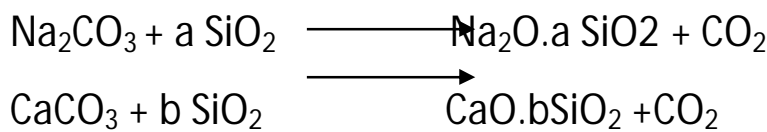
تحتوي السليكا عادةً على نسب من اوksيد الحديد تعطي الزجاج لوناً ، لذلك يجب ان تكون نسبتها واطئة في هذه الصناعة ، مثال ذلك :

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.

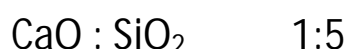
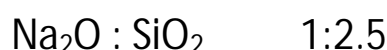
### التفاعلات الكيماوية



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 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 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  $\text{HCL}$  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 .

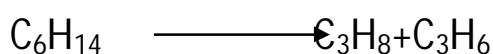
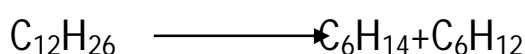
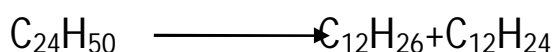
#### ب- الاستخلاص بالمذيبات: يتف فصل مكونات الخام في عملية التقطير حسب

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 الايزوبارفينات 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 والنافثا 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 .

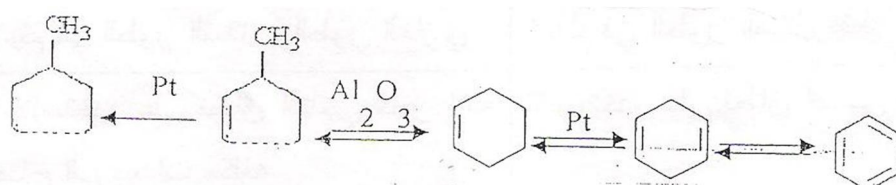
تجري هذه العملية بتفاعل المواد الأولية في حالتها التجارية بوجود عوامل مساعدة مزدوجة الفعالية حيث تمتلك صفات الحامضية والهدرجة والازالة الهيدروجينية مثل البلاتين المثبت على الامونيا حيث يعتبر البلاتين الجزء المسؤول عن الهدرجة والازالة الهيدروجينية ، أما الحامضي فهو الألومينا والمسبب لعملية التحول الأيزوميري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

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



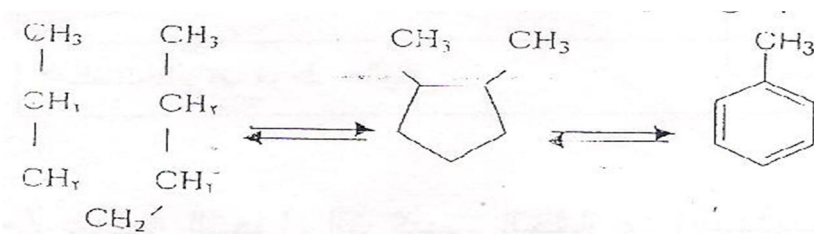
### 2. تفاعلات أيزوميرية للألكانات الحلقية : حيث تشتمل الخطوات الأولى من التفاعل على

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





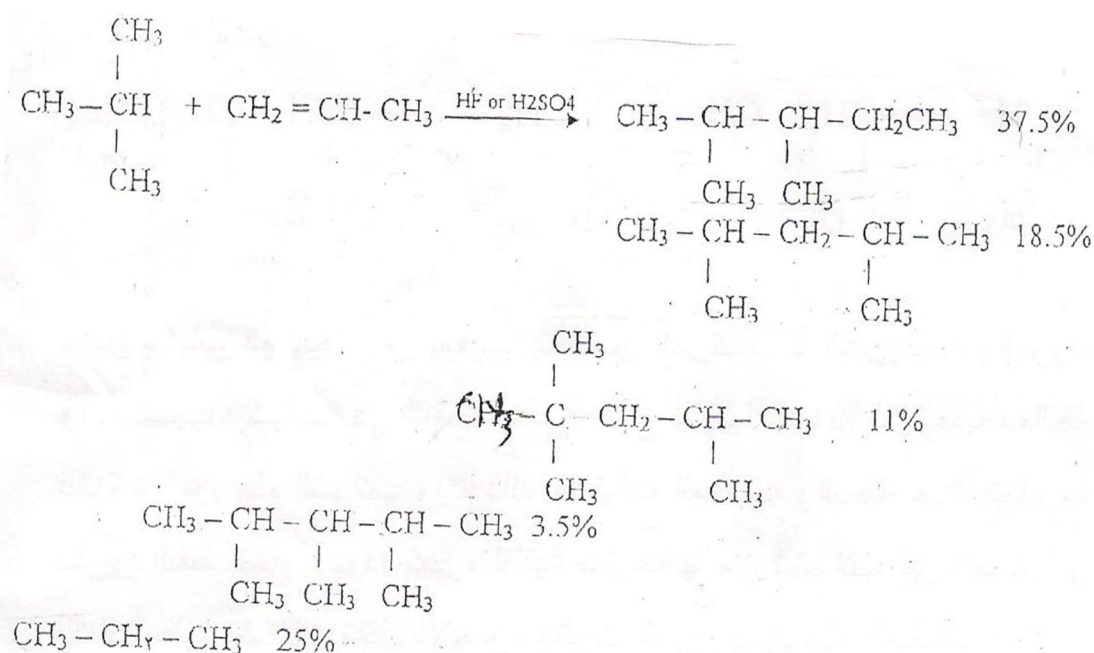
من الملاحظ بأن الخطوة الأخيرة تشتمل على سلسلة من تفاعلات إزالة هيدروجين ، تفاعل أيزوميري وأخيرا إزالة هيدروجين كما في التفاعل السابق . يقتصر التفاعل فقط على  $C_5, C_6$  إذ ان عدد الأوكتان لنواتج البارافينات الأعلى يكون واطئا .

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

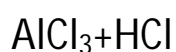
وهي تشتمل على انتاج مشتقات وقودية سائلة ذات عدد أوكتاني مرتفع من بعض النواتج الغازية لعمليات التصفية مثل عمليات التكسير الحراري الحفازي ، في هذه العملية تتم اضافة مركب بارافيني الى آخر أوليفيني بوجود عامل مساعد ، وبالتحديد تفاعل الأيزوبيوتان مع مركب أوليفيني



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

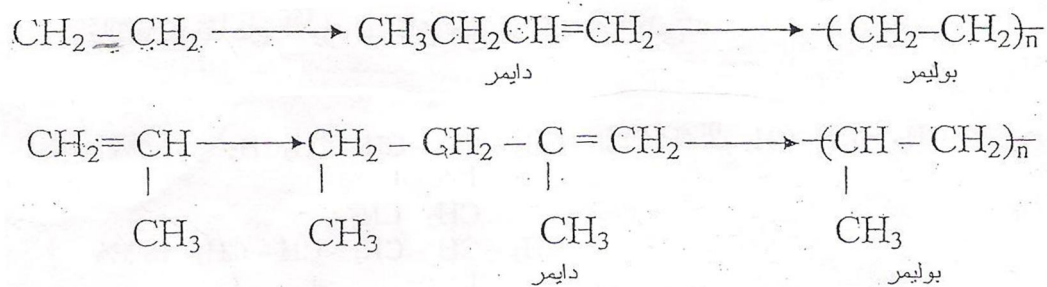
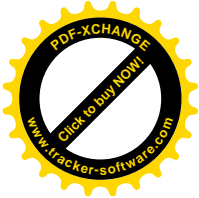
لهذا التفاعل أهمية كبيرة لأنه يشتمل على تحويل البيوتان الأعتيادي الى الأيزوبيوتان وهي المادة الأساسية المستخدمة في عملية الأكللة ، علما بأن المركبات الأعلى من البيوتان الأعتيادي تعطي نواتج ثانوية غير مرغوب فيها مثل القطران ، يتم استخدام كلوريد الألمنيوم المنشط بواسطة كلوريد الهيدروجين كعامل مساعد



### و) عمليات البرملة الحفازية

تستخدم هذه العملية في الصناعة البزولية لتحضير بعض مكونات الكازولين .



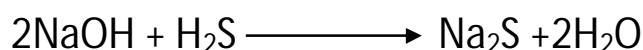


### ثالثا: عمليات المعالجة والتنقية : تعتبر المركبات الكبريتية والنيتروجينية والأوكسجينية

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 جهودا كبيرة لتنقية منتجاتها من الشوائب قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلة تآكل الأجهزة وتلوث الهواء ومن هذه العمليات :

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

أ. عندما تكون النسبة ضئيلة يستخدم محلول الصودا كاوية

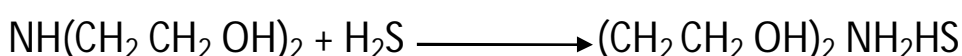
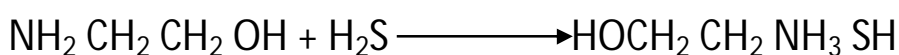


ب. أما اذا كانت النسبة عالية فيستخدم غاز مناسب لأمتصاص غاز  $\text{H}_2\text{S}$  ويستخدم السائل مرة اخرى بعد التخلص من الغاز وهناك طريقتان تقليديتان :

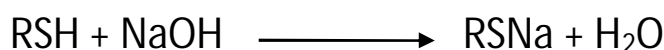
1. طريقة (شل فوسفات) حيث يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم حيث يتم الحصول على فوسفات ثنائي البوتاسيوم الحامضية ومركبات البوتاسيوم



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



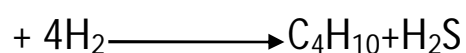
2. إزالة مركبات المركبتان: تعتبر المركبتان من المركبات الغير مرغوب فيها بسبب رائحتها الكريهة لذلك يجب التخلص منها حيث تجري عمليات تنقية للنفط الخام من هذه المركبات بتحويلها الى مركبات أقل ضررا أو مقبولة ويمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاوية حيث تكون مركبات مذابة في الصودا كاوية



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 :

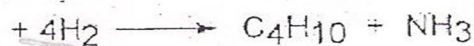
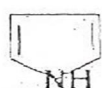




3. هدرجة الثايوفين

## ب. الهدرجة مع ازالة النتروجين :

1. هدرجة البايرون

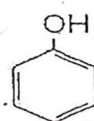


2. هدرجة البيريدين

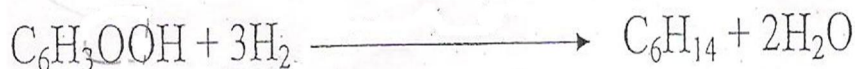


## ج. الهدرجة مع ازالة الاوكسجين

1. هدرجة الفينول

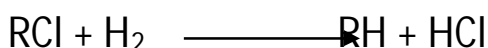


2. هدرجة البيروكسيدات



## 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))

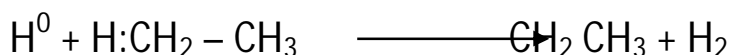
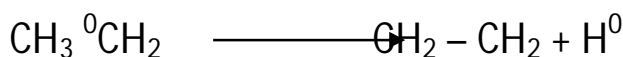
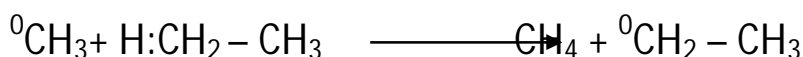
### اهم الصناعات البتروكيمياوية

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 كمواول اولية لصناعات كيمياوية مهمة . ويعتبر الاثلين والبروبيلين والبيوتينات على انواعها والاستيلين من هذه المواد والتي تعتبر مواد أولية مهمة في تصنيع ونتاج الكثير من المواد المفيدة في مختلف المجالات .

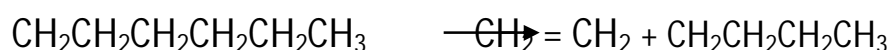
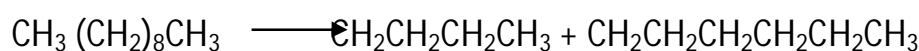
**أولاً: الأثلين Ethylene :** الأثلين غاز عديم اللون قابل للاشتعال في الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة ويعد من اهم النواتج الاولية لعمليات التكسير والذي يستخدم في العديد من الصناعات الكيمياوية المهمة حيث يستعمل في

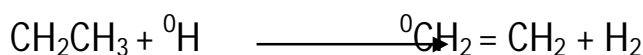
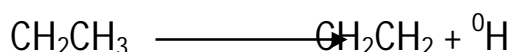
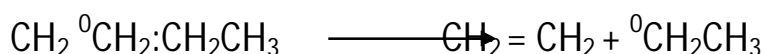
صناعة اوكسيد الاثلين واثيل البنزين وكلوريد الاثيل والكحول الاثيل والبولي اثلين . ويمكن الحصول عليه صناعياً من احدى الطرق الآتية :

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 :



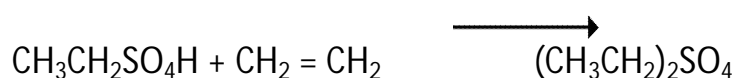
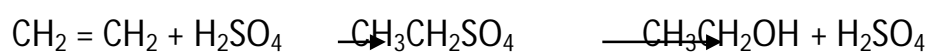
2. التكسير الحراري للنفثا : النفثا هو جزيئ متطاير من البزول يغلي في مدى درجة غليان الكازولين وهي على نوعين خفيفة (120 - 150 م°) والثقيلة لغاية 200 م° وتستخدم هذه الطريقة في البلدان التي لا يتوفر فيها الغاز الطبيعي وتجري عن طريق امرار بخار الماء والنفثا داخل انابيب مسخنة الى درجة حرارة تصل الى (750 -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



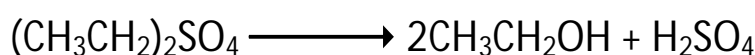
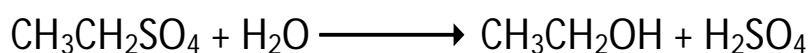


### اهم استخدامات الاثيلين

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 :



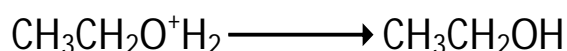
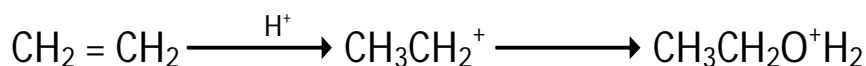
والخطوة التالية هي اضافة الماء (تحلل مائي) للحصول على الكحول الايثيلي



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

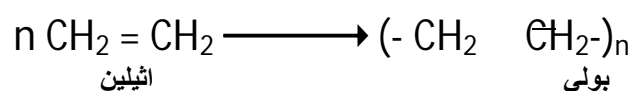
اما الطريقة الثانية فتسمى بطريقة العامل المساعد حيث يستخدم حامض الفسفوريك كعامل مساعد ويجري التفاعل عند درجة حرارة 300 م° وضغط 70 جو وبوجود كميات كبيرة من الماء





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 :

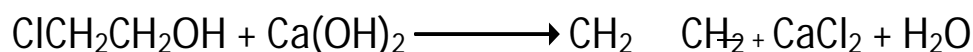
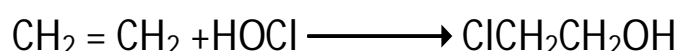
ت	البولي ايثيلين واطى الكثافة	البولي ايثيلين عالي الكثافة
1	كثير التفرع وغير بلوري	بوليمر خطي ونو بلورية عالية
2	كثافته واطئة 0.91-0.92 غم/سم <sup>3</sup>	كثافته عالية 0.94-0.96 غم/سم <sup>3</sup>
3	يستخدم ضغط عالي 1500-3000 وحرارة 300-150 م° عامل مساعد مثل O <sub>2</sub> والبيروكسيدات	يستخدم ضغط واطى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



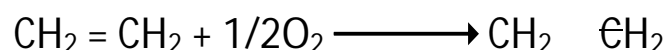
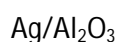
5	ينصهر عند درجة 93 م°	ينصهر عند درجة 135 م°
6	يمتاز بعزله الكهربائي الجيد وعدم تأثره بالمواد الكيميائية غير المؤكسدة	يمتاز بالمقاومة العالية وعمر خدمة اطول
7	يحتاج التفاعل الى تبريد لانه باعث للحرارة	يحتاج الى تبريد اقل
8	يستخدم في صناعة افلام البولي اثلين الرقيقة المستخدم في التغليف والتعبئة وفي اغراض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

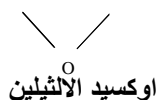
### 3. اوكسيد الاثيلين : يمكن الحصول عليه من الاثيلين بطريقتين :

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 .



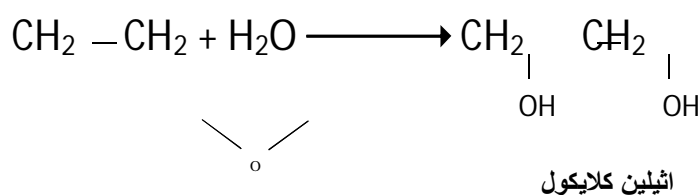
ب- اما الطريقة الثانية فهي عن طريق اكسدة الاثيلين بالهواء او الاوكسيجين عند درجة حرارة 300 - 250 م° بوجود عامل مساعد يتكون من الفضة المحمولة فوق اوكسيد الالمنيوم



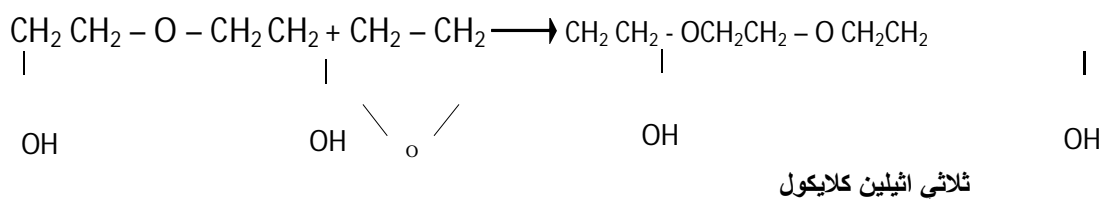
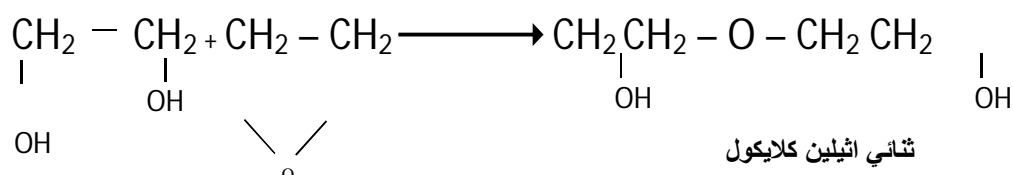


وتعتبر الطريقة الثانية هي المفضلة صناعياً بسبب قلة المركبات الوسطية ورخص كلفتها . يستخدم اوksيد الاثيلين في انتاج الكلايكول وثنائي اثيلين كلايكول وثلاثي اثيلين كلايكول وامينات الايثانول .

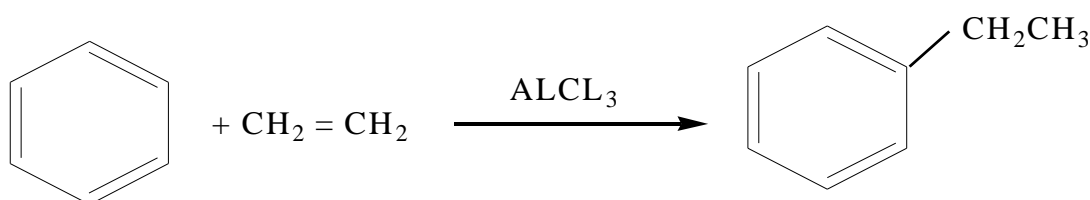
4. الاثيلين كلايكول : وهي من المواد الاكثر تصنيعاً من اوksيد الاثيلين ويستخدم الاثيلين كلايكول كمادة مضادة لتجمد الماء في راديترات السيارات ويستخدم في انتاج مادة البولي اثيلين ترفثالات المستخدمة في انتاج الياف البوليستر الصناعية . ويمكن الحصول على الاثيلين كلايكول صناعياً من مفاعلة اوksيد الاثيلين مع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



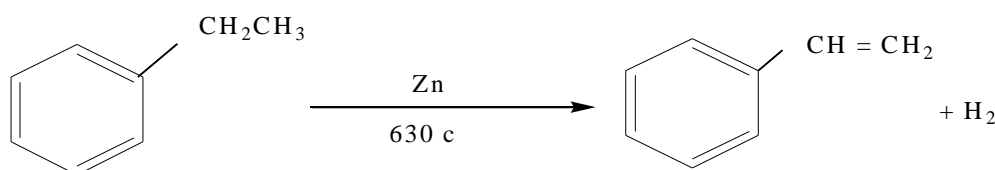
ومن النواتج العرضية لهذه الطريقة الحصول على ثنائي و ثلاثي اثيلين كلايكول ولتقليل نسبة هذه المواد باضافة كمية اضافية من الماء ويتم تنقية الناتج الرئيسي بعملية التقطير



**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 .



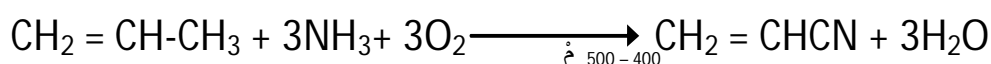
**ثانياً : البروبيلين :** يتم الحصول عليه صناعياً وبصورة واسعة من خلال عمليات التكسير الحراري للهيدروكربونات النفطية حيث يكون ناتجاً ثانوياً مع الاثيلين وتعتمد نسبته اعتماداً على نوعية النفط الخام حيث تزداد كمية البروبيلين مع زيادة الوزن الجزيئي للخام المستخدم .

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

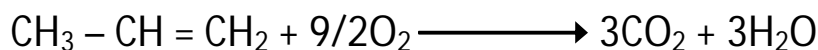
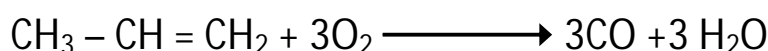
### اهم استخدامات البروبيلين

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

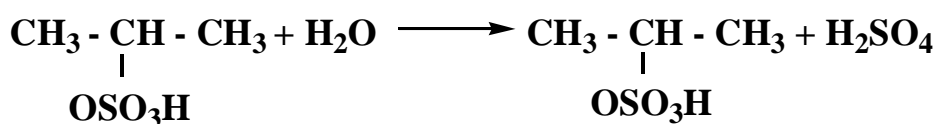
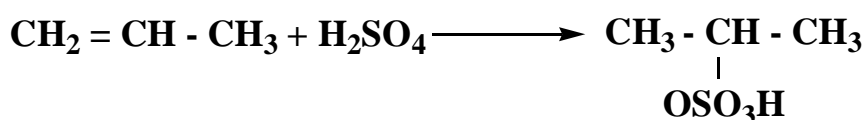


تبلغ حصيللة هذه الطريقة حوالي 70% اكريلونائتريل وذلك لحدوث تفاعلات جانبية تؤدي لتكوين مركبات اخرى .



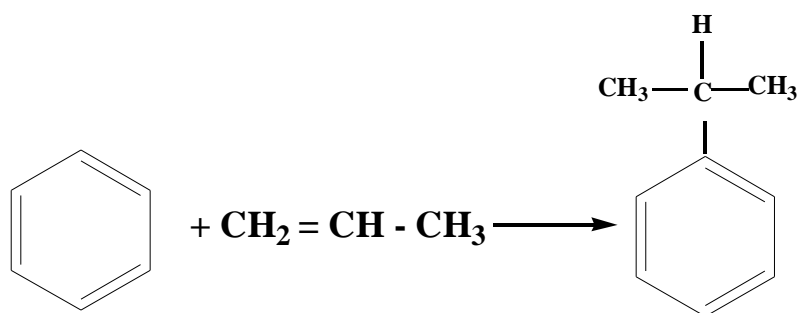
يستخدم الاكريلونايترايل كمادة اولية لانتاج الياف الاكريليل المستخدمة في صناعة المنسوجات المشابهة للصوف الطبيعي وفي انتاج مطاط النتريل الذي يمتاز بمرونته العالية ومقاومته للمذيبات والزيوت ويستخدم ايضاً في انتاج راتنجات الاكريلونايترايل - بيوتاديين - ستايرين وراتنج الستايرين - اكريلونايترايل وكذلك يستخدم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

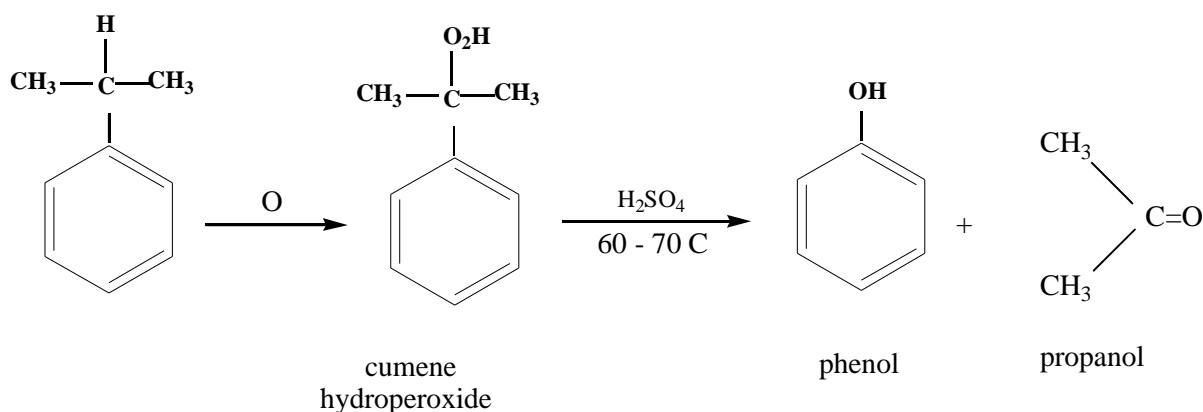


يستخدم الكحول الايزوبروبيلي في صناعة الاسيتون كمذيب عضوي ويدخل في صناعة العقاقير الطبية ومواد التجميل .

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 .



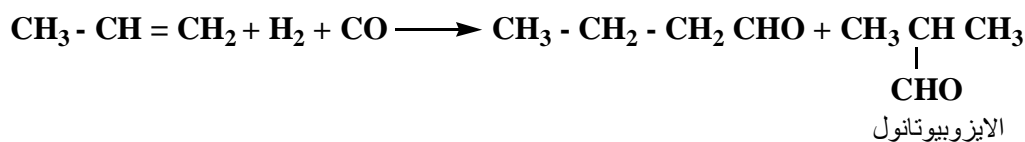
من اهم استخدامات الكيومين هو اكسدته للحصول على الفينول والاسيتون وتتم الاكسدة بوجود عامل مساعد مناسب . فحامض الفسفوريك يستخدم كعامل مساعد للاكسدة بالطور البخاري اما في الطور السائل يستخدم حامض الكبريتيك كعامل مساعد .



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

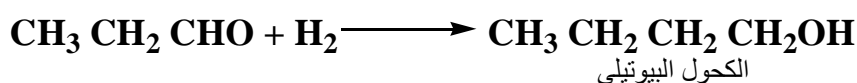
الاولى : يتم خلال تكوين الالديهيدات عن طريق تفاعل البروبلين مع الغاز الصناعي الذي يحتوي على اول اوكسيد الكربون والهيدروجين بنسب مولية متساوية

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



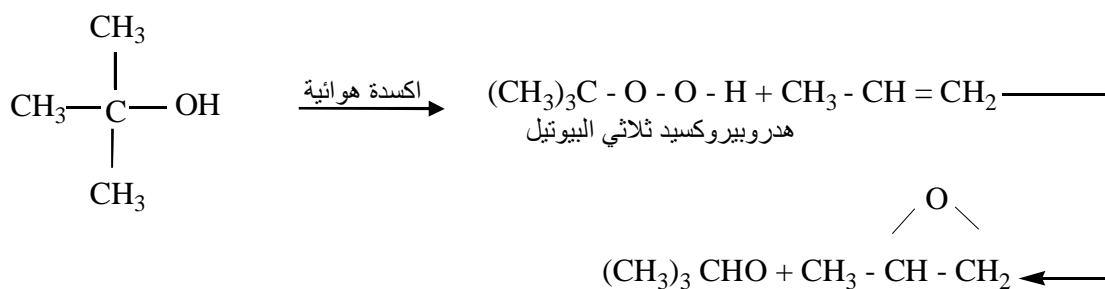
ونظرا لانخفاض نسبة الالديهيد المتفرع الناتج فان هذه الطريقة تصلح صناعيا لانتاج الكحول الايزوبيوتيلى .

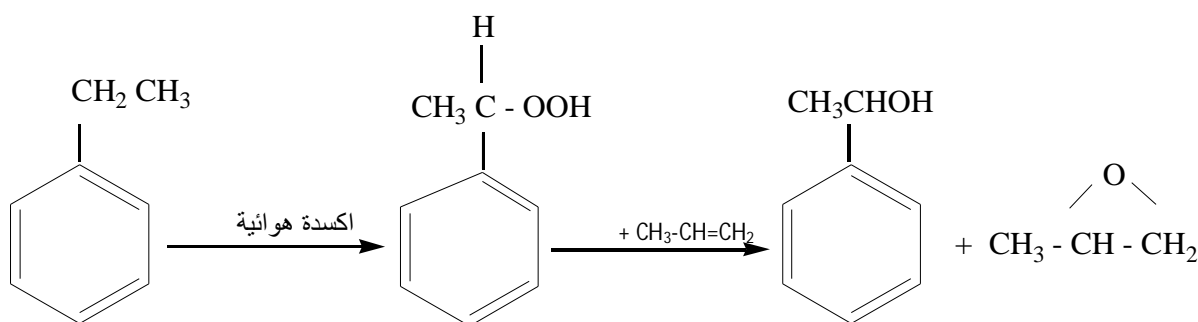
اما في المرحلة الثانية فيتم تحويل الالديهيدات الى كحولات بطريقة الهدرجة . وتجري تحت ضغط 100 جو وعامل مساعد وتكون من اوكسيد الكروم او اوكسيد النحاس المحمول على السليكا .



ويستخدم الكحول البيوتيلى كمذيب وفي انتاج بعض المركبات العضوية

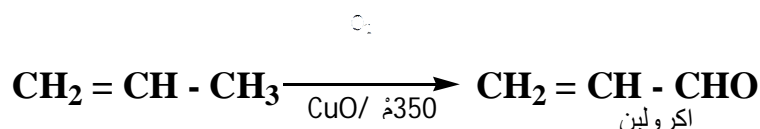
6. اوكسيد البروبيل : ينتج عن طريق مفاعلة البروبيلين مع الهيدروبيروكسيدات التي تنتج من اكسدة هوائيه في حاله السائله للهيدروكربون امطلوب وغالبا ما يكون اثيل بنزين او ثلاثي بيوتان كتكوين هيدروكسيد اثيل بنزين وهيدروكسد ثلاثي البيوتيل وكما في المعادلات:



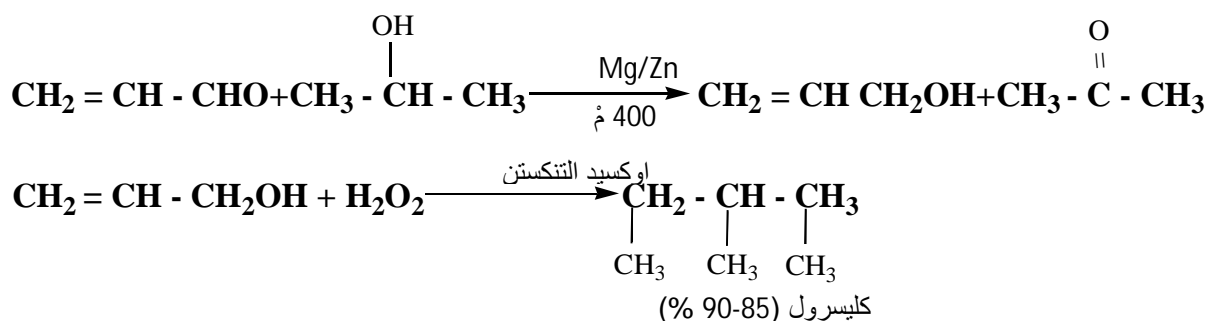


ويستخدم اوكسيد البروبيلين في انتاج الكثير من المواد الوسطية المستعملة في مجالات واغراض متعددة فهو يدخل كمادة ووسطية كلايكلية في تصنيع البولي يوريثان وسوائل انظمة كوابح السيارات وراتنجات البولي استر والملونات واحبار كثيرة اخرى.

7. الاكرولين : ينتج الاكرولين عن طريق اكسدة البروبيلين في درجة حرارة 350م وباستخدام  $\text{CuO}$  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 :



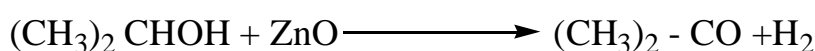
كما يستخدم الاكرولين في تحضير حامض الاكريليك وفي انتاج بعض مكونات العلف الحيواني ولانتاج كحولات متعددة الهيدروكسيل .



## 8. الاسيتون : هناك ثلاث طرق لانتاج الاسيتون هي

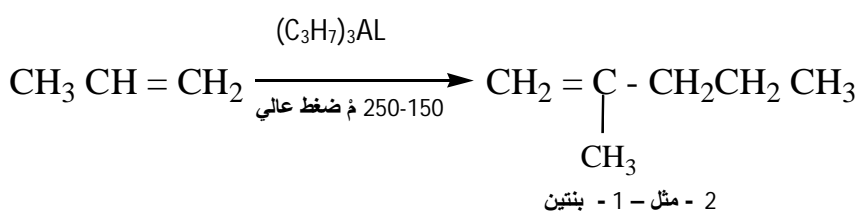
1. اكسدة الكيومين : وقد تم ذكرها سابقاً

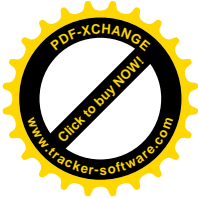
2. طريقة سحب الهيدروجين من الايزوبروبانول : الذي ينتج من البروبيلين ويستخدم في هذه الطريقة عامل مساعد يتكون من اوكسيد الزنك 7% و كاربونات الصوديوم 2% المحمولة على مادة البوميس وتعطي هذه الطريقة حصيله مقدار 90% اسيتون .



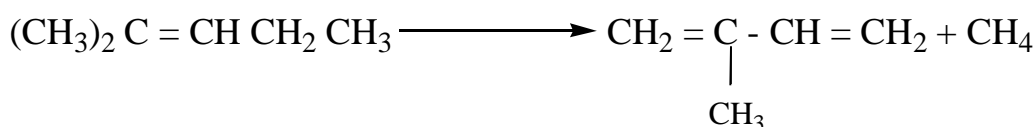
3. طريقة اكسدة الايزوبروبانول : باستخدام عوامل مساعدة من الفضة او النحاس لتحفيز التفاعل الذي يتم اجراءه في حدود 400-600 م° ويختلف هذا التفاعل عن سابقه بكونه اقل انتقائية باتجاه الاسيتون .

9. الايزوبرين : وهو (2- ميثيل- 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 :




$$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_2 \text{CH}_3 \xrightarrow{+\text{H}} \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$$

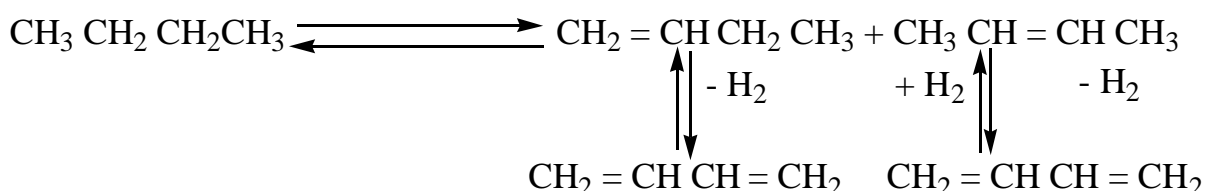
ويتم تكسير (2-مثيل 2-بنتين ) حراريا بدرجة حرارة 650-750م° وبوجود كميات من بروميد الهيدروجين HBr وبخار الماء للحصول على الايزوبرين بنسبة ناتج تصل الى 65% وكما في المعادلة :



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

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

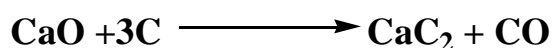
2. إنتاج البيتا داين من عمليات إزالة الهيدرجين للبيوتان والبيوتين : وتعتمد هذه الطريقة على تفاعلات إزالة الهيدروجين المحفز التالية :



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 .

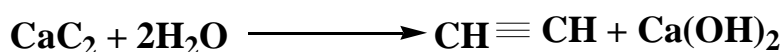
**رابعاً : الاستيلين :** يعتبر الاستيلين احد المواد البتروكيمياوية المهمة التي تستخدم في انتاج العديد من المواد الكيماوية ويمكن تحضيره صناعياً بعدة طرق:

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 الكرييد غير اقتصادية للأسباب الآتية :

أ- تحتاج الطريقة الى كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية .

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

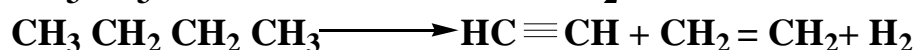
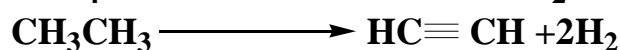
ت- الخسارة في قيمة المواد الأولية حيث يتحول ثلث الفحم المستخدم الى CO ويتحـ

او كسيد الكالسيوم الى  $\text{Ca(OH)}_2$

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 للنفثا : وهي عملية تكسير حراري بوجود عامل

مساعدة 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 للنفثا : ويسمى ايضاً catalytic

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

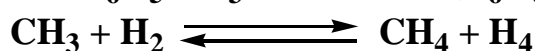
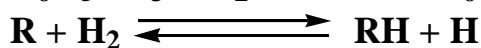
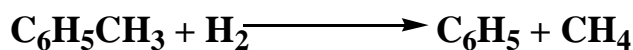
8. طريقة الازالة الاكيلية للتولوين : تستخدم هذه الطريقة لانتاج البنزين لان

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 .

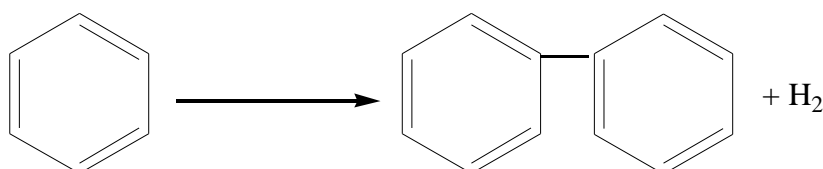
حرارياً : يتم خلط التولوين مع الهيدروجين في مفاعل يسخن الى حدود ( 760 -

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 .



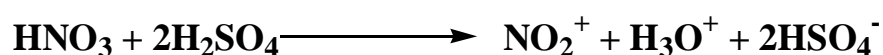
**التولوين :** وهو مثيل بنزين ويكون سائل عديم اللون ذو رائحة مميزة يلتهب بدخان ذو صفات مشابهة للبنزين مع بعض الاختلافات الذي تسببه مجموعة المثل التي تكسبه بعض صفات البارافينات ومعظم الانتاج العالمي للتولوين ياتي عن طريق اعادة التشكيل الحفازي ومن عمليات التكسر الحراري للنفتا اما النسبة المتبقة فتاتي من 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.

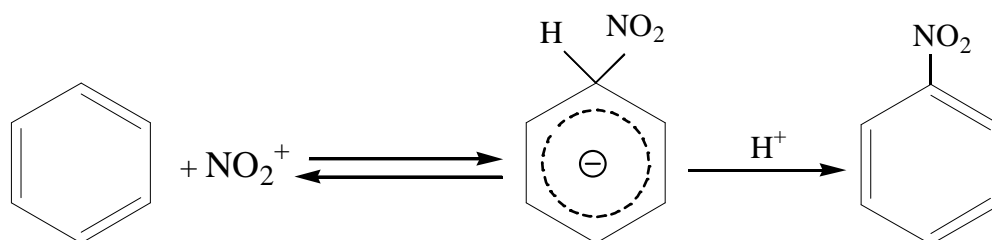
**إنتاج المركبات الأروماتية الوسطية :** تمتاز المركبات الأروماتية بقابليتها للتفاعل تفاعلاً استبدالياً أو تعويضاً مع الكثير من المجاميع الكيميائية المختلفة مما يؤدي إلى إنتاج مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المركبات الأصلية وذات تطبيقات مهمة ومفيدة من التفاعلات المهمة التي تدخلها المركبات الأروماتية هي 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 ( $\text{NO}_2^+$ ) 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 ( $\text{NO}_2^+$ ) لاتمام التفاعل يرتبط ايون ( $\text{NO}_2^+$ ) بالمركب الاروماتي وفق ميكانيكية تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي كما يلي :



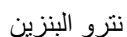
تمتاز معظم مركبات النترو بتحللها الانفجاري لذا يجب اتخاذ الاجراءات اللازمة للسيطرة على هذه التفاعلات . حيث تجري معظم تفاعلات النترة في اخف الظروف الممكنة من الحرارة وتركيز مزيج النترة .

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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  %60-53 ،  $\text{HNO}_3$  %32-29 ،  $\text{H}_2\text{O}$  %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 .





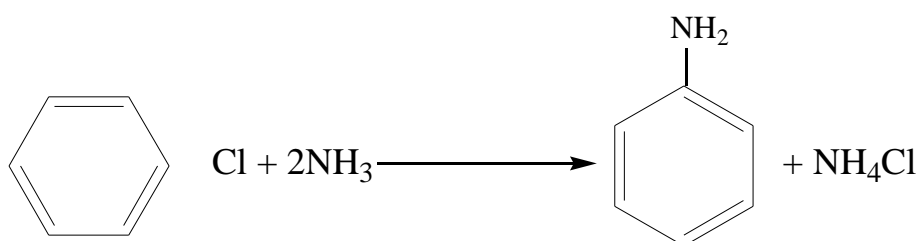
الانيلين

 $\text{NH}_2$ 
Nc1ccccc1Nc1cc([N+](=O)[O-])cc(N)c1

### Tri-Nitro Toluene (TNT)

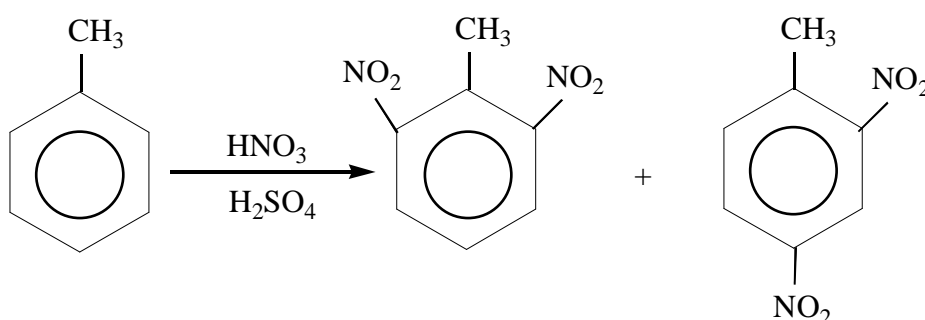
تجري عملية النتيرة في ظروف مخففة لوجود مجموعة المثلل الدافعة  
للالكترونات المنشطة للحلقة الاروماتية وتستخدم تراكيز مزيج الحوامض  
{  $\text{H}_2\text{SO}_4$  58% ،  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  19% ، ماء 23% } وعند درجة حرارة 55 م°  
وتنقى النواتج بالتقطير .

د - نتيرة الكلوروبنزين : تحتاج هذه العملية لظروف اشد من عمليات نتيرة  
التولين والبنزين بسبب وجود مجموعة  $\text{Cl}^-$  السابة 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 .

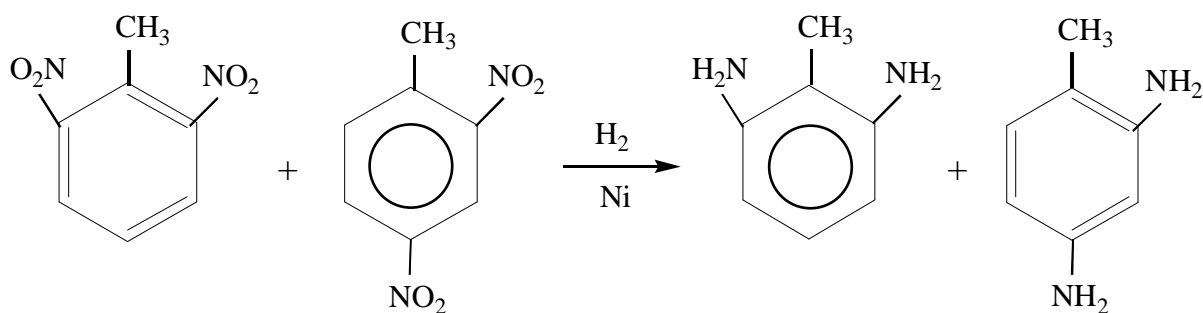


هـ - ثنائي ايزوسيانات التولين : يتم الحصول على ثنائي ايزوسيانات  
التولين صناعياً عن طريق نتيرة التولين وخلال ثلاث مراحل هي :

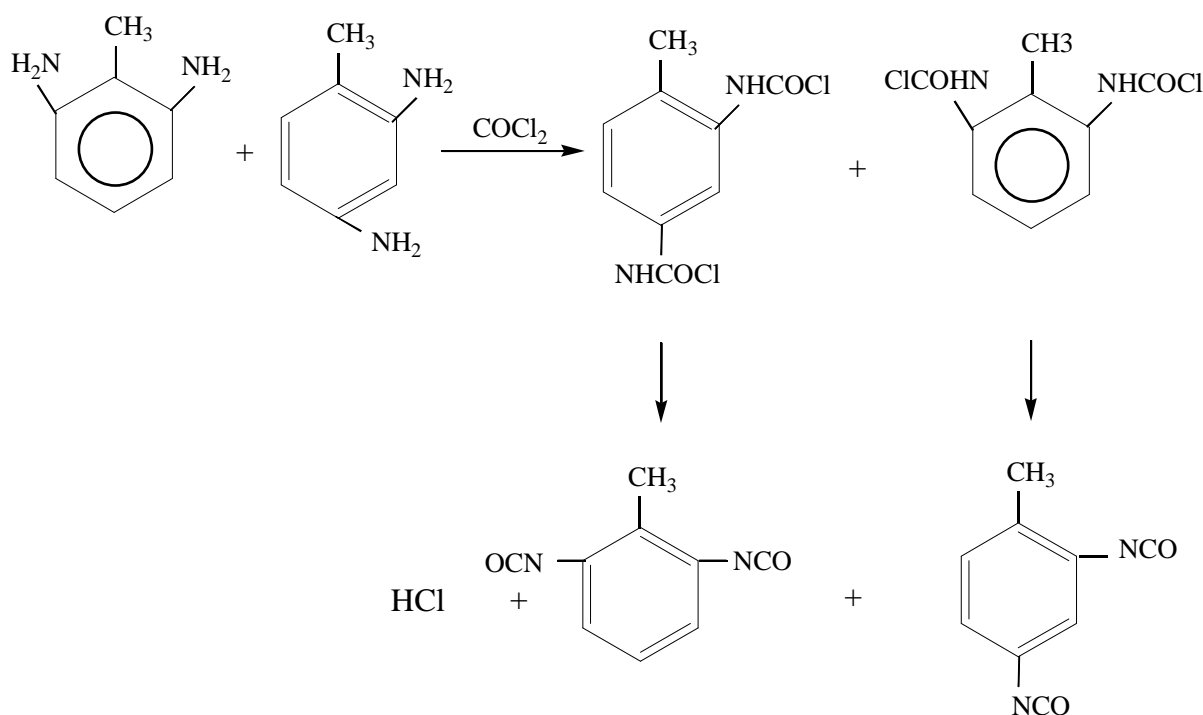
1. المرحلة الاولى : هي انتاج ثنائي نايتروتولين كما في المعادلة :



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 .

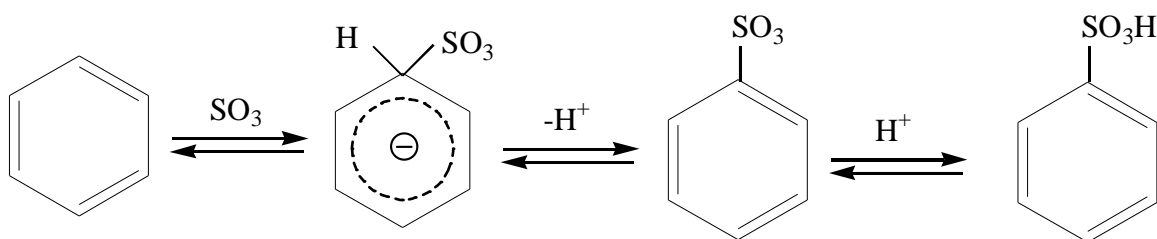


ثانياً : تفاعلات السلفنة : تعتبر تفاعلات السلفنة من التفاعلات المهمة صناعياً وذلك بسبب استخدام المركبات الاروماتية المسulfone كمواد وسطية لانتاج الكثير من المشتقات الصناعية المختلفة وكذلك الصفات التكنولوجية الجيدة التي تكتسبها نواتج التفاعل والتي تتمثل بزيادة قطبية الجزيئة الامر الذي يؤدي الى زيادة

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 :

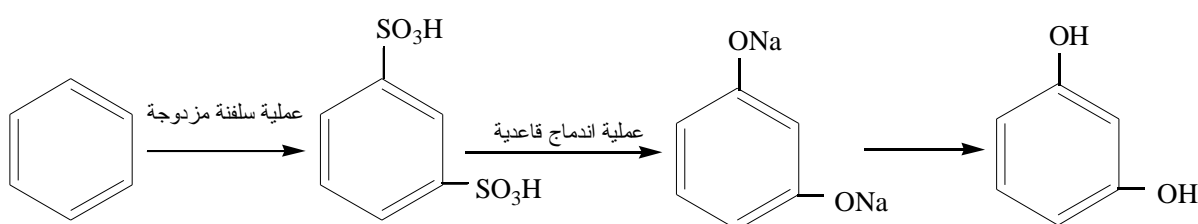
أ- سلفنة البنزين : يمكن سلفنة البنزين في درجات حرارة بين (70-110 م°) وباستخدام حامض  $H_2SO_4$  المركز ويجب في هذه الحالة ازالة الماء عن طريق التقطير المستمر وكذلك يمكن اجرائها باستخدام الاوليوم عند درجة حرارة (80 م°) والمعادلات الآتية تلخص عملية السلفنة :



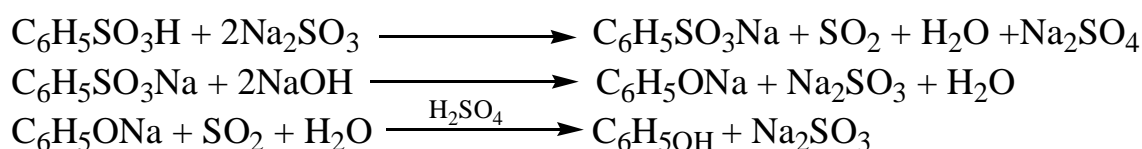
ولا تفضل عملية السلفنة باستخدام غاز  $SO_3$  النها تعطي نواتج عرضية كثيرة وليست لها اهمية صناعية كبيرة .

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

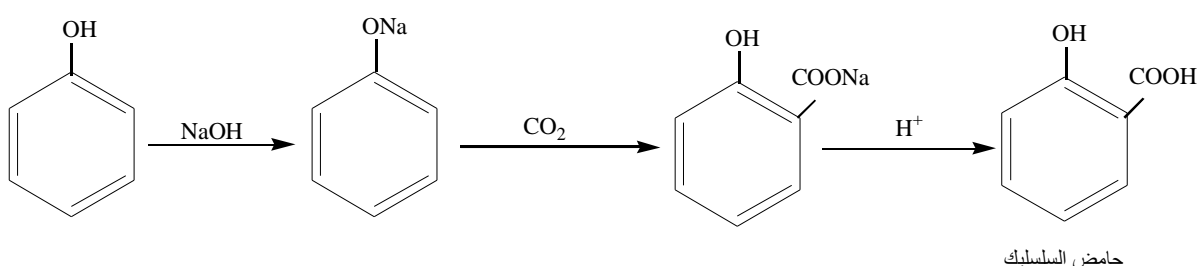
على الحلقة والمعادلات الآتية توضح عملية الحصول على (ميتاهيدروكسي فينول) والمعروف تجارياً باسم الريزوسينول .



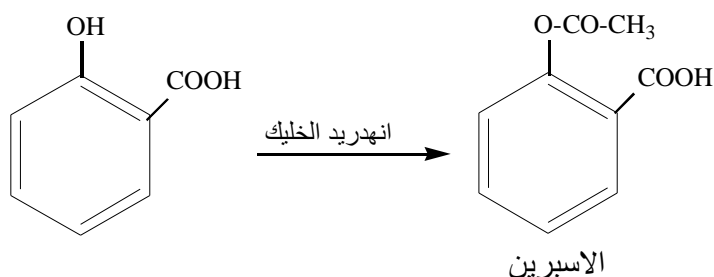
يستخدم حامض بنزين سلفونيك في صناعة الفينول والمعادلات الآتية توضح سير التفاعل:



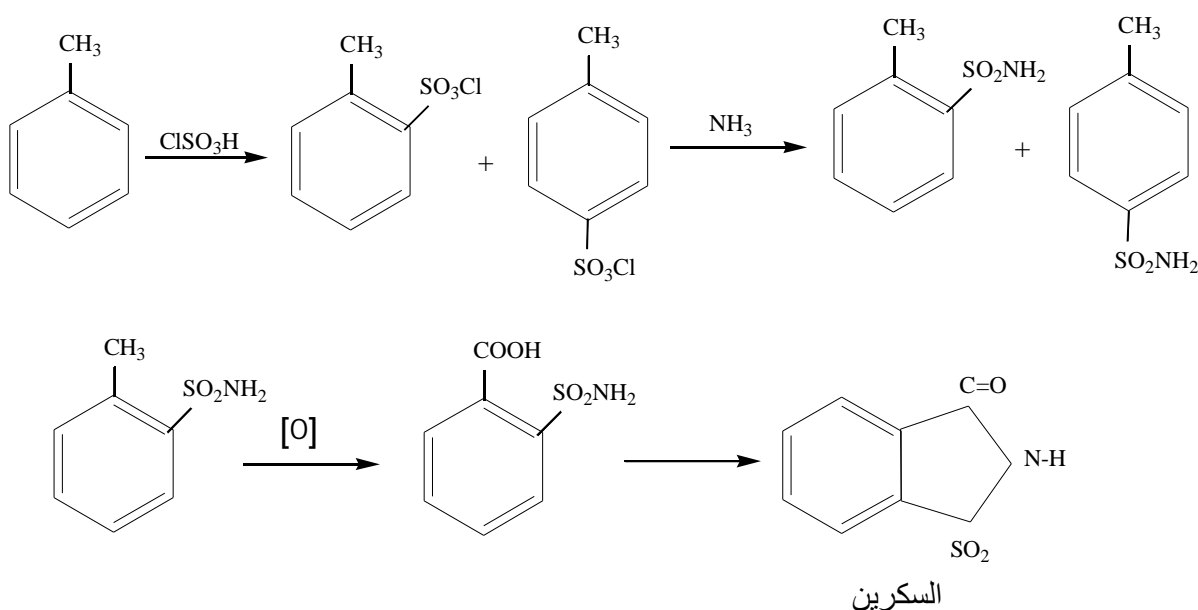
للفينول استخدامات كثيرة أهمها صناعة رزن الفينول فورمل ديهيد والكابرولاكتام وحامض الاديبيك وحامض السلسليك



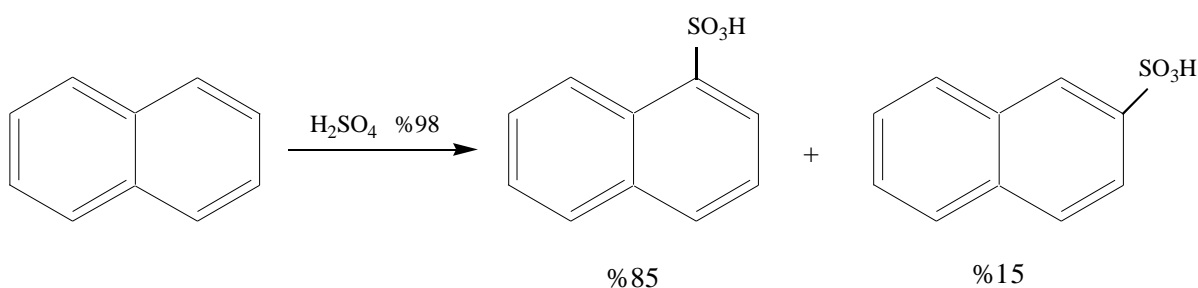
يستخدم هذا الحامض كما هو معروف في انتاج الاسبرين كما في المعادلة الآتية



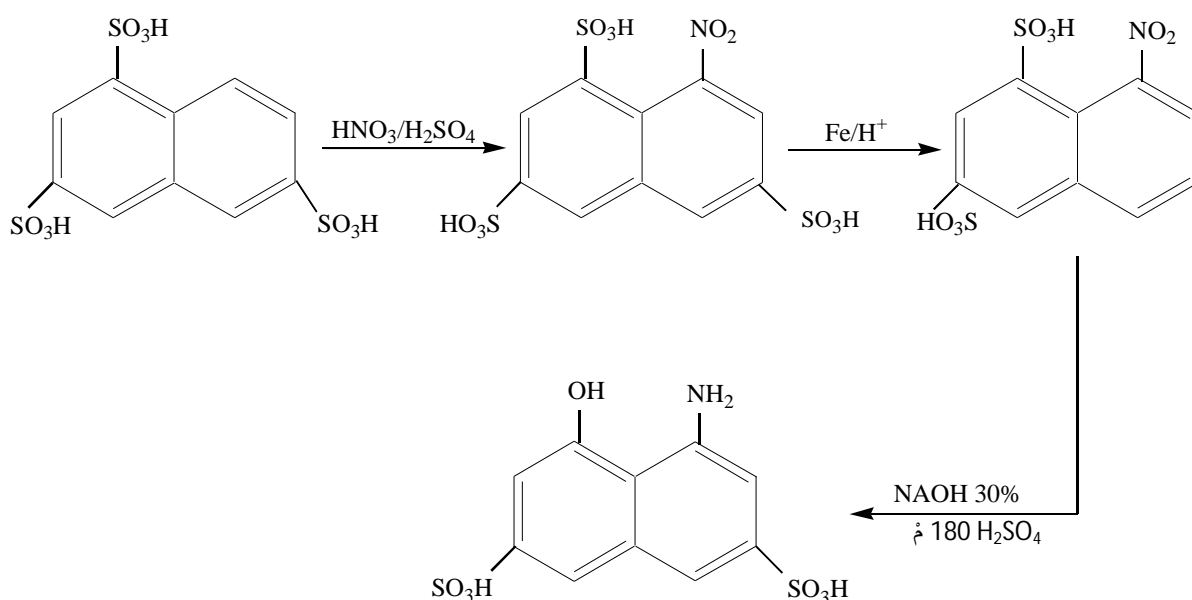
**ب- سلفنة التولوين :** يتم الحصول على حامض السلفونيك تولوين من خلال تفاعل التولوين مع زيادة من حامض الكلوروسلفونيك وعند درجة حرارة (-500 م°) ويستخدم هذا الحامض لانتاج مادة السكرين وذلك بتصنيع مادة كلوروسلفونات للتولوين السكرين وكما موضح في المعادلات :



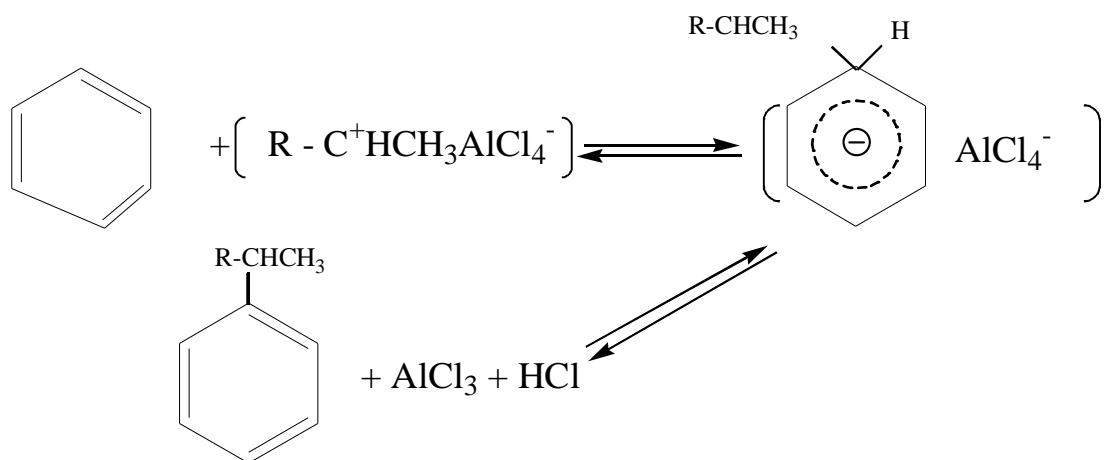
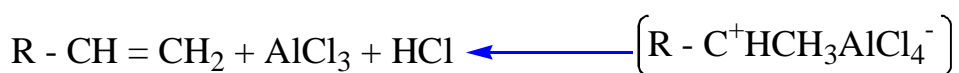
**ج- سلفنة النفثالين :** تمتاز حوامض سلفونيك النفثالين بأهمية صناعية كبيرة في مجال صناعة مركبات وسطية لأغراض الصبغات النسيجية . تلعب درجة حرارة التفاعل أهمية كبيرة في صيغة المركب الناتج من خلال عملية السلفنة والتي تجري للنفثالين فعند درجة حرارة 60 م° يكون التعويض في الموقع (1) أو ألفا وعند زيادة درجة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



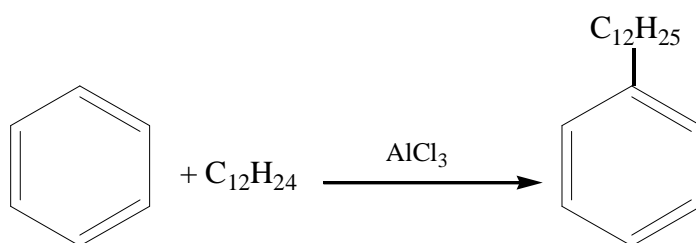
كذلك يمكن الحصول على مشتقات النفثالين حاوية على اكثر من مجموعتي سلفونيك ويستعمل لانتاج مركبات صبغية مهمة مثل استخدام المركب الآتي ويسمى حامض H عند استخدامه كاحادي ملح الصوديوم في الصبغات النسيجية .



**ثالثاً : تفاعلات الالكلة** : يمكن اجراء عملية الالكلة باستخدام اكثر من نوع من انواع المواد المؤلكلة 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 :



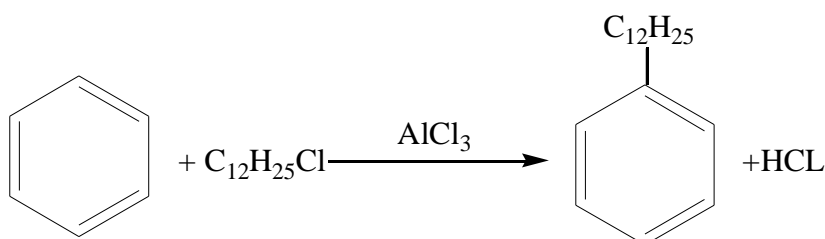
يستخدم هذا النوع من التفاعلات في انتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الستايرين والاثيل والكيومين وكذلك الكيالات البنزين المستخدمة في صناعة المنظفات حيث يتم انتاجها من تفاعل جزيئة الكين ذات 12 ذرة كاربون مع البنزين .



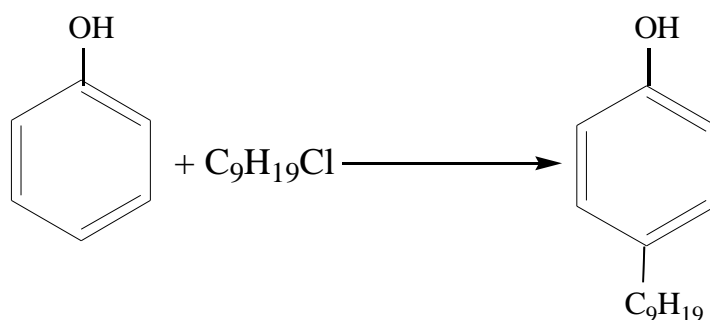
ان المنظفات الحاوية على مجاميع الكيلية متفرعة تكون ذات قابلية واطئة للتحلل الحيوي لذلك تم الاستعاضة عنها بمركبات ذات سلسلة مستقيمة التي تمتاز بسهولة تحللها الحيوي . وهناك مصدرين للحصول على الكيالات بنزين مستقيمة السلسلة هما : 1. من عملية تكسير الشمع



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))

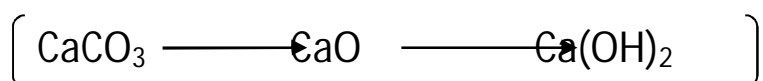
يتم انتاج الزجاج بصورة عامة من خلط الرمل ، الحجر الجيري و كاربونات الصوديوم حيث يتم صهرها في افرن خاصة ذات حرارة عالية (1500 م) فتتحول هذه الخامات الى عجينة يمكن تشكيلها حسب الربة . يتم تبريد المنصهر فترتفع لزوجته بشكل كبير ويتصلب ، لذلك فان الزجاج عبارة عن سائل متصلب غير متبلور . من ناحية اخرى فان تبريد 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 :

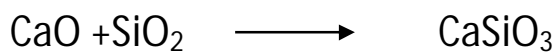
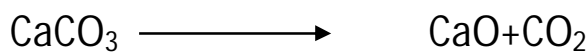
ت	المركب	%
1	السليكا	74 – 70
2	اوكسيد الكالسيوم	13 – 10

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

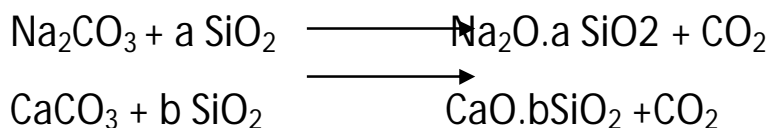
تحتوي السليكا عادةً على نسب من أوأكسيد الحديد تعطي الزجاج لوناً ، لذلك يجب ان تكون نسبتها واطئة في هذه الصناعة ، مثال ذلك :

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.

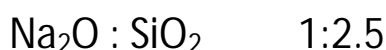
### التفاعلات الكيميائية



بما ان النسب الجزيئية 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 :



CaO : SiO<sub>2</sub> 1:5

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> الذي يضاف على شكل بوركس Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>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  $\text{Cu}$  ,  $\text{Co}$  ,  $\text{Mn}$  ,  $\text{Cr}$  ,  $\text{V}$  ,  $\text{Ti}$  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