

## المحاضرة الأولى

يقصد بمصطلح النفط الخام ( البترول ) زيت الصخور (Rock oil) وتتألف كلمة البترول من مقطعين من أصل لاتيني الأولى *petra* تعني الصخور والثانية *Oleum* تعني الزيت وهو مزيج من مواد هيدروكربونية أو من مشتقات هذه المواد الغازية والسائلة والصلبة والتي تتكون بصورة طبيعية .

يعرف النفط من حيث المظهر الخارجي على أنه سائل زيتي القوام يتراوح لونه بين الاصفر والبني وفي بعض الاحيان يكون أسود مخضرا" وأن النفط أخف من الماء وتختلف كثافته باختلاف أنواعه . للنفط رائحة مقبولة إذا كان خاليا" من الكبريت أو النتروجين ، ويعد النفط الخام مزيجا" من المركبات العضوية التي تحتوي على الكبريت والنتروجين والاكسجين وعلى نسب مختلفة من الاملاح اللاعضوية وعلى قليل من المعادن .

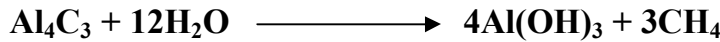
وفي منتصف القرن التاسع عشر أصبح للبترول مكانته الراسخة في الحضارة الانسانية ، وصار مصدرا" مهما" من مصادر الحرارة والضوء . وكان نجاح ( Edwin Drake أدوين دريك ) في حفر بئر البترول الأول في شمال غربي بنسلفانيا بالولايات المتحدة الامريكية في عام 1858 م ، أيدانا" بمولد صناعة البترول العالمية ، حيث ان الصناعة والالات والماكينات تعتمد اليوم على البترول في كل احتياجاتها من زيوت التزييت والتشحيم ، وأصبح استخدام الآلات التي تدار بالبترول يتيح إنتاج اضعاف ما كان يمكن أنتاجه في وقت مماثل قبل استخدام هذه الالات وبالتالي يتيح مضاعفة الدخل القومي عشرات المرات.

## منشأ البترول

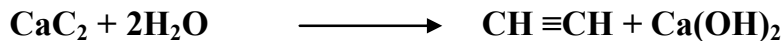
هناك عدة نظريات تفسر نشوء البترول وتكونه عبر العصور داخل الأرض وبكميات هائلة ، نحن نعلم أن البترول يوجد في قيعان البحار القديمة ، ويستقر الكثير منه الآن بعيدا" تحت سطح الأرض في المناطق اليابسة ، أو تحت قيعان البحار والمحيطات ومن بين هذه النظريات :-

### 1. النظرية المعدنية

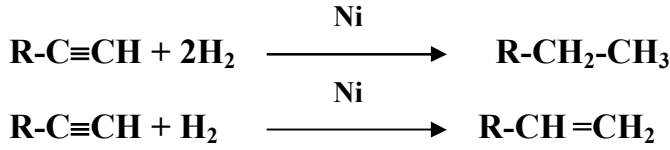
تشير فرضية العالم مندليف (1876 م) الى أن المركبات الهيدروكربونية التي يتكون منها الخليط النفطي ، تتكون في باطن الارض بفعل بخار الماء الساخن على كاربيدات المعادن ، يساعد في ذلك حرارة باطن الارض وعوامل مساعدة أخرى ، وقد أيد بعض العلماء هذه النظرية نتيجة إمكانية تحضير غاز الميثان من تفاعل كاربيد الألمنيوم والماء .



كذلك إمكانية تحضير غاز الاستيلين (من غازات البترول) من تفاعل كاربيد الكالسيوم والماء



وأثبتت التجارب إمكانية تحضير المركبات الهيدروكربونية من هدرجة الاستيلينات بوجود عامل مساعد كالتنكل أو الحديد وغيرها:



ومع ذلك فهناك فريق من العلماء لا يؤيد هذه النظرية وذلك لان الفحص الجيولوجي للمناطق البترولية لم يثبت وجود اثار باقي لكاربيدات الفلزات .

## 2. النظرية العضوية

يفترض العالم هوفر Hover أن النفط تكون من أصل حيواني ونباتي ، أن أهم النباتات التي يعزى إليها أصل البترول ، هي الأشنات المزهرة ، التي أنطمرت بفعل التغيرات الجيولوجية وتحللت بفعل الانزيمات.

وتشير هذه النظرية أيضا" ، الى أن الاصل الحيواني للنفط ، حيث أن الحيوانات البحرية الصغيرة التي لا حصر لها والتي أندثرت بفعل التغيرات الجيولوجية تحت سطح الارض . فضلا عن النشاط الاشعاعي والتمثيل الكيميائي والبكتيري كذلك ، تحولت المادة العضوية الى مكونات الهيدروجين والكاربون التي تتحول في النهاية الى البترول.

أن وجود بعض الهياكل العظمية والمخلفات الحيوانية المعدنية ووجود النفط بالقرب من شواطئ البحار أو تحتها أو في المناطق التي كانت مغمورة بالمياه يدل على صحة هذه النظرية مما يجعلها اكثر النظريات قبولا" .

## معالجة النفط الخام الأولية

يصاحب البترول أثناء خروجه من البئر غازات ومياه وشوائب ميكانيكية ( رمال وطين )ولذا يجب فصل هذه المخلفات جزئيا" عند الحقل وكليا" بعد ذلك فـي المصفى ( التكرير ).

ويتم فصل الغازات المصاحبة في حقول البترول في أجهزة خاصة تسمى ( المصائد) . حيث تدفع الى وحدة الكازولين بغية فصل المكثفات الخفيفة التي تكون مصاحبة للغازات ، والتي يتم فصلها بتكثيفها وتسمى ( الكازولين الطبيعي ) . ثم يدفع الخام بعد ذلك الى مستودعات الترسيب . بعد ذلك يتم نزع الاملاح من البترول عن طريق غسل الاملاح بالماء الصافي ، بعد ذلك يتم نزع الماء من البترول .

يعالج البترول الحاوي على نسبة كبيرة من الاملاح بوساطة اضافة 10-15% ماء ويتم تكرار العملية مرتين أو ثلاث مرات . ويفصل الماء لاحقا من البترول بسهولة في بعض الاحيان أو على شكل مستحلبات ثابتة مع البترول .

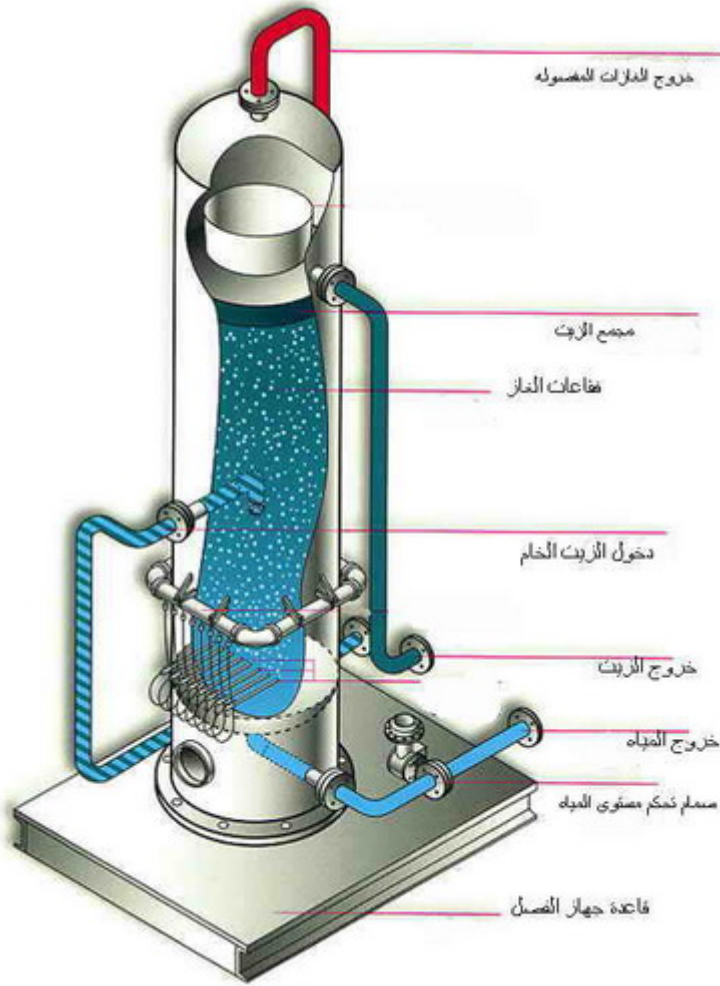
## إعداد البترول للتكرير

### 1) طرد الغازات وتثبيت البترول في الحقول

ولا يكفي فصل الغاز فقط من البترول، إذ يتبقى بعد الفصل كثير من القطفات الخفيفة التي قد

تتبخر أثناء التخزين في المستودعات وصب البترول في الصهاريج... إلخ. ولذلك فمن المستحسن تثبيت البترول في الحقول، وخاصة إذا كان البترول المستخرج يحتوي على كثير من القطفات الخفيفة، ويراد نقله لمسافات بعيدة .

ويتلخص تثبيت البترول في فصل القطفات الخفيفة والغازات الذائبة عن الخام. وتوجه لهذا الغرض أبخرة القطفات الخفيفة والغاز بعد مرورها خلال مكثف إلى فاصل الغاز gas separator. حيث يفصل الغاز ويدفع بواسطة مضخة إلى شبكة الغاز أو إلى مصانع معالجة الغاز. ويوجه البترول المثبت إلى المصانع للتكرير أحياناً" يستعمل فاصل الغازات كفاصل مياه أولى ويسمى في هذه الحالة بـ Phase Separator أنظر الشكل :-



## (2) نزع الماء والأملاح من البترول

أن الماء والشوائب الميكانيكية (الأملاح والرمل والطين) تصاحب البترول أثناء أستخراجة وبعد فصل الماء من البترول مباشرة أو تكوينة مستحلب ثابت مع البترول في أغلب الاحيان. ويجب أن يخضع البترول الذي يحصل عليه على صورة مستحلب، لمعالجة خاصة معقدة نسبياً لفصله عن الماء والشوائب الميكانيكية، حيث إن تكرير البترول ذو الشوائب يعقد تشغيل الوحدات الصناعية إلى حد كبير. فإذا سخن مثلاً بترول يحتوي على شوائب ميكانيكية في مبادل حراري،

فإن هذه الشوائب تترسب على سطح التسخين ، مما يؤدي إلى خفض كفاءة المبادل الحراري، وأثناء مرور البترول في الأنابيب بسرعات كبيرة يكون للجسيمات الصلبة تأثير على جدران الانابيب ، أي أنها تحك في الأجهزة فتبليها قبل الأوان. ويؤدي بقاء الشوائب الميكانيكية في المتبقيات البترولية بعد التقطير، إلى خفض جودة هذه المتبقيات وزيادة نسبة الرماد فيها (وقود الغلايات والكوك)، وإلى عدم إمكانية الحصول على منتجات مطابقة للمواصفات. ويتبخر بشدة الماء الداخل مع البترول في أجهزة التسخين، فيزداد حجمه زيادة بالغة، مما يؤدي إلى رفع الضغط في الأجهزة والإخلال بالمعدلات التشغيلية التقنية للوحدة. ويحتوي الماء الموجود في البترول على كمية كبيرة من الأملاح. وتتوفر هذه الأملاح بصورة أساسية على هيئة كلوريدات  $NaCl, MgCl_2, CaCl_2$ ، ويتكون حامض الهيدروكلوريك من تحلل كلوريد الكالسيوم وكذلك كلوريد المغنيسيوم أثناء عملية التقطير، وبالتالي يؤثر هذا الحامض على الأجهزة بشدة. ويتضح مما سبق أن البترول بعد الحصول عليه من الآبار، يجب أن يخضع لمعالجة ثانوية لتوفير درجة نقاوته المطلوبة.

### (3) المستحلبات البترولية

هناك نوعان من المستحلبات البترولية. مستحلبات هيدروفوبية **Hydrophobic** ( الماء في البترول - نافرة للماء - الجزء الهيدروكاربوني) ومستحلبات هيدروفيلية **Hydrophilic** ( البترول في الماء - جاذبة للماء - الجزء الكاربوكسيلي). ومستحلبات النوع الأول أكثر انتشاراً من النوع الثاني. وفي مستحلبات النوع الأول يوجد الماء في البترول على صورة كمية لا حصر لها من القطرات المتناهية في الصغر. أما في مستحلبات النوع الثاني فيكون البترول على صورة قطرات مفردة معلقة في الماء. وتتلخص عملية تكوين المستحلبات كالآتي : على الحد الفاصل بين سائلين لا يختلط بعضهما ببعض، ويكون أحدهما مشتمت في الآخر على صورة جسيمات صغيرة جداً ، تتراكم مادة ثالثة ضرورية لتكوين المستحلب وتسمى بالعامل المستحلب أو مثبت المستحلب. ويذوب العامل المستحلب في أحد السائلين مكوناً ما يشبه الغشاء. ويحجب هذا الغشاء قطرات المادة المشتملة ويمنع اندماجها. وهذه العوامل المستحلبة في البترول هي الراتنجيات والأسفلتات وصابون الأحماض النفطية والأملاح. وأضافة الى المواد المذكورة ، تؤثر الشوائب الصلبة المختلفة المشتملة في أحد الأطوار على ثبات المستحلب . والعوامل المستحلبة إما هيدروفيلية أو هيدروفوبية. وتعدّ المواد الراتنجية والأسفلتية والأحماض النفطية الموجودة في البترول مركبات طبيعية وعوامل مستحلبة هيدروفوبية. أما الصوابين السوديومية والبوتاسيومية التي تتكوّن أساساً من تفاعل الأحماض النفطية الموجودة في البترول مع أملاح المعادن الذائبة في ماء الحفر، فهي عوامل مستحلبة هيدروفيلية. وتتمتع نفثينات  $Ca, Al, Fe$   $Mg$  بخواص هيدروفوبية. والمعلقات الصلبة عديمة النشاط السطحي، إلا أن تراكمها على السطح البيني **interface** . بين البترول والماء يجعل الغشاء أكثر متانة والمستحلب أكثر ثباتاً. ويعتمد تكون المستحلبات من النوعين المذكورين أعلاه على وجود هذا النوع أو ذلك من العوامل المستحلبة والمثبتة . ويكون المستحلب المتكون من خلط الماء والبترول من نوع (بترول في الماء) إذا كان المثبت يذوب في الماء. أما إذا كان المثبت يذوب في الوسط الهيدروكاربوني فيتكون المستحلب من نوع (ماء في البترول).

### (4) الطرق الصناعية لأزالة استحلاب البترول

هناك نوعان من المستحلبات البترولية( الماء في البترول) و(البترول في الماء) . يتضح مما تقدم أن سبب ثبات المستحلب البترولي يكمن في وجود غشاء متين واق على سطح القطرات

ويتخلص هدم المستحلبات في تحطيم الأغشية التي تمنع اندماج القطرات، والسبب الآخر لثبات المستحلبات هو تراكم شحنات الكهرباء الإستاتيكية على سطح قطرات الماء والعوالق الصلبة. فتحت تأثير شحنات الكهرباء الإستاتيكية يحدث تنافر متبادل يمنع اندماج قطرات الماء. تتلخص عملية إزالة الاستحلاب في تحطيم المستحلب. وفي أغلب الأحوال، يمكن تقسيم هذه العملية إلى مرحلتين:

(أ) تحطيم الأغشية الواقية واندماج قطرات الماء المعلقة الى الحجم الذي يسمح بترسيبها فيما بعد .

(ب) ترسب القطرات الموحدة وفصل الماء عن البترول .

ويزال استحلاب البترول في الظروف الصناعية تحت تأثير المواد المانعة للاستحلاب ودرجات الحرارة والمجال الكهربائي، كما يمكن استخدام التأثير المشترك لهذه العوامل. وهناك أيضاً طرق أخرى لتحطيم المستحلبات، مثل الطرد المركزي (الترشيح) واستخدام الإلكتروليتات. ولا تستخدم هذه الطرق على نطاق واسع، نظراً لقلّة فعاليتها أو لصعوبة تحقيقها.

### طرق إزالة الاستحلاب

1. الطرق الميكانيكية
2. الطرق الحرارية
3. الطرق الكيميائية
4. الطرق الكيميائية الحرارية
5. الطرق الكهربائية

### إزالة الأملاح

تؤدي عملية إزالة استحلاب البترول في الحقول إلى تخلصه من الكتلة الأساسية من الماء والشوائب الميكانيكية، إلا أن البترول الذي أزيل استحلابه يحتوي على الأملاح في حالة معلقة. وهذه الأملاح هي أساساً كلوريدات الصوديوم والكالسيوم والمغنسيوم وغيرها. وقد أثبتت التجربة العملية أنه لكي يمكن تكرير البترول يجب ألا تزيد نسبة الأملاح فيه عن 50 مليغرام/ لتر، بل وأقل من ذلك، في حالة تكرير البترول مع الحصول على منتجات متبقية (الكوك البترولي مثلاً). وتجري عملية نزع الأملاح للحصول على النسبة المذكورة. وتشبه 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، بصورة أساسية، عن طريق غسل الأملاح بالماء العذب، ثم نزع الماء بعد ذلك من البترول. ويعالج البترول المحتوي على نسبة كبيرة من الأملاح بواسطة 10 – 15% من الماء مرتين أو ثلاث مرات.

وتجري عملية نزع الأملاح من البترول في وحدات نزع الأملاح بالكهرباء، أو في وحدات مركبة من وحدة كيميائية حرارية ووحدة نازعة للأملاح بالكهرباء. يتجه تياران من البترول الخام المحتوى على 2500 - 3000 مليغرام/ لتر من الأملاح وحتى 5% من الماء إلى المبادلات الحرارية، حيث يسخن الخام على حساب حرارة البترول المنزوعة منه الأملاح، ثم يدخل بعد ذلك مسخنات حيث يتم التسخين بواسطة البخار المنصرف. ويتجه البترول الخارج من المسخن إلى مروق نزع الأملاح بالطريقة الكيميائية الحرارية. وتضاف مادة مانعة للاستحلاب إلى

البتروال الساخن قبل دخوله إلى المروق، ويمر كل تيار بصمام خلط لتوفير التلامس التام بين المادة المانعة للاستحلاب وبين البتروال. ويدخل تيارا البتروال الخارجا من مروي نزع الأملاح بالطريقة الكيمائية الحرارية في المجمع الأول لنزع الأملاح بالكهرباء، ويدفع إلى كل من التيارين ماء قلوي مسخن إلى درجة  $70-80^{\circ}\text{C}$  لغسل الأملاح. يتحد البتروال الخارج من المجمع في تيار واحد، ليتجه إلى المرحلة الأولى لأجهزة نزع الماء بالكهرباء، ثم إلى المرحلة الثانية. ويدفع ماء قلوي في البتروال المنزوعة منه الأملاح جزئيا" قبل الدخول في المرحلة الثانية لأجهزة نزع الماء بالكهرباء. ويتجه البتروال - بعد المرحلة الثانية لنزع الأملاح بالكهرباء - إلى وعاء تجميع.

وقد انتشر في العالم في السنوات الأخيرة استخدام الأوعية الأفقية لنزع الماء بالكهرباء التي تعمل عند درجة  $135-150^{\circ}\text{C}$  وتحت ضغط يبلغ  $20 - 24$  كغم/سم<sup>2</sup>. وتتميز هذه الأجهزة بإمكانية المحافظة على ضغوط ودرجات حرارة عالية، وكذلك بصغر ارتفاع الفصل، مما يوفر فصلاً أحسن للماء عن البتروال.

### نقل وخرن النفط الخام ومشتقاته

ان نقل النفط من مواقع الانتاج الى المصافي يحدث عن طريق البحر أو عن طريق البر والعامل الرئيسي هي سلامة واحترام البيئة . ففي عرض البحر، ينبغي بذل كل جهد ممكن لمنع التسربات النفطية وبالتالي حدوث التلوث . ويجب التخلص من نفايات صهاريج النقل على الأرض باستمرار . ولا بد من رصد حالة خطوط الأنابيب والمعدات المستخدمة. حيث أن نقل الكميات الكبيره من النفط كذلك المنتجات القادمة من مصافي التكرير والمنتجات النهائية لاتستدعي استخدامها على الفور ، بل تخزن في اماكن مخصصة لحفظها ومجهزة بالاجهزة التقنية من كاميرات المراقبة ومانعات الصواعق وأدوات أطفاء الحرائق .

أما طرق وموقوفات نقل وخرن الغاز هي نفسها في النفط ، حيث أن الدول المنتجة والدول المستهلكة للغاز تكون بعيدة عن بعضها البعض ، ويجب أن يتحرك الغاز السائل من دوله الى أخرى . ولكن في التفاصيل تكون الامور مختلفة تماما" عن النفط . حيث أن الغاز السائل يتأثر بدرجات الحرارة والضغط . أسلوب النقل الاكثر شيوعا" هو خطوط الانابيب الممتدة على الارض أو تحت البحار . ولكن في بعض الحالات يكون بناء خطوط الانابيب مستحيلا" تقنيا" ، ولحل هذه المشكلة، يتم تسيل الغاز وبالتالي نقله على متن سفن .

### التركيب الكيمائي للبتروال

إن هيدروكربونات السلاسل البارافينية والنفتينية والاروماتية هي المركبات الأساسية الداخلة في تركيب البتروال  $80-90\%$  ، كما توجد في البتروال علاوة على ذلك كميات ضئيلة نسبيا" من المركبات الأوكسجينية والكبريتية والنتروجينية ، وتتحد خواص البتروال الفيزيائية والكيمائية بنسبة المركبات الداخلة في تركيبه. وتقسم مكونات النفط الخام الى قسمين رئيسيين هي مكونات هيدروكربونية ومكونات غير هيدروكربونية وكما يلي:-

أ. المركبات الهيدروكربونية :

#### (1) الهيدروكربونات البارافينية ( الالكانات)

الهيدروكربونات البارافينية الداخلة في تركيب البتروال عباره عن غازات أو سوائل أو مواد صلبة عند درجة الحرارة العالية وقد تكون على شكل سلاسل خطيه أو متفرعة وتحتوي سلسله المركبات الغازية من 1

الى 4 ذرات كربون (C1-C4) وتدخل هذه المركبات في تركيب الغازات الطبيعية المصاحبة ( الميثان ، الايثان ، البروبان و البيوتان) أما المواد التي تحتوي من 5 الى 15 ذرة كربون (C5-C15) . فهي سوائل تدخل في تركيب الكازولين والكيروسين ووقود الديزل وأبتداءاً من  $C_{16}H_{34}$  هي مواد صلبة. وللهدروكربونات سلسلة ايزومرات مختلفة، يزداد عددها ازدياداً كبيراً كلما زاد عدد المشتقات البترولية ، نتيجة لتقارب درجات غليان ايزومرات . ولذلك نرى ان التركيب الكيميائي للبتترول معقد جداً . وايزومرات الهيدروكربونات المتفرعة تختلف كلية في خواصها الكيميائية والفيزيائية عن الهيدروكربونات المقابلة ذات السلسلة المستقيمة . وهذا الاختلاف ممكن أن يشاهد حتى بزيادة ذرة الكربون واحده في الجزئ . فنرى ان للهبثان الاعتيادي  $n-C_7H_{16}$  رقم أوكتان = صفر بينما للأيزواكتان  $isoC_8H_{18}$  رقم أوكتان = 100 . وتعتمد النسبة بين البارافينات الاعتيادية والمتفرعة على طبيعة الخام ذاته، فالبتترول ذو الكثافة الأقل يكون غنياً بالبارافينات الاعتيادية والبارافينات الاعتيادية تؤدي الى خفض الرقم الأوكتاني ، بينما البارافينات المتفرعة تؤدي الى رفع الرقم الأوكتاني لوقود الكازولين .

### (2) الهيدروكربونات النفثينية ( الالكانات الحلقية)

الصيغة الجزيئية العامة لها  $C_nH_{2n}$  وهي مشبعة السلاسل. وهي كثر الهيدروكربونات الداخلة في تركيب البترول انتشاراً . وتوجد في مشتقات البترول المنخفضة الغيان نفثينات خماسية وسداسية الحلقة ( البنثان الحلقي والهكسان الحلقي) وتتميز نفثينات المشتقات البترولية العالية بتركيب متعدد الحلقات ، أي أنها تحتوي على حلقة واحده أو عدة حلقات ذات سلاسل بارافينية جانبية طويلة.

### (3) الهيدروكربونات الأروماتية

تدخل الهيدروكربونات الأروماتية من سلسلة البترول والتولوين والنفثالين وغيرها ، في تركيب جميع مشتقات البترول. وقد تم فصل البنزين والتولوين من الكازولين ، ويحتوي الكيروسين على هيدروكربونات اروماتية احادية الحلقة. وقد ثبت وجود مشتقات ثنائي الفينيل والنفثالين وغيرها. وكذلك مشتقات البترول ذات السلاسل الاليفاتية الجانبية الطويلة والقصيرة في المشتقات التي تغلي عند درجات حراره أعلى والمشتقات العالية الغليان تحتوي على نسبة من الهيدروكربونات الاروماتية أكبر مما تحتويه المشتقات منخفضة الغليان. وعلى هذا فإن الكازولين الذي يحتوي على كمية كبيره من الهيدروكربونات النفثينية ، كمية صغيره من الهيدروكربونات الاروماتية، وبالعكس فالمشتقات الغنية بالهيدروكربونات البارافينية تحتوي على كمية كبيره من الهيدروكربونات الاروماتية ، وقد اكتشف وجود هيدروكربونات تحتوي على حلقات أروماتية ونفثينية في الوقت نفسه ، وذلك في المشتقات البترولية الزيتية العالية الغليان.

- ب. المركبات غير الهيدروكربونية :
- (1) المركبات الكبريتية :  
تتوفر المركبات الكبريتية في جميع انواع البترول إما بشكل حر أو مركبات كبريتية ويمكن ان تصل الى 7% . ويعد الخام المحتوي على أقل من 0.5% كبريت ، خاما " منخفض الكبريت، وأعلى من ذلك خاما " عالي الكبريت ويدخل الكبريت في تركيب مركبات مختلفة ، منها غاز كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  والمركبتانات RSH والكبريتيدات R-S-R وثنائي الكبريتيدات R-S-S-R والكبريتيدات الحلقية ويتوزع الكبريت في المشتقات البترولية ، بحيث تزداد نسبة وجوده مع ارتفاع درجة الغليان.
- (2) المركبات النتروجينية :  
توجد المركبات النتروجينية في البترول بكميات صغيرة من 0.03- 0.3 % وتزداد نسبة النتروجين في البترول بزيادة الوزن النوعي ، ونسبة المواد الراتنجية ، ويوجد النتروجين في الغالب على صورة مركبات ذات طابع عضوي ، وتركز المركبات النتروجينية أثناء التقطير بصورة أساسية في المتبقي بعد عملية التقطير الأولي مثل البريدين والأندول.
- (3) المركبات الأوكسجينية :  
لا تزيد نسبة الأوكسجين في البترول عن 1% وتنتمي الى الأحماض النفثينية والفينولات وكذلك المركبات الأسفلتية الراتنجية والأحماض النفثينية من ناحية التركيب الكيميائي . هي مركبات حلقيه تحتوي على مجموعة الكربوكسيل مثل الحوامض العضوية والفينولات والاسترات والكحولات والراتنجات.
- (4) المركبات اللاعضوية :  
إن دراسة رماد البترول تقودنا إلى أن البترول يحتوي . علاوة على الأزوت N والكبريت S ، على عناصر أخرى مثل الفناديوم V والفسفور P والبوتاسيوم K والنيكل Ni واليود I وغيرها ، ومن هذه المركبات الموجودة في البترول هي كلوريد الصوديوم ونسبته تزيد عن 0.7% وهو مرغوب به لأنه عند تحلله يتأين ويعطي حامض الهيدروكلوريك وهو حامض ذو تأثير تآكلي يؤثر على مصافي النفط.
- (5) المواد الأسفلتية والراتنجية :  
تنضم الى طائفة المركبات العديده الحلقات ، ذات الوزن الجزيئي الهائل المتعادلة والمحتوية على الكبريت ، علاوة على الأوكسجين وتتركز في المتبقي بعد التقطير والمواد الراتنجية والأسفلتية تكسب المنتجات البترولية لونا " غامقا " ، ويساعد توفر كميات كبيرة من هذه المواد في الوقود . على تكوين فحم الكوك والقشور في أسطوانات المحرك . وتنقسم المواد الراتنجية والأسفلتية طبقا " للتصنيف المعمول به الى ( راتنجات متعادلة ) تذوب في الكازولين الخفيف و الأسفلت ( نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الأحماض الهيدروكسيلية . لاتذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلورفورم وكبريتيد الكاربون .



تصنيف خام البترول :

لنظام تصنيف البترول أهمية كبيرة ، إذ يسمح اتجاه تكرير البترول ، وقائمة أنواع المنتجات وجودتها ، ويتخذ التركيب الهيدروكربوني أساساً " للتصنيف الكيميائي للبترول . ويصنف البترول الخام بطريقة عامة إلى ثلاثة أصناف :-

1. البترول ذو الأساس البارافيني :

يحتوي على الشموع البارافينية ، وقد يحتوي على كميات ضئيلة من المواد الأسفلتية ، ويحتوي عموماً على الهيدروكربونات البارافينية ، وغالباً ما يعطي كميات من الشمع البارافيني وزيوت التزيت عالية الجودة .

2. البترول ذو الأساس الأسفلتي :

يحتوي على المواد الأسفلتية بكميات كبيرة أما الشمع البارافيني فلا يتوفر أو يتوفر بكمية ضئيلة ، الهيدروكربونات تكون غالباً من النوع النفثيني ( الحلقي) . وتحتاج زيوت التزيت المنتجة من هذا الخام إلى نوع من المعالجة لتكون في كفاءة الزيوت المنتجة من الخامات ذات الأساس البارافين .

3. البترول ذو الأساس المختلط:

يحتوي على كل من الشمع البارافيني وكذلك المواد الاسفلتية بالتساوي ، وبه الهيدروكربونات البارافينية والنفثينية ، وكذلك بعض النسب من الهيدروكربونات الاروماتية .

تقييم النفط الخام :

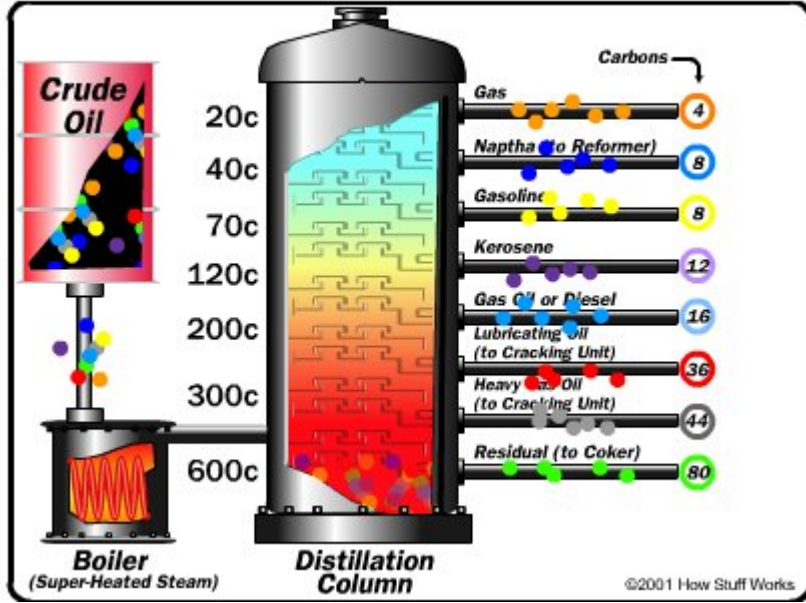
قبل التطرق الى طرق تقييم النفط الخام لابد من معرفة تركيب النفط حيث يتم فصل الكيميائيات المكونة للنفط عن طريق التقطير التجزيئي، وهو عملية فصل تعتمد على الفرق في درجات الغليان النسبية (أو قابلية التطاير النسبية) للمواد المختلفة الناتجة عن تقطير النفط. وتنتج المنتجات المختلفة بترتيب درجة غليانها بما فيها الغازات الخفيفة، مثل الميثان و الإيثان .

ويتكون النفط من الهيدروكربونات، وهذه بدورها تتكون من مركبات عضوية تحتوي على الهيدروجين والكاربون. وبعض الأجزاء غير الكربونية مثل النيتروجين والكبريت والأوكسجين، وبعض الكميات الضئيلة من الفلزات مثل الفاناديوم أو النيكل، ومثل هذه العناصر لا تتعدى 1% من تركيب النفط.

وأخف أربعة ألكانات هي الميثان  $CH_4$  (درجة غليانها  $-161.6^\circ C$ ) والإيثان  $C_2H_6$  (درجة غليانها  $-89^\circ C$ ) والبروبان  $C_3H_8$  (درجة غليانها  $-42.1^\circ C$ ) والبيوتان  $C_4H_{10}$  (درجة غليانها  $-0.5^\circ C$ ) .

منتجات السلاسل الكربونية  $C_{5-9}$  كلها خفيفة وتطاير بسهولة ومنها النفثا التي تستخدم كمذيب للأصباغ وسوائل في التنظيف الجاف ومنتجات تستخدم للتجفيف السريع . أما السلاسل من  $C_{10-14}$  فهي تكون مختلطة بعضها البعض وتكون البنزين (الكازولين) والكيروسين ( يتم صنعه من السلاسل الكربونية  $C_{10-15}$  ) ثم وقود الديزل ( السلاسل الكربونية  $C_{14-20}$  ) . أما زيوت الثقيلة للمحركات والسفن فهي تصنع من السلاسل الكربونية  $C_{20-36}$  وجميع هذه المركبات سائلة في درجة حرارة الغرفة . بينما السلاسل الكربونية التي هي أكبر من  $C_{37-80}$  . فأما يتم تكسيرها أو تحول الى منتجات يستفاد منها ومنها الشمع والقيز والاسفلت .

يدخل البخار من أسفل عمود تكسير طويل ويرتفع إلى أعلاه بحيث يبرد خلال هذه المرحلة، وعندما يصل احد مكونات البخار إلى علو تتساوى فيه درجة الحرارة مع درجة حرارة غليان المكون يتكثف ويتحول إلى سائل(تتكثف المكونات ذات درجة الغليان المتدنية في أعلى نقطة من العمود في حين تتكثف المكونات ذات درجة الغليان العالية في أدنى نقطة من العمود).



### الوزن النوعي Specific weight

هو نسبة وزن حجم معين من المادة الى وزن نفس الحجم من الماء ( كثافة الماء واحد ) عند درجة حرارة معينة ، وهو بدون وحدات والتقنية المستخدمة تسمى ( قنينة الكثافة ) . وكلما كانت كثافة النفط أقل يكون مرغوب فيه . وتستخدم قيم الكثافة والوزن النوعي مرشداً لمعرفة التركيب الكيميائي للخام . فعموماً الهيدروكربونات البارافينية تكون كثافتها قليلة ، الهيدروكربونات النفثينية والاوليفينية لها كثافات متوسطة ، اما الهيدروكربونات الاروماتية فلها قيم كبيره للكثافة.

### (American Society for Testing and Materials) ASTM

وهي منظمة أمريكية تعني بدراسة المواد القياسية ومن ضمنها (دراسة خصائص النفط).

ويوجد في المعاهد الأمريكية نوع آخر من القياس ، وهو ( API ) ويسمى هذا القياس بأسم المعهد الامريكي للنفط American Petroleum Institute . وقد اشتقت من مقياس بومييه

Antoine Baume

ويجرى حساب طبيعة النفط بالقانون التالي حيث تم تعيين كثافة المنتج البترولية بواسطة الهيدروميتر وكذلك بواسطة قنينة الكثافة وقد تم تعديل معادلة مقياس بومييه لتصبح بهذا الشكل لتجاوز بعض الاخطاء :-

$$API = \frac{141.5}{\text{الوزن النوعي عند درجة 60 فهرنهايت التي تعادل } 16^{\circ}C} - 131.5$$

$$^{\circ}C = (F-32) / 1.8$$

$$\text{or } ^{\circ}C = (F-32) * 5/9$$

أذا كان الوزن النوعي الأعتيادي 1.000 في نظام API يعادل 10  
 0.876 0.934 1.000  
 30 20 10

$$\text{مثال ذلك} = \frac{141.5}{0.87} - 131.5 = 31$$

### اللزوجة Viscosity

هي المقاومة التي تبديها السوائل ، عندما تتعرض للانسكاب ، إذا كان نزولها على شكل حر ، وأحيانا" المقاومة التي يبديها السائل اتجاه الانابيب عند المرور فيها . وتقاس اللزوجة بنظام سم.غم. ثانية بوحدة تدعى البواز. كذلك يمكن قياسها بوحدة الستوك وهي سم<sup>2</sup>/ثانية. تعتبر اللزوجة من الصفات المهمة التي تحدد طبيعة ونوعية الخام وبواسطتها يمكن معرفة مدى قابلية المادة على الضخ او السحب . تقل اللزوجة بارتفاع درجة الحرارة وبالعكس.

وكما كانت المادة لزجة يكون الزمن طويل . واللزوجة تتناسب تناسباً عكسياً مع الزمن ، وتحتاج لزمن طويل . والسيولة هي عبارته عن مقلوب اللزوجة.

### الوزن الجزيئي

يتوقف الوزن الجزيئي للبتروول والمشتقات النفطية على الوزن الجزيئي للمركبات الداخلة فيها وعلى النسبة بينها. وغالبا" ما يتراوح من 250 الى 300. ويزداد الوزن الجزيئي للمشتقات بارتفاع درجة الغليان. والتركيب الهيدروكربوني للمشتقات البترولية مختلف لذلك تكون أوزانها الجزيئية غير متساوية . وتتميز مشتقات الانواع البارافينية من البتروول بأكثر وزن جزيئي ومشتقات الانواع النفثينية الاروماتية بأقل وزن جزيئي بينما تشغل مشتقات البتروول ذات القاعدة النفثينية مكاناً "وسطاً".

### درجة الوميض Flash Point

هي الدرجة الحرارية التي عندها يحترق بخار المشتق النفطي وللحظة زمنية ، إذا قرب اليه مصدر حراري ، وينطفئ في الحال بعد ذلك .

ودرجة الوميض تختلف للمشتقات النفطية حسب مدى درجات الغليان . وفائدة معرفة درجة الوميض لغرض خزن ونقل وسلامة المشتقات النفطية . لذا لها اهمية كبرى فيما يتعلق بالسلامة لذلك فان المنتجات البترولية التي تتراوح درجة وميضها بين 30 °C و 60 °C يجب الاحتياط من خطورة اشتعالها، حيث انه من خلال هذا المدى من درجات الحرارة يتم انتاج هذه المنتجات ونقلها وتخزينها . وبأرتفاع درجة الوميض عن 60 °C تقل أهميتها بالنسبة للسلامة بسبب انخفاض قابلية المادة على الاشتعال . وتستخدم درجة الوميض في الكشف عن تلوث مادم معتمدة من المشتقات البترولية المعروفة ، حيث ان اي تغير في درجة الوميض للمادة يعني تلوثها بمشتقات بترولية أخرى.

معامل الانكسار

تتغير سرعة الاشعة الضوئية وأتجاهها عند أنتقالها من وسط إلى آخر وتسمى هذه الظاهره بـ أنكسار الشعاع ويطلق أسم ( معامل الأنكسار) على النسبة بين زاوية سقوط الشعاع وزاوية الانكسار . ويدخل في تركيب البترول والمنتجات البترولية طوائف هيدروكربونية مختلفة ذات معاملات مختلفة للانكسار . هيدروكربونات السلسلة البارافينية ذات معامل انكسار قليل يليها الهيدروكربونات النفثينية ثم الاروماتية. ويزداد معامل الانكسار بأزدياد الوزن الجزيئي للهيدروكربونات . ويستخدم جهاز خاص لتعيين معامل الانكسار يطلق عليه اسم ( مقياس انكسار الاشعه- Refractometer ).

التطايرية Volatility

معناها التبخر وفقدان جزء كبير من المشتقات النفطية ، وتفيد التطايرية لمعرفة نوع الوقود المستخدم في الظروف المناخية ، والتطايرية للمشتقات النفطية تختلف تبعاً لفصول السنة ، لذا يكون الكازولين المستخدم في فصل الصيف حاوي على نسبة من المركبات الاقل تطايراً" وذلك لمنع التبخر الزائد والذي يسبب عدم اكمال عملية الاحتراق في المحرك وبالتالي يؤدي الى ( الأختناق ) . وبالعكس في فصل الشتاء . كذلك يستفاد من تحديدها للمشتقات النفطية لمعرفة ظروف التخزين وسلامته.

درجة الأنيلين Aniline Point

هي الدرجة الحرارية التي عندها يمتزج حجمان متساويين من المشتق النفطي والأنيلين . وفائدة درجة الانيلين هي لمعرفة نسبة المركبات الأروماتية في النفط . بما أن المركبات الاروماتية تذوب مع الشبه أي مع الانيلين . وإذا كانت نسبة المركبات الاروماتية كبيرة فإن درجة الانيلين تكون واطنة وبالعكس . ودرجة الامتزاج تختلف بين المشتقات النفطية وذلك بسبب نسبة المركبات الاروماتية .

العدد الأوكتاني Octane Number

صفة خاصة لوقود السيارات ( الكازولين ) ويعبر عن جودة الوقود ، وهو قياس مستخدم في المصافي . وهذا العدد كلما كان عالي ، كان الوقود ذي نوعية جيدة من ناحية الاحتراق في المحرك . هنالك أجهزة في المصافي لقراءة العدد الأوكتاني للكازولين . سمي العدد الأوكتاني نسبة الى السلسلة الهيدروكربونية لـ ( C<sub>8</sub> ) . فإذا كانت السلسلة مستقيمة لـ ( n C<sub>8</sub> ) يعتبر وقود ردي في الاحتراق وله العدد الأوكتاني ( 80 ) أو أقل . أما إذا كانت السلسلة الهيدروكربونية متفرعة ( iso C<sub>8</sub> ) يعتبر وقود جيد وله صفة أحتراق جيدة جداً" وله العدد الأوكتاني ( 90 ) أو أعلى . ويرتفع العدد الأوكتاني كالآتي:-

الالكينات العادية ← الألكينات الحلقية (النفثينات) ← الأوليفينات  
الالكينات المتفرعة ← الأروماتية

حيث أن الاحتراق غير الجيد يؤدي الى حدوث ( القرقة ) في المحرك ، بسبب الاحتراق غير المنتظم . العدد الأوكتاني يزداد من السلسلة المستقيمة الى السلسلة المتفرعة . وأن الاصره المزدوجة ترفع من العدد الأوكتاني . لذا المركبات المتفرعة لها صفة جيدة في عملية الاحتراق ولكن أحيانا يكون الكازولين الناتج من المركبات المستقيمة له عدد أوكتاني عالي ، بسبب أن الكازولين ناتج من نطف

ذو صفة أروماتية ومركبات متفرعة وبالتالي يكون بالاصل له عدد اوكتاني ، قد يصل الى ( 85 ) وبالتالي يكون أحتراقه جيد .

تقوم بعض المصافي بأضافة رابع اثيرات الرصاص TEL الى الكازولين لرفع العدد الأوكتاني ، الا أن هذه المادة سامه وتنتج ذرات الرصاص التي تؤدي الى التلوث وبالتالي الاصابة بالسرطان . ولمعالجة ذلك تقوم بعض المصافي بأضافة الهالوجينات الى رابع اثيرات الرصاص ، لكي تتحد مع الرصاص وتكوين هاليدات الرصاص التي تطرح الى الهواء الجوي من خلال ( عادم السيارة ) ، مع ذلك أن هذه المادة سامة أيضا" وتؤدي الى التلوث .

في بعض الدول الاجنبية وجدوا بدائل تضاف الى الكازولين لرفع العدد الاوكتاني ، وهي المركبات العضوية الاوكسجينية ( الكحولات ، الاسترات ..... الخ ) بالرغم من زيادة الكلفة .

### العدد السيتاني ومعامل السيتان Cetane Number and Cetane index

صفة من صفات جودة أحتراق وقود الديزل ( زيت الغاز ) وسمي بالعدد السيتاني نسبة الى  $C_{16}H_{34}$  ، الصيغة الكيميائية وأسمة الأخر n- hexadecane إذا كان العدد عالي ويتراوح من (40) الى ( 55 ) ، فأن الاحتراق جيد بالنسبة لوقود الديزل ، أما إذا كان العدد واطئ وعلى سبيل المثال (35- 39) فهو وقود غير جيد ، لذا عندما يكون العدد السيتاني لوقود الديزل واطئ ، يكون الاحتراق غير جيد .

كذلك معامل السيتان الذي يسمى في المصافي بـ Short- hand بالنسبة للعدد السيتاني .ويستخدم كبديل للعدد السيتاني لوقود الديزل ، وحساب هذا المعامل على اساس كثافة الوقود ومعدى تقطيرة ( طريقتان مختبريتان أحدهما جديدة والاخرى قديمة ASTM D976 and D 4737 ) حيث يتم قياس الاحتراق بهذا المعامل بالاستفادة من التركيب الايزوميري للسيتان . حيث يحتوي السيتان على 14 ذرة كاربون ، تحمل كل منها ذرتي هيدروجين بينما ذرتي الكاربون الطرفية تحمل ثلاث ذرات هيدروجين لكل منها .

ولذلك فإن الشروط المطلوبة بالنسبة للتركيب الكيميائي لوقود محركات الكازولين ومحركات الديزل تقع على طرفي نقيض ، لأن الخواص المحركية لوقود الديزل عكس الخواص المحركية لوقود البنزين (الكازولين). فالالكانات ذات السلاسل الطويلة مثل السيتان العادي تشتعل بسهولة بواسطة محركات الديزل. بينما تشتعل الهيدروكربونات الاروماتية مثل 1-methylnaphthalene ببطء وغير مقبولة للاستخدام في محركات الديزل.

## المحاضرة الثانية

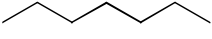
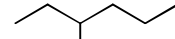
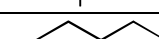
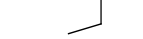
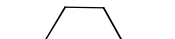


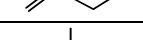
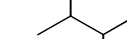
آخر موضوع في المحاضره السابقه هو تقييم النفط الخام

حيث أن البترول هو خليط معقد من المركبات الهيدروكربونية ، ولذلك فإن الخواص الفيزيائية التي يتم تعيينها للنفط الخام هي التي يتم على اساسها تقييم النفط الخام وهي :-

1. الوزن النوعي ودرجة API – تستخدم قيم الوزن النوعي او الكثافة كدليل لمعرفة التركيب الكيميائي للخام – كذلك جودة المشتق البترولي.
2. اللزوجة - تتغير اللزوجة للمنتجات البترولية مع التغير في درجة الحرارة – تزداد بأنخفاضها – وتقل بارتفاع درجة الحرارة حتى تصل الى السيوله – والسيوله هي مقلوب اللزوجة
3. درجة الوميض – اهميتها تتعلق بالسلامة – خطورة اشتعالها - نقلها – تخزينها حسب المواسم – تقل اهميتها عند انخفاض قابلية المادة على الاشتعال.
4. التطايرية - يستفاد من تحديدها لمعرفة ظروف التخزين وسلامته - تخزينها حسب المواسم.
5. نقطة الانلين – لمعرفة نسبة المركبات الاروماتية في المشتق النفطي .
6. العدد الاوكتاني - هو صفة الاحتراق الجيد ( خاصة مضادة للقرقة ) – ارتفاعه يدل على جودة الكازولين . ويرتفع العدد الاوكتاني تصاعديا" كالاتي:-

الالكينات العادية ← الكينات الحلقية (النفثينات) ← الاوليفينات ←

الالكينات المتفرعة ← الاروماتية

Compound	Structure	Octane No.
<i>n</i> -heptane		zero
3-methylhexane		52
3-ethylpentane		65
1-methylcyclohexane		74.8
2-methyl-1-hexene		90.4
2,3-dimethylpentane		91.1
2,4-dimethyl-1-pentene		99.2
2,2,3-trimethylbutane		100
toluene		100

\*- رقم الأوكتان يزداد بزيادة التفرعات

\*- رقم الأوكتان يزداد بزيادة المجموعات الأوليفينية

7. العدد السيتاني - هو صفة جودة الاحتراق لوقود الديزل - محركات الديزل تعتمد على الالكانات ذات السلاسل الطويلة ( التركيب الايزوميري )- الهيدروكربونات الاروماتية غير مقبولة في مكانن الديزل.
8. الوزن الجزيئي :- يعتمد الوزن الجزيئي للبتروول والمشتقات البترولية على الوزن الجزيئي للمركبات الداخلة فيها . وغالبا" مايتراوح للخام من 250 الى 300 . يزداد الوزن الجزيئي لمشتقات البترولية بارتفاع درجة الغليان والتركيب الهيدروكربوني للمشتقات البترولية . تتميز المشتقات البارافينية من البترول بأكبر وزن جزيئي . ومشتقات الانواع النفثينية الاروماتية بأقل وزن جزيئي .
9. الاشتعال الذاتي :- هي الظاهره التي يجري عندها اشتعال المنتج المسخن عند التلامس مع الهواء ( الاوكسجين ) بدون تقريب اللهب منه . تعتمد درجة الاشتعال الذاتي على ثبات المنتج لتأثير الأوكسجين.
10. معامل الانكسار :- تتغير سرعة الأشعة الضوئية واتجاهها عند انتقالها من وسط الى آخر . وتسمى هذه الظاهره بـ(انكسار الشعاع) ويطلق اسم ( معامل الانكسار) على النسبة بين زاوية سقوط الشعاع وزاوية الانكسار. ويدخل في تركيب البترول والمنتجات البترولية طوائف هيدروكربونية مختلفة ذات معاملات مختلفة للانكسار. لذا فان الهيدروكربونات ذات السلسلة البارافينية يكون معامل انكسارها قليل ، يليه الهيدروكربونات النفثينية ثم الأروماتية . يزداد معامل الانكسار بزيادة الوزن الجزيئي للهيدروكربونات . ويستخدم جهاز لتعيين معامل الانكسار ، يطلق عليه أسم مقياس انكسار الاشعة (Refractometer) .

## عمليات تكرير البترول

المقصود بالتكرير هو تكسير الزيت الخام الى مكوناته وجزيناته الأصلية المتكونه من الكربون والهيدروجين . وإعادة ترتيبها لتكون مجموعات تختلف عن الموجوده في الزيت الخام ، أي تصنيعها الى منتجات نهائية صالحة للأستخدام . ويختلف تأثير التسخين على الأجزاء المتعدده الهيدروكربونات ، فبعضها إذا فصل من الزيت الخام تصبح غازا" . وبعضها يصبح سائلا" والبعض الأخر يصبح صلبا" . ولكل منها درجة غليان مختلفة ، تستخدم هذه الخاصية في التكرير، وهناك ثلاث عمليات رئيسية في التكرير ، هي :-

- ☒ العمليات الفيزيائية ( الفصل - Separation )
- ☒ العمليات الكيميائية ( التحويل - Conversion )
- ☒ المعالجة أو التنقية Treatment .

### العمليات الفيزيائية ( الفصل - Separation )

عمليات الفصل الأكثر شيوعا" هي التقطير - وفيها تفصل الجزينات الخفيفة ذات درجات الغليان المنخفضة بواسطة الغليان والتكثيف. بينما الاستخلاص بالمذيبات - وفيها تفصل أنواع مختلفه من مواد الخليط عن بعضها بأستخدام مذيب يمكن فصل بعضها دون الأخرى.

**1. التقطير**

يتم التقطير بواسطة أجهزة التقطير وهي أنواع :-

**أ. أجهزة التقطير التجزيئي Fractional Distillation :-**

وهنا تتم عمليتا التبخير والتكثيف في أبراج التجزئه تحت ضغط مساو للضغط الجوي أو أعلى قليلا". الاجهزة تعطي ستة منتجات رئيسية هي : الغاز الطبيعي والنفثا و الكازولين والكيروسين وزيت الغاز واخيرا" الزيوت الثقيله ( زيوت التشحيم).

**ب. التقطير التجزيئي تحت ضغط مخلخل Vacuum Distillation :-**

يتم بهذه الاجهزه خفض الضغط عن الضغط الجوي الاعتيادي ، أي ينتج عن ذلك قلة درجة الغليان. حيث تتم التصفية في درجة حراره واطئه لضمان عدم تجزأ المشتق النفطي المستخلص . أما نواتج التقطير التجزيئي المخلخل هي عبارة عن زيوت التشحيم والاسفلت والمشتقات الثقيلة التي تستخدم كمواد اولية لعمليات الحل الحراري.

**ت. التقطير الايزوتروبي :-**

يستخدم لفصل المشتقات المتقاربة جدا" في درجات الغليان ، حيث يضاف مذيب ثالث تتوفر فيه صفه معينه مثل ..... أن لا يتفاعل مع المزيج .. أن يكون ذو إنتقائية عالية يمتزج مع أحد المركبين ... يمكن إسترجاعه بسهولة وإعادة استعماله مرة اخرى ... مركب عضوي قطبي ... أن يكون مستقرا" حراريا". مثل فصل البنزين (درجة غليانه  $80^{\circ}\text{C}$ ) عن السايكلوهكسان ( درجة غليانه  $81^{\circ}\text{C}$ ) ( ويستخدم الاسيتون كمذيب يمتزج مع السايكلوهكسان ويترك البنزين يتقطر.

**ث. التقطير الاستخلاصي :-**

وهو يشبه التقطير الايزوتروبي ، ولكن درجة غليان المذيب تكون أعلى من درجة غليان مكونات المزيج وتطايرية قليلة ، فمثلا لفصل البنزين عن التلوين يستخدم الفينول الذي يكون درجة غليانه أعلى من المزيج وتطايرته واطئة.  
الخلاصة : يتم فصل مشتقات البترول الخام في عملية التقطير حسب درجة غليان كل مشتق ، وحسب حجم الجزيئات وليس نوعها.

**2. الأستخلاص بالمذيبات Solvent Extraction**

يتم الفصل في عملية الأستخلاص بالمذيب ، ويتم الفصل حسب النوع الكيميائي للجزيئات ، مثل البارافينات أو الاروماتيه أو النفثينات . فمثلا يتم تنقية الكيروسين من المركبات الهيدروكاربونية الاروماتية . لان وجودها يجعل الكيروسين يحترق بدخان وروائح غير مرغوب بها ، في حين يفضل وجود المركبات الاروماتية الهيدروكاربونية في الكازولين لانها ترفع العدد الاوكتاني وتحسن الصفه الاحتراقيه للكازولين .

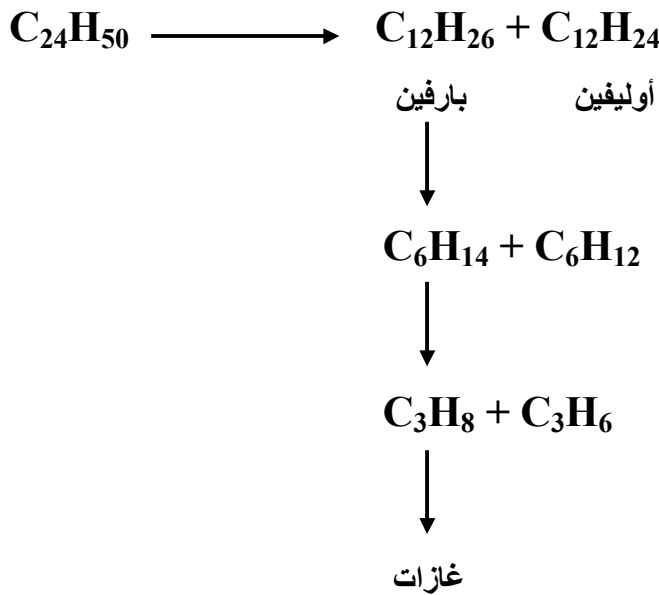


## العمليات الكيميائية (التحويل - Conversion)

العمليات التحويلية هي عملية كيميائية ، تجري تحت تأثير الحرارة والضغط أو بالعوامل المساعدة ، والهدف منها زيادة كمية وقود السيارات والطائرات وجودته ، حيث يتم فيها تغيير جزيئات الهيدروكربونات الموجودة في البترول ، وتشمل هذه العمليات التحويلية :

### 1. التكسير الحراري Thermal Cracking

أستخدمت طريقة التكسير على نطاق تجاري للمره الأولى في عام 1913 . حيث يتم تعريض الزيت الخام إلى درجات حراره عالية ، وتحت ضغوط عالية وبدون وجود عامل مساعد ، تحدث عملية تكسير الجزيئات الهيدروكربونية الكبيرة إلى جزيئات أصغر . وبهذه الطريقة يمكن تحويل المنتجات البترولية الثقيلة إلى منتجات خفيفة مثل الكازولين .  
وتعرض جزيئات البارافينات إلى الحراره العالية والضغط يتم تكسير الجزئ إلى بارافين وأولفين وميكانيكية التفاعل هي الجذور الحره وزمن التفاعل بالثواني ، لان طول الزمن يؤدي إلى تفاعلات البلمرة :



### 2. عملية التكسير بالعامل المساعد (التكسير الحفازي) Catalytic Cracking

استخدمت طريقة التكسير بالعوامل المساعدة للمره الأولى على أساس تجاري في ام 1936 وهذه الطريقة تمتاز بمميزات كثيره عن طريقة التكسير بالحراره. فهي تنتج بنزيناً من نوع أجود مما ينتج في التكسير الحراري ، وبدون الحاجة إلى ضغط عال. وهذا يتم بأستخدام عامل حفاز (عامل مساعد) وهو مادة تزيد من سرعة التفاعل الكيميائي دون أن تتداخل أو تتعرض لأي تغير كيميائي.

هنالك نوعان من التكسير بالعامل المساعد . النوع الاول يستخدم فيه العامل المساعد فقط ويدعى بالتكسير الحراري الغازي ، والنوع الثاني يستخدم فيه العامل المساعد بوجود غاز الهيدروجين ويسمى التكسير الهيدروجيني Hydro Cracking .

يستخدم النوع الثاني لكي يتم هدرجة المركبات الغير مشبعة الناتجة . وكذلك يتم أيضا تحويل المركبات المحتوية على الكبريت والنيتروجين في ظروف الحل الهيدروجيني الى  $H_2S$  و أمونيا.

أهم عامل مساعد يستخدم في هذا النوع هو (الزيوليت)  $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$  ألومينا سيليكات المحضره وهو مكون من 12% ألومينا و 88% سيليكات . والعامل المساعد المستخدم يكون على ثلاثة أنواع :-

➤ العامل المساعد الثابت الذي يوضع على شكل رفوف في عمود التجزئه الى أن ينتهي فعاليته، حيث بمرور الزمن يغطي العامل المساعد بطبقة من الكربون ( السخام ) وللتخلص منه يمرر تيار من الهواء ويتحول الى غاز ثاني اوكسيد الكربون مع التسخين ويتم بذلك تنشيط العامل المساعد.

➤ العامل المساعد المتحرك الذي يكون على شكل كرات تسقط في داخل المفاعل وللتخلص منها ، تسحب من الأسفل ويتم أسقاط عامل مساعد Fresh آخر.

➤ النوع الاخير ومن أكثر طرق التكسير بالعامل المساعد استخداما" طريقة التكسير بالعامل المساعد في طبقه مميعة ( عامل مساعد مسال ) ، وفيها يكون العامل المساعد المستخدم مسحوقا" دقيقا" يصبح شبيها" بالسائل عند تعرضه لتيار الهواء ، حيث عند ترسب الكربون على سطح العامل المساعد ، سوف تقل كفاءته ويفقد تأثيره ( تسمم أو تلوث العامل المساعد ) ، فيتم سحب العامل المستهلك وينفخ فيه تيار هواء ساخن ، لاعادة العامل المساعد الى مكان تجديده ، وفيها يحرق الكربون ويعود العامل المساعد صالحا" للاستخدام مرة أخرى ( لكن فعاليته ليست نفس العامل المساعد الـ Fresh ) .

أستخدام العامل المساعد في عمليات التكسير ليس فقط لزيادة سرعة التفاعل، ولكنه يؤدي إلى تحسين خواص المنتج كذلك. ويقلل من تكوين الهيدروكربونات عديمة الفائدة . جودة الكازولين الناتج تأتي من تكوين البارافينات المتفرعة ، كذلك الهيدروكربونات الاروماتية ذات الرقم الاوكتاني العالي .

#### مقارنة بين التكسير الحراري والتكسير بالعامل المساعد

التكسير الحراري	التكسير بالعامل المساعد
- يتم التكسير باستخدام حراره العاليه بدون وجود العامل المساعد.	- يتم التكسير بأستخدام حراره منخفضه بوجود عامل مساعد.
- تتم في الطور السائل والطور الغازي.	- تتم في الطور السائل فقط.
- لا تستخدم على نطاق الانتاج الكبير، لانها تحتاج الى معدات مكلفه.	- تستخدم على نطاق الانتاج الكبير.
- البنزين (الكازولين) الناتج يحتوي على الأوليفينات والسخام.	- البنزين(الكازولين) الناتج يحتوي على كميه أقل من الأوليفينات والسخام.
- تستخدم تحت ضغوط عاليه.	- تستخدم تحت ضغوط منخفضه.

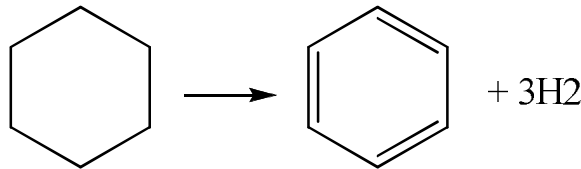
## 3. عمليات التحول التركيبي الحفازي :

بالامكان تحويل البنزين (الكازولين) ذي العدد الأوكتاني المنخفض الناتج من التقطير أو الناتج من التكسير الحراري أو الناتج من التكسير بالعامل المساعد الى بنزين (كازولين) ذي عدد أوكتاني مرتفع والى جانب ذلك ، يمكن الحصول على الهيدروكربونات الأروماتية (البنزول والتولوين والزيلينات والاثيل بنزول ) التي تعد خامات مهمة في الصناعات البتروكيميائية . ولذلك أصبحت هذه العملية إحدى العمليات المهمة في صناعة معالجة البترول.

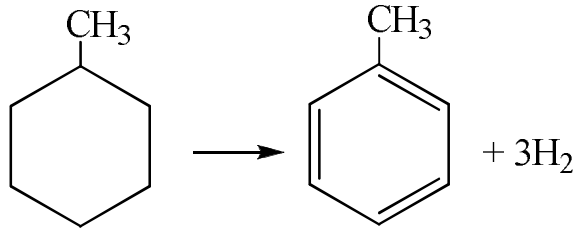
البنزين (الكازولين) الناتج من عملية الأصلاح الحفزي هو (البنزين المحسن) الذي يكون غنياً بالهيدروكربونات المتفرعة، وكذلك الأروماتية ، وهذا هو السبب في ارتفاع رقمه الأوكتاني بدون استخدام أثيل الرصاص ، وغالباً لا يحتوي على الكبريت. وبذلك تكون له خواص جيدة مانعة للقرقعه ، وأهم العوامل المساعدة المستخدمة هي النيكل والبلاتين .

أما أهم التفاعلات الكيميائية التي تحدث في عمليات التحول التركيبي الحفازي هي:-

أ. نزع الهيدروجين من النفثينات ( الهيدروكربونات الحلقية المشبعة).

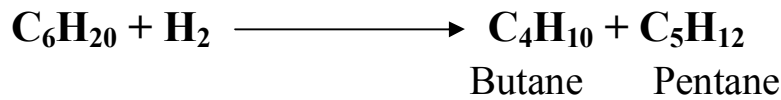


Benzene

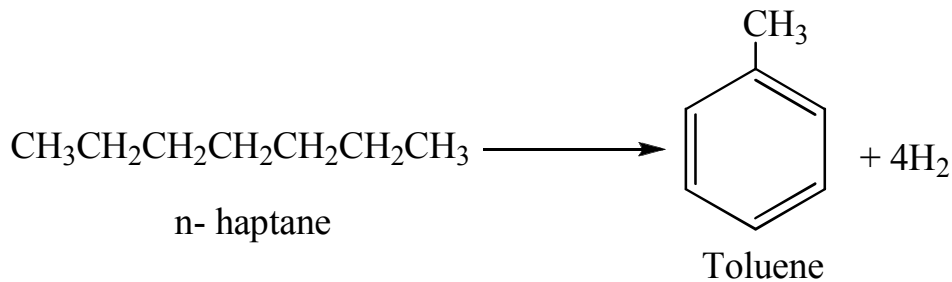


Toluene

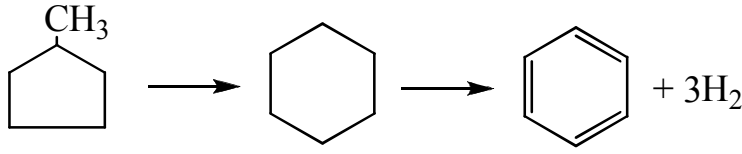
ب. التكسير بالهيدروجين :



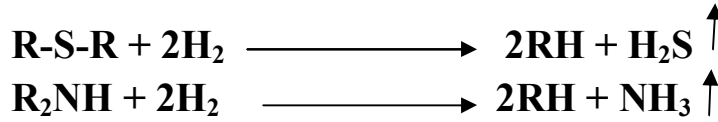
ج. تكوين المركبات الحلقية من الهيدروكربونات البارافينية مع نزع الهيدروجين:



د. الأزالة الهيدروجينية المصحوبة بالتحويل الايزوميري للنفثينات مثل:



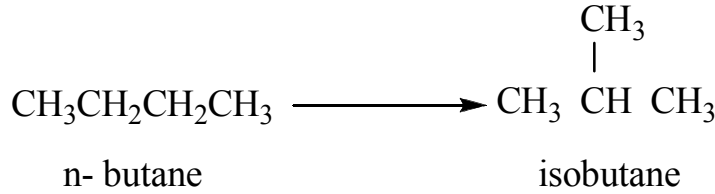
ه. الأزالة الكبريتية المهدرجة والأزالة النتروجينية المهدرجة:



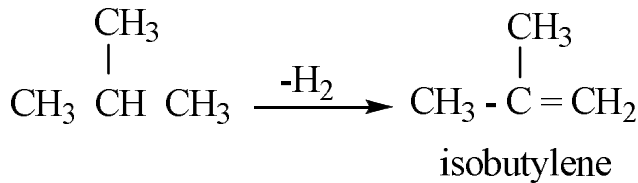
وهذه المركبات الكبريتية والنتروجينية تسبب تسمما" ( أنخفاض كفاءة العامل المساعد) لذلك تجرى هذه العملية (المعالجة بالهيدروجين) لأزالة المركبات الكبريتية والنتروجينية منفصلة قبل عملية الأصلاح.

و. عمليات التحويل الايزوميري الحفازي :

تستخدم عملية الأزمرة لتحويل الهيدروكربونات ذات التركيب المستقيم الى هيدروكربونات ذات بناء متفرع ومن الأمثلة عن ذلك أزمرة البيوتان المستقيم ( قليل النشاط ) الى الايزوبيوتان .

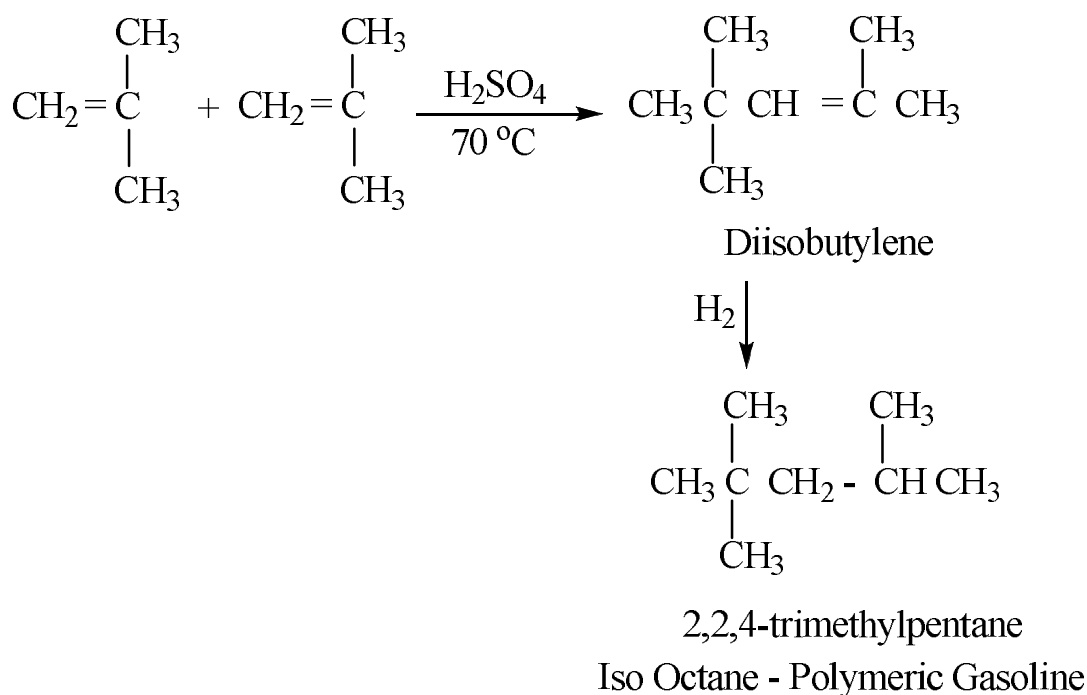


والأيزوبيوتان الناتج يستخدم بعد ذلك في عملية الأكله والبلمره . ومن أهم العوامل الحفازة المستخدمه في عمليات الأزمرة هو كلوريد الألمنيوم ، مع منشط مثل غاز كلوريد الهيدروجين . بعد ذلك يتم نزع الهيدروجين بالعوامل المساعدة ، مثل أكاسيد بعض الفلزات ، حيث من الأيزوبيوتان يتم أنتاج الأيزوبيوتيلين.



ز. عمليات البلمرة الحفازية :

الماده الأولية هي أوليفينات غير مشبعة خاليه من الكبريت والنتروجين والأوكسجين تدخل في تفاعلات بلمرة لينتج وقود ذو عدد أوكتاني عالي أي وقود ذو وزن جزيئي كبير، العامل المساعد المستخدم هو إما حامض الفسفوريك أو حامض الكبريتيك ، حيث أن الكازولين البوليمري ينتج من بلمرة البيوتيلين.

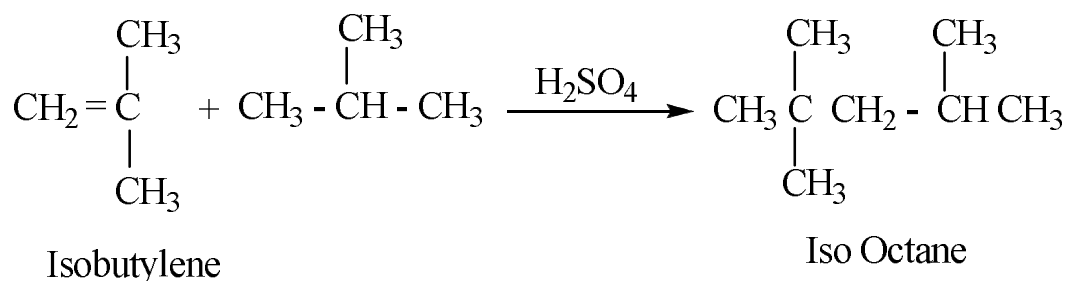


### ح. عمليات الأكله الحفازية :

تعد عملية الأكله إحدى العمليات ذات الفعالية العالية والمستخدمه للحصول على مركبات البنزين (الكازولين) ذات العدد الأوكتاني المرتفع ، ويمكن التعبير عن تفاعل الأكله بالأوليفينات بالمعادلة العامة الآتية:



حيث هي الكلة الأيزوبيوتان بواسطة الأوليفينات ( أي أدخل مجموعة الكيل) فنحصل على مركب متفرع السلسلة ذو عدد أوكتاني عالي وتجرى الأكله عند درجات حراره وتحت ضغوط معتدلة في وجود العوامل المساعدة ، ويعد حامض الكبريتيك وحامض الهيدروفلوريك أو كلوريد الألمنيوم أكثر العوامل المساعده فعالية في عمليات الأكله.



# عمليات المعالجة والتنقية

تهدف عمليات المعالجة لأزالة الشوائب غير المرغوب فيها في المنتجات النفطية أو تحويلها . فمن المعروف أن زيت النفط الخام يحتوي على بعض الشوائب تتراوح نسبتها بين 1-4% وفقاً لنوع الخام ومصدره ، وتتكون هذه الشوائب عادة من المركبات الكبريتية والنتروجينية والأوكسجينية .

وتبذل مصافي تكرير النفط جهوداً كبيرة لتنقية المنتجات النفطية من الشوائب قبل تسويقها وذلك للتغلب على مشكلات تآكل الأجهزة وتلوث الهواء.

## 1. إزالة كبريتيد الهيدروجين :

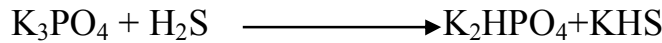
وهو غير مرغوب فيه بسبب رائحته الكريهة ، وكذلك تحوله بسهولة إلى كبريت ، مما يسبب تآكلاً في الآلات والمعدات . وهناك طريقتان لأزالة  $H_2S$  وحسب نسبته .

أ. إذا كانت النسبة ضئيلة يستخدم محلول الصودا الكاوية.

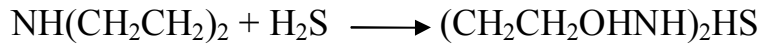
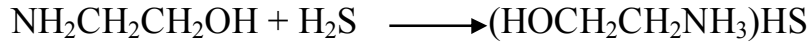


ب. أما إذا كانت النسبة عالية فيستخدم سائل مناسب لامتصاص غاز كبريتيد الهيدروجين ، وبعد ذلك يستخدم السائل مرة أخرى بعد التخلص من الغاز، ويوجد لذلك طريقتان تقليديتان:

أولاً- طريقة (شل فوسفات) وفيها يستخدم فوسفات ثلاثي البوتاسيوم

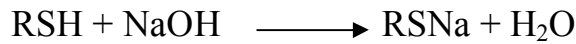


ثانياً- الطريقة الثانية تتم باستخدام الأمينات العضوية مثل أحادي الايثانول أمين أو ثنائي الايثانول أمين .



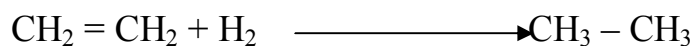
## 2. إزالة مركبات المركبتان:

المركبتانات الموجودة في المنتجات النفطية غير مرغوب فيها ، نظراً لرائحتها الكريهة. تعالج هذه المنتجات للتخلص منها أو تحويلها إلى مركبات أقل ضرراً أو مقبولية ، يمكن التخلص منها بالمعالجة بواسطة محلول الصودا الكاوية التي تكون مركبات مذابة في الصودا الكاوية .



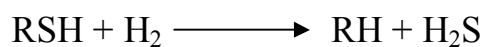
## 3. التنقية بالهيدروجين :

تستخدم التنقية بالهيدروجين الآن تجارياً على نطاق واسع ، نظراً لأنها عملية متعددة الوظائف ، فهي تزيل المواد الكبريتية التي تحدث التآكل بتحويلها إلى كبريتيد الهيدروجين ، بالإضافة إلى ذلك عملية التنقية بالهيدروجين تؤدي إلى إزالة المواد النتروجينية والأوكسجينية والهالوجينية ، كذلك إزالة الشوائب المعدنية الموجودة في الزيت، كما يتم تشبع الأوليفينات مما يؤدي إلى ثبات المنتجات .

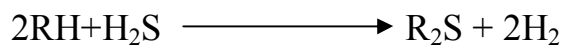


أ- الهدرجة مع إزالة الكبريت

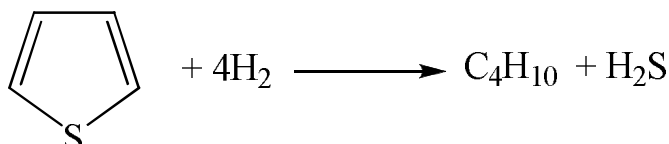
(1) للمركبتان



(2) للكبريتيد

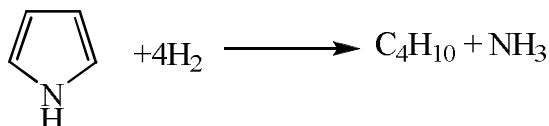


(3) للثايوفين

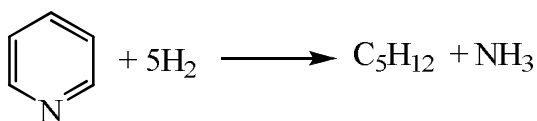


ب- الهدرجة مع إزالة النتروجين

(1) للبيروول

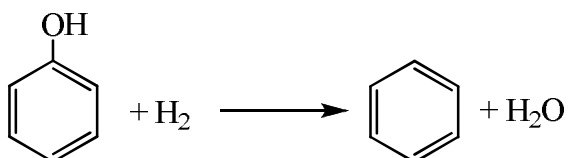


(2) للبيريدين

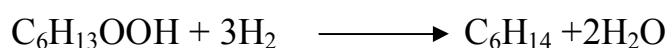


ت- الهدرجة مع إزالة الأوكسجين

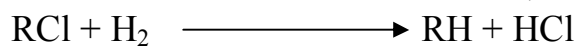
(1) للفينول



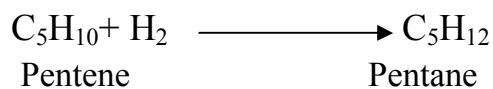
(2) لفوق الأكاسيد



ث- الهدرجة مع إزالة الهالوجين ( الكلوريد)



ج- تشبع الأوليفينات



## بعض المشتقات النفطية

- أ. الغازات البترولية المسالة (L.P.G) Liquefied Petroleum Gases هي خليط من غازي البروبان والبيوتان ، اللذان يمكن تحويلهما الى سائل تحت الضغط ، ويمكن الحصول عليهما من الغاز الطبيعي ، وهي تعتبر وقودا " منزليا" مهما . وكذلك تستخدم مواد وسيطه في الصناعات البتروكيميائية . ويجب الأهتمام بإزالة غاز كبريتيد الهيدروجين منها، حيث أنه يسبب مشكلات التآكل . وعند احتراقه يعطي غاز ثاني أكسيد الكبريت. ويتم الحصول أيضا " على غازي الميثان والايثان بواسطة أجهزة التقطير. وهي غازات غير قابلة للتكثيف تحت الضغط الجوي. وتستخدم في صناعة الأسمدة.
- ب. الكازولين ( البنزين ) Gasoline هو المشتق البترولي الذي يصل مدى غليانه حتى  $150^{\circ}\text{C}$  . وهو خليط من الهيدروكربونات من C4 حتى C12 ، والكازولين غني بالبارافينات الاعتيادية والمتفرعة ، وكذلك النفثينات وحيدة الحلقة ، التي من الممكن أن تكون لها سلاسل جانبية صغيرة ، كذلك توجد الهيدروكربونات الأروماتية مثل البنزين والتولوين والزايلين وبعض المركبات الكبريتية ، وفصل مركب مفرد من الكازولين عمليه صعبه وغير ممكنه ، نظرا " لكثرة عدد الايزومرات.
- ج. الكيروسين Kerosine ويستخدم في الأضواء وكذلك يستخدم وقودا " منزليا" للطبخ والتدفئه ، ومكونا " أساسيا" لوقود الطائرات. يتراوح مدى غليانه بين  $150-250^{\circ}\text{C}$  ويحتوي على البارافينات من C12 وحتى C16 ، كذلك النفثينات ثنائية الحلقة ، ويكون خالي من المركبات الأروماتية وغير المشبعة والمركبات الكبريتية ، لأنها تحترق بدخان وتكون مواد سامه.
- د. زيت الغاز ( يسمى أحيانا " بالسولار ) Gas Oil(Solar) هو المشتق البترولي الذي يصل مدى غليانه من  $250^{\circ}\text{C}$  وحتى  $350^{\circ}\text{C}$  . ويحتوي على الهيدروكربونات البارافينية المشبعة مستقيمة السلسلة من C17 وحتى C20 ، والنفثينات ثنائية الحلقة . ويحتوي على الأنواع المختلفه من المركبات الكبريتية ، كذلك المركبات النتروجينية القاعديه وغير القاعديه ، يضاف له عند الحاجة محسنات لتحسين العدد السيتاني.
- هـ. زيوت التزييت Lubricating Oils هو المشتق البترولي الذي يصل مدى غليانه من  $350^{\circ}\text{C}$  وحتى  $500^{\circ}\text{C}$  . ويمكن تقسيمه الى زيوت خفيفه تغلي في المدى  $350-400^{\circ}\text{C}$  ، وزيوت متوسطة من  $400^{\circ}\text{C}$  الى  $450^{\circ}\text{C}$  ، وزيوت ثقيله تغلي من  $450^{\circ}\text{C}$  الى  $500^{\circ}\text{C}$  ، وهذه المشتقات تحتوي على خليط من الزيوت والشموع والأسفلت ، وتختلف نسب هذه المركبات في زيوت التزييت حسب نوع الخام.
- و. البيتومين ( الأسفلت ) Bitumen (Asphalt) هو المتبقي من عملية التقطير، وهو عبارة عن مركبات هيدروكربونية ثقيله جدا" ، تعتمد على نوع النفط الخام المستخرج .



## المحاضرة الثالثة

# أهم الصناعات البتر وكيميائية

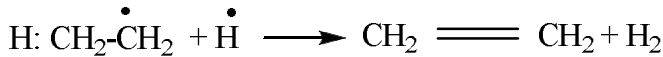
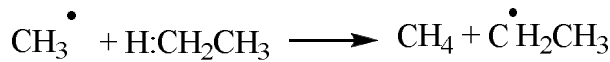
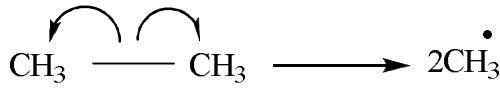
تهدف عمليات التكسير في الصناعات النفطية الى زيادة نسبة المشتقات الخفيفة على حساب المشتقات ، وتكوين مزيج من المركبات السائلة المتدرجه في وزنها ، أما في مجال الصناعات البتر وكيميائية تهدف الى الحصول على مركبات كيميائية محددة وبنقاوه عاليه وتجعلها صالحه للأستخدام كمواد أوليه لصناعات كيميائية ثانيه ، ويعد الاثيلين و ابروبلين والبيوتانات على أنواعها والاستيلين من الأمثله الأساسية لذلك .

### 1. الأثيلين:

يعد الاثيلين من أهم النواتج الأوليه ، أذ يستخدم كخام أساسي للعديد من الصناعات الثانيه، وقد بلغ أنتاج الاثيلين حوالي 29 مليون طن عام 1985 . يستخدم الاثيلين كماده أوليه لتصنيع أوكسيد الاثيلين واثيل البنزين وكلوريد الاثيل والداي كلورواثيلين والكحول الاثيلي والبولي اثيلين ، ويتصف الاثيلين النقي بكونه غازا عديم اللون قابل للالتهاب عند الظروف القياسيه من ضغط ودرجة حراره . يحصل على الاثيلين صناعيا" بعدة طرق أهمها:

#### أ. الحل الحراري للإيثان:

تستخدم هذه الطريقه في البلدان التي يتوفر فيها الغاز الطبيعي، وتتم عن طريق إمرار الإيثان مع بخار الماء في أنابيب تصل درجة حرارتها الى 830 °C ، يسمح لمزيج الإيثان وبخار الماء بالبقاء لفترة زمنية قصيره بحدود الثانيه، تتكون الجذور الحره نتيجة للحراره العاليه، حيث قد تنشطر الاسره بين ذرتي الكربون في الايثان، ويتكون جذر الميثيل الحر، أو قد يفقد جذر الاثيل الحر المتكون ذرة هيدروجين ليعطي جزيئة الاثيلين وهكذا يستمر التفاعل وكما يلي :

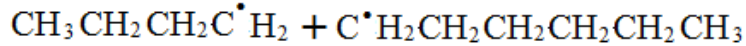
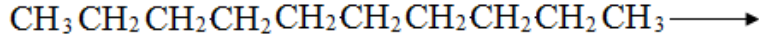


الخطوه الاولى ونتيجة للحرارة العالية تنشطر الاصره بين ذرتي الكربون في الايثان ، ويتكون جذر الميثيل الحر ، تعرف هذه المرحله من التفاعل بمرحلة البدء . يهاجم جذر الميثيل الحر جزيئة ايثان ، فيتكون جذر الايثل الحر وجزيئة ميثان ، والخطوه الثانيه يعد الميثان احد نواتج عملية الحل الحراري للإيثان . يفقد جذر الايثل الحر المتكون ذرة هيدروجين ليعطي جزيئة اثيلين . وتتكون جزيئة الهيدروجين عندما يقوم الهيدروجين باقتناص ذرة هيدروجين من جذر الايثل الحر . تعد هذه المرحله من التفاعل مرحلة النمو أو التكاثر . وأن أغلبية جذور الايثل الحره تتكون من مهاجمة جذر الهيدروجين الحر

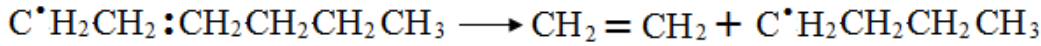
لجزينة الايثان ، أما المرحلة الاخيرة من التفاعل فهي مرحلة الانتهاء ، حيث تتصادم الجذور الحرة فيما بينها وتتكون نواتج جديدة .

### ب. الحل الحراري للنفثا:

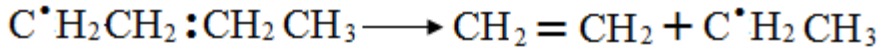
تستخدم هذه لانتاج الاثيلين في البلدان التي لايتوفر فيها الغاز الطبيعي، وتتم عن طريق أمرار بخار الماء والنفثا داخل أنابيب مسخنة الى درجة حراره تتراوح ما بين 750-830 °C ، نتيجة الحرارة العالية تتكون الجذور الحره وتحدث تفاعلات يتكون نتيجتها الاثيلين:



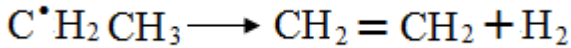
يحصل أنشطار لاصرة الكربون – كاربون في جزينة الديكان فيتكون جذرين حرين هما جذر البيوتل وجذر الهكسيل . من جذر الهكسيل نحصل على جزينة اثيلين وجذر بيوتل .



ومن جذر البيوتل نحصل على جزينة اثيلين وجذر الايثل :



يمكن لجذر الايثل أن يكون جزينة اثيلين عن طريق فقدان جذر هيدروجين :



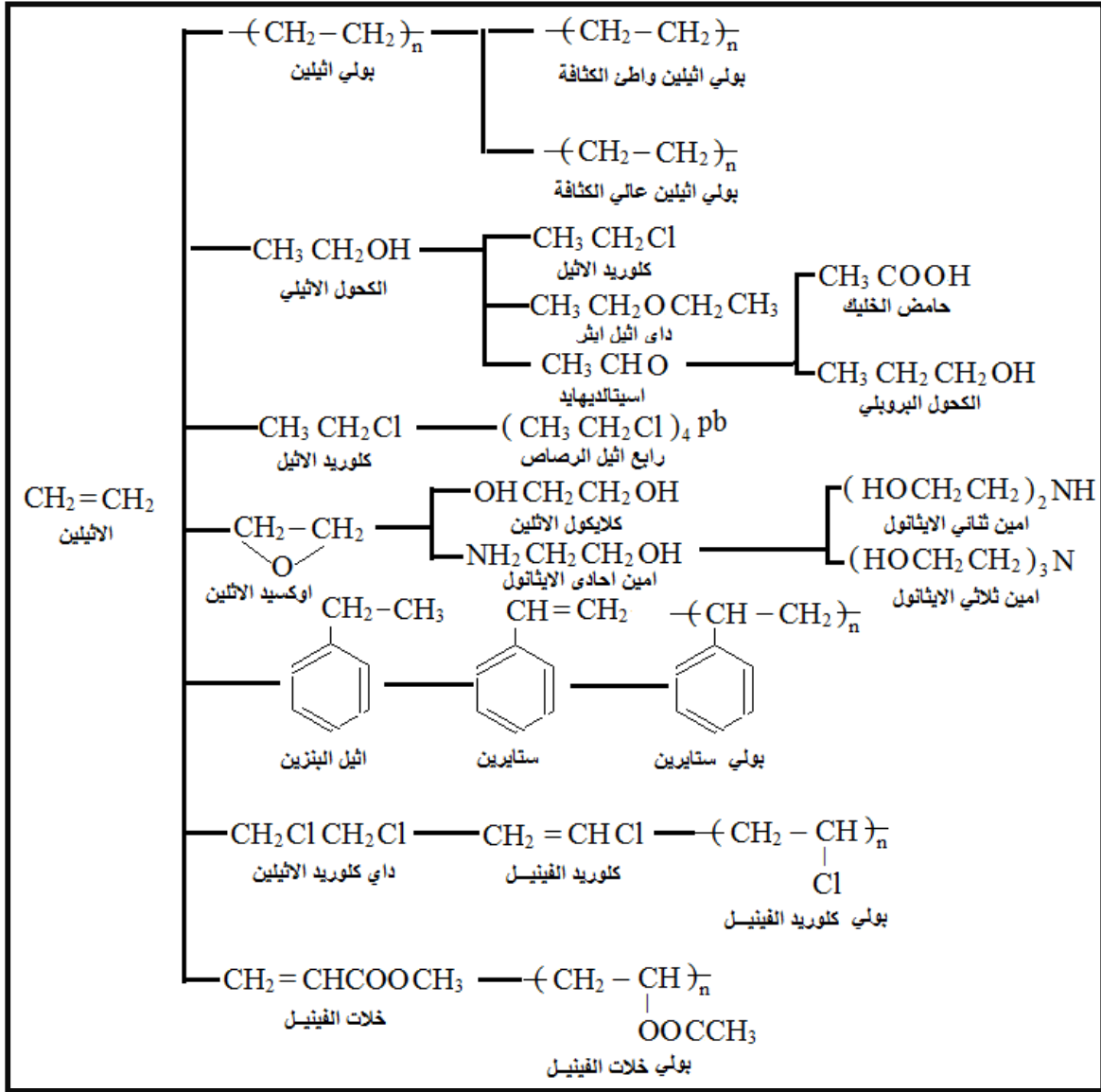
يقوم جذر الهيدروجين باقتناص ذرة هيدروجين من جذر الايثل ، فنحصل على جزينة اثيلين وهيدروجين :



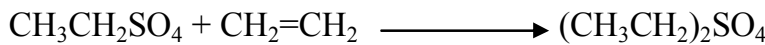
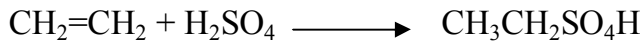
## أهم استخدامات الأثيلين

### 1. الكحول الأثيل:

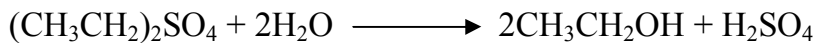
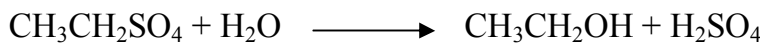
يجري أنتاجه بطريقتين تجرى الأولى عن طريق استخدام حامض الكبريتيك وتسمى طريقة عملية التميؤ. حيث يتم مفاعلة الاثيلين مع حامض الكبريتيكومن ثم مع الماء عند درجة °C 60-90 وضغط 17-35 جو ، يتفاعل حامض الكبريتيك مع الاثيلين ليعطي كبريتات الاثيل الهيدروجينية وكبريتات الداى اثيل وكما يلي:



## مخطط يوضح مشتقات الاثيلين

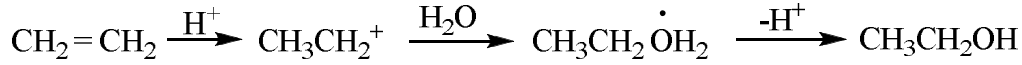


وبعد ذلك يجري تخفيف كبريتات الاثيل الهيدروجينية وكبريتات الداى اثيل بالماء فنحصل على الكحول الايثيلي.



من مساوى هذه الطريقة تكون نواتج عرضيه من كبريتات الاثيل الهيدروجينية وكبريتات الداى اثيل مع الكحول الايثيلي، وتكون كميات كبيره أيضا" من حامض الكبريتيك المخفف، ولا بد من السيطرة عليها من أجل تجنب مشاكل التآكل الكيميائي.

تعرف الطريقة الثانية بطريقة العامل المساعد ، حيث يستخدم حامض الفسفوريك كعامل مساعد، يجري التفاعل عند درجة حراره  $300^{\circ}\text{C}$  وعند ضغط 70 جو وبوجود كميات كبيره من الماء ، حيث يتكون الكحول الايثيلي وكما يلي :

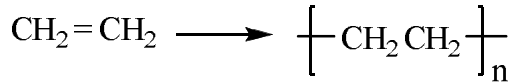


يستفاد من الكحول الايثيلي في تحضير العديد من المركبات العضوية مثل كلوريد الاثيل ، الاسيتالديهيد ، بالاضافه الى استخدامه كمذيب وفي صناعة المنظفات ومواد التجميل ومواد النكهه والمبيدات والمطهرات.

### البولي اثيلين واطى الكثافة وعالي الكثافة:

.2

يستهلك الجزء الاساسي من الاثيلين المنتج عالميا" في إنتاج هاتين المادتين :



حيث أن البولي اثيلين واطى الكثافة يكون :

- كثير التفرع ، وغير بلوري .
- كثافته واطنة ( $0.91-0.925 \text{ gm/cm}^3$ ).
- يصنع تحت ضغوط عاليه تتراوح بين 1500-3000 جو ، وتحت درجة حراره بين  $150-300^{\circ}\text{C}$  ، وبوجود عامل مساعد مثل الأوكسجين أو البيروكسيدات.
- يمتاز بالمرونه العاليه، وقابلية الشد العاليه.
- يمتاز بعزله الكهربائي الجيد وعدم تأثره بالكيميائيات ، ماعدا العوامل المؤكسده.
- ينصهر بدرجة حرارة  $93^{\circ}\text{C}$  .
- لكون التفاعل باعث للحراره ، يجرى السيطره على درجة الحراره بالتبريد ، لأن ارتفاع درجة الحراره يؤدي الى تكسر المنتج وأنخفاض وزنه الجزيئي.
- يستخدم في صناعة افلام البولي اثيلين الرقيقه المستخدمه في التغليف والتعبئة . وفي أغراض البناء والزراعه ، كما يستخدم في وصناعة مختلف أنواع الادوات المنزلية ، وفي التغليف وعزل الاسلاك الكهربائيه وفي إنتاج الانابيب البلاستيكية ولعب الاطفال وبعض أجزاء السيارات.

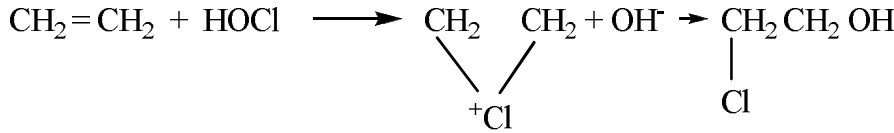
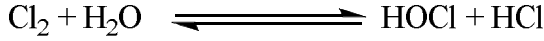
أما البولي اثيلين عالي الكثافة يكون :

- يمتاز بطبيعته خطيه ، حيث تقل التفرعات الجانبيه فيه، وبلوريته عاليه.
- كثافته عاليه ( $0.94-0.96 \text{ gm/cm}^3$ ).
- يصنع تحت ضغوط واطنة، تتراوح بين 3.4-13.4 جو ، وتحت درجة حراره بين  $180^{\circ}\text{C}$  ، وبوجود عوامل مساعده تتكون من مزيج لبعض الاكسالات المعدنيه مع بعض الهاليدات المعدنيه.
- يمتاز بالمرونه وقابلية الشد القليله.
- يمتاز بالمقاومه العاليه وعمر الخدمه الاطول.
- ينصهر بدرجة حرارة  $135^{\circ}\text{C}$  .

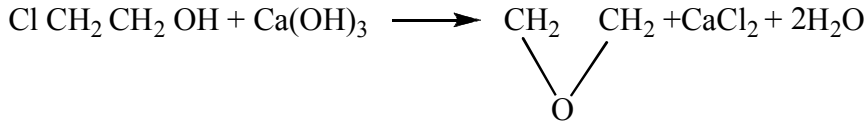
- يستخدم في صناعة العبوات المختلفة التي تتطلب مقاومة كبيره وفي عمليات التعبئة.

### 3. أكسيد الاثيلين :

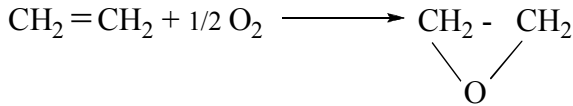
ينتج اوكسيد الاثيلين من الاثيلين بطريقتين :  
طريقة الكلوروهيدرين، حيث يتم مفاعلة الاثيلين مع الكلور ، بوجود الماء عند 50 oC ،  
ليعطي في البدايه الكلوروهيدرين:



ثم يعامل مع الجير الحي أو الصودا الكاوية فيتكون اوكسيد الاثيلين :



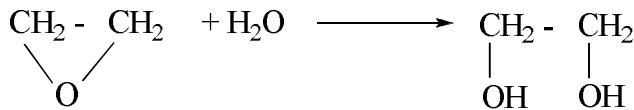
الطريقة الثانية هي طريقة الاكسده عن طريق امرار الاثيلين مع الهواء أو الأوكسجين عند درجة حراره 250-300 °C بوجود عامل مساعد يتكون من الفضة المحموله فوق أوكسيد الالمنيوم .



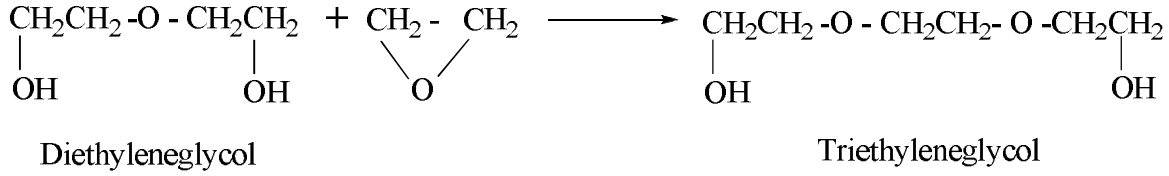
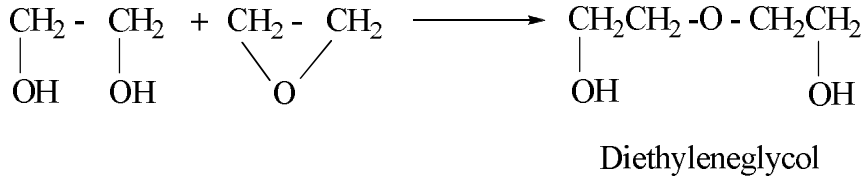
تعد الطريقة قليلة العوارض الجانبية وأقل تكلفه صناعية، يستخدم أوكسيد الاثيلين في إنتاج كلايكول الاثيلين ، داي الاثيلين كلايكول ، تراي الاثيلين كلايكول وامينات الايثانول.

### 4. الايثيلين كلايكول :

تعتبر من أهم المواد المصنعة من أوكسيد الاثيلين . ويستخدم لرثيلين كلايكول كمادة مضاده لتجمد الماء في الرادياترات للسيارات، ويستخدم في إنتاج مادة البولي اثيلين تيرفتالات المستخدمة في إنتاج الياف البوليستر الصناعية.  
ينتج الاثيلين كلايكول صناعيا" من مفاعلة أوكسيد الاثيلين مع الماء وكما يلي:-



ويصاحب هذا التفاعل ، تفاعلات جانبية تؤدي الى تكوين مادتي الداي اثيلين كلايكول والتراي اثيلين كلايكول كنواتج عرضيه:-



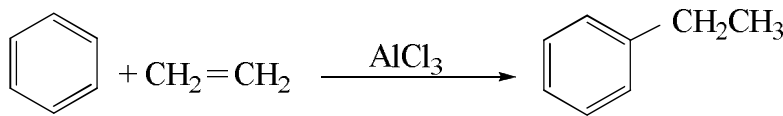
ويمكن تقليل درجة حدوث هذه التفاعلات الجانبية بأضافة زياده كبيره من الماء لتقليل احتمالية تفاعل الاثيلين كلايكول المتكون مع أكسيد الاثيلين ، ويتم تنقية الناتج الرئيسي بعملية التقطير.

#### الستايرين :

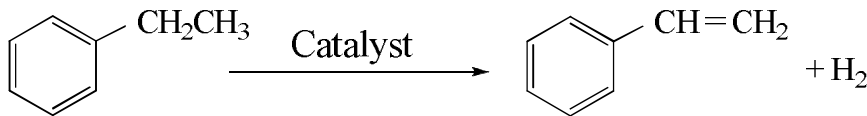
.5

يعد الستايرين من المواد المهمه في مجال صناعة المواد البلاستيكية والمطاط الصناعي ، حيث يتم ذلك أما ببلمره هذه الماده لانتاج البولي ستايرين الذي يمتاز بكونه من البوليمرات عديمه اللون ذات العازل الحراري العالي، أو يتبلمر مع البيوتادايين لانتاج مطاط الستايرين-بيوتادايين ، الذي يستخدم في صناعة أجزاء من أنواع اطارات السيارات.

تعد مادة اثيل البنزين الماده الرئيسييه المستخدمة في أنتاج الستايرين ، ويتم أنتاج الاثيل بنزين من تفاعل الكلة البنزين ، يتم مزج البنزين بالاثيلين الحاوي على كميات قليله من كلوريد الاثيل الذي يعمل كمصدر لكلوريد الهيدروجين ، ويسخن المزيج الى حدود 100 °C بوجود كلوريد الالمنيوم كعامل مساعد ، وتستخدم عادة زياده من البنزين نسبة الى الاثيلين ، وذلك لغرض التقليل من كمية البنزين متعدد الالكيل الذي يتكون كنتاج عرضي للتفاعل:

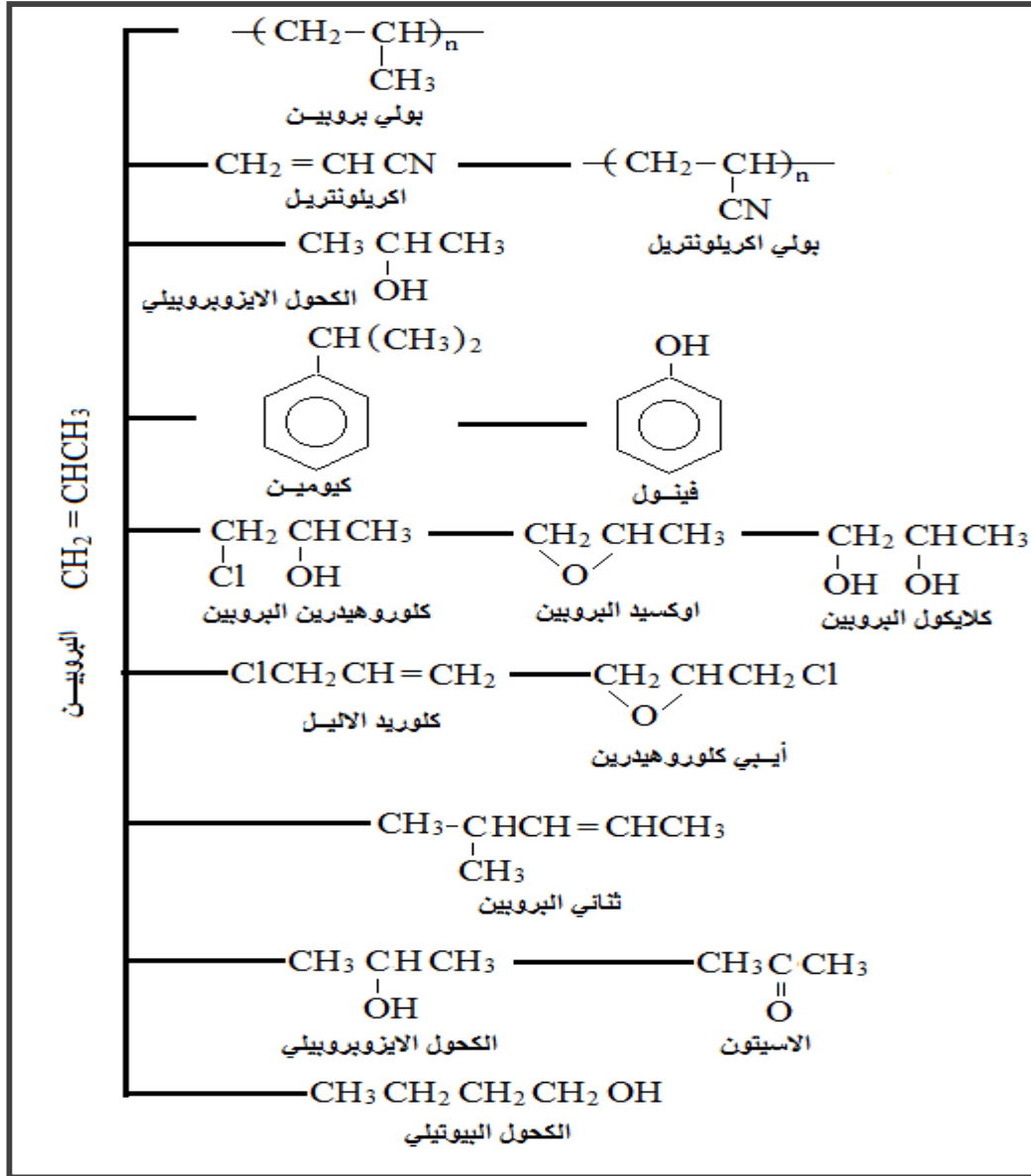


بعد أكمال التفاعل ، يتم فصل العامل المساعد ثم ينقى اثيل البنزين بالتقطير. تتوفر عدة طرق لتحويل مادة الاثيل بنزين الى الستايرين وأهم هذه الطرق هي تلك التي تعتمد على أزالة الهيدروجين المحفز من مادة الاثيل بنزين ، حيث يتم في الحاله البخارية ، ويجرى في درجة حراره 630 °C وبوجود الزنك كعامل مساعد وينقى الناتج بالتقطير وكما يلي:



## 2. البروبيلين:

ينتج البروبيلين على نطاق صناعي عن طريق التكسير الحراري للهيدروكربونات النفطية حيث يتكون البروبيلين كمنتج ثانوي مع الاثيلين ، وتختلف كمية البروبيلين الناتج حسب نوع النفط الخام ، حيث تزداد الكمية مع زيادة الوزن الجزيئي للخام المستخدم ، وتقل نسبة البروبيلين عند استخدام تكسير حراري عند درجات حراريه عالية وتعطي الهيدروكربونات البارافينية عادة نسبة أكبر من البروبيلين مما تعطيه المركبات النفثينية والاروماتية.



مخطط يوضح بعض مشتقات البروبين

# أهم استخدامات البروبلين

## 1. البولي بروبيلين :

تبلغ درجة تبلور البولي بروبيلين حوالي 90% و يلين عند درجة حراره  $150^{\circ}\text{C}$  ويستخدم البولي بروبيلين في صناعة الالياف وصناعة الرقائق التي تستخدم في صناعة الاكياس المنسوجة التي تستعمل لتعبئة الفواكه والخضر وفي إنتاج السجاد.

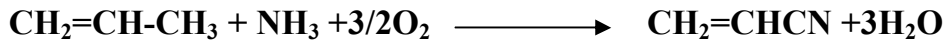
يتم تصنيع البولي بروبيلين بطريقة مشابهة لطريقة تصنيع البولي اثيلين عالي الكثافة ، حيث تستخدم عوامل مساعده من نوع (زايكور- ناتا) في عملية البلمرة بأستخدام عوامل مساعده من رابع كلوريد التيتانيوم مع ثاني كلوريد الالمنيوم في مذيب خامل مثل الهكسان الطبيعي ، ويتم التفاعل تحت ضغط قليل في درجة حراره  $60^{\circ}\text{C}$  ولمدة 8 ساعات.

إن وجود مجموعة المثل في جزيئة البروبيلين ، يجعل من الممكن الحصول على ايزومرات فراغية ، حيث أن البولي بروبيلين المنتج يحوي سلاسل بوليمرية من نوع الايزوتاكتيك (متبلور ذو خواص جيدة) والسيندوتاكتيك والاتاكتيكي ( غير متبلور ذو خواص غير مرغوب بها) وبنسب متفاوتة تعتمد على طريقة البلمرة.

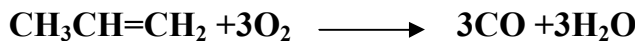
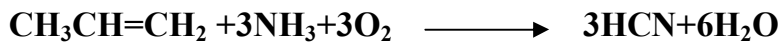
## 2. الأكريلونتريل :

يعد الأكريلونتريل من المركبات الوسطية المهمة ، نظرا" لأستخدامه في إنتاج ألياف البولي أكريلونتريل المستخدمة في إنتاج المنسوجات المشابهة للصوف الطبيعي ، وفي إنتاج مطاط النتريل الذي يمتاز بمرونته العالية وبمقاومته للمذيبات والزيوت ، كذلك يستخدم في إنتاج بعض أنواع الراتنجات مثل راتنجات الأكريلونتريل – البيوتادايين – الستايرين ، وراتنج الستايرين – الأكريلونتريل ، ويستخدم أيضا" في إنتاج أكريل أمايد.

ينتج الأكريلونتريل عن طريق عملية إكسدة مزيج البروبيلين والامونيا بواسطة الهواء عند درجة حراره تتراوح ما بين  $400-500^{\circ}\text{C}$  وبوجود عامل مساعد يتكون من مولبيدات أو فوسفات البزموت المحمولة على السيليكا وكما يلي:-

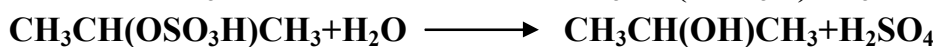
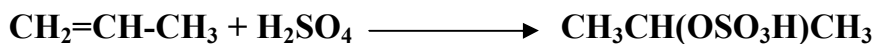


تبلغ حصيله الأكريلونتريل المنتج بهذه الطريقة حوالي 70% وذلك لترافق التفاعل بتفاعلات جانبية تؤدي الى ظهور بعض النواتج العرضية التالية:-



## 3. الكحول الأيزوبروبيلي :

ينتج الكحول الأيزوبروبيلي عن طريق إمرار البروبيلين على حامض الكبريتيك ، فيتكون كبريتات البروبيل التي يضاف اليها الماء ، فيتكون الكحول الأيزوبروبيلي مع حامض الكبريتيك المخفف:

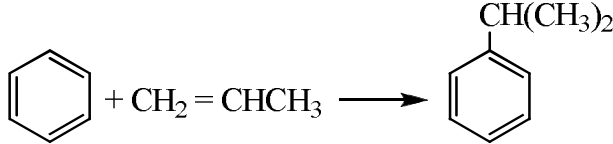




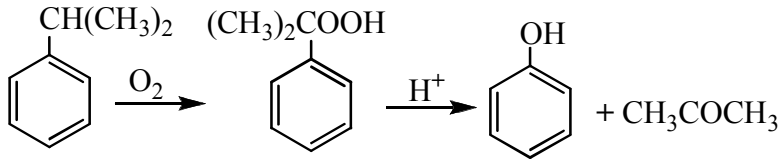
حيث يتكون أيون الكربونيوم البروبيلي والذي تهاجمه جزيئة ماء ليعطي الكحول الأيزوبروبيلي ، يستخدم الكحول الأيزوبروبيلي في صناعة الاسيتون ، وكمذيب عضوي. ويدخل في صناعة بعض العقاقير الطبية ومواد التجميل.

#### 4. الكيومين:

ينتج الكيومين من تفاعل البروبيلين مع البنزين ، تجري عملية الألكلة عن طريق تفاعل البروبيلين والبنزين بوجود عامل مساعد يتكون من حامض الفسفوريك الصلب ، عند درجة حراريه 250 °C وضغط 25 جو . يجب استخدام كميات زائدة من البنزين من أجل تجنب حدوث تفاعلات جانبية مثل تفاعلات تعدد الألكيل وكما يلي :

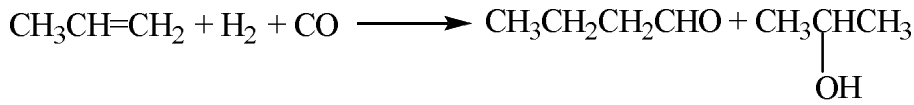


يستخدم الكيومين بصورة رئيسية في إنتاج الفينول والاسيتون (Hock cumene process) حيث يتم إنتاج الفينول عن طريق إكسدة الكيومين بوجود عامل مساعد. وتجرى عملية الأكسدة للكيومين في الطورين الغازي والسائل ، في الطور الغازي يستخدم حامض الفوسفوريك عاملا مساعدا ، وفي الطور السائل يستخدم حامض الكبريتيك عامل مساعد وكما في المعادلة الآتية :-



#### 5. الكحول البيوتيلي والأيزوبيوتيلي:

ينتج الكحول البيوتيلي والأيزوبيوتيلي بطريقة الأوكسو. وتتضمن الطريقة مرحلتين : المرحلة الأولى – يتم خلالها تكوين الألددهايدات ، حيث يجري تفاعل البروبيلين والغاز الطبيعي وبوجود أول أكسيد الكربون والهيدروجين عند درجة حراره 110-180 °C وضغط بين 150-300 جو وبوجود الكوبلت كعامل مساعد:



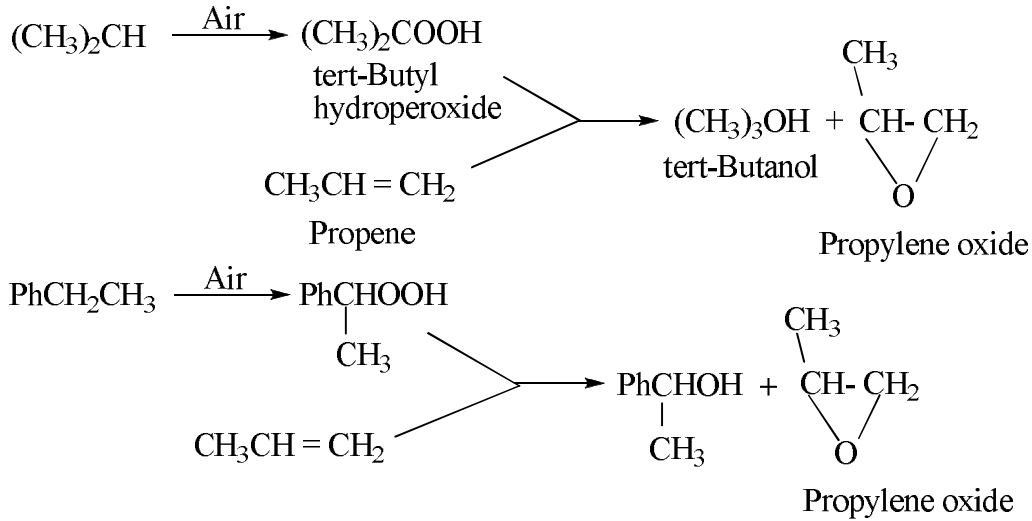
المرحلة الثانية: يتم خلالها تحويل الألددهايدات الى الكحولات عن طريق الهدرجة، وتجرى تحت ضغط 100 جو وبوجود عامل مساعد يتكون من أكسيد الكروم أو أكسيد النحاس المحمول على السيليكات:



يستخدم الكحول البيوتيلي مذيبا وفي صناعة الملدنات وفي إنتاج بعض المركبات العضوية.

6. أكسيد البروبيلين:

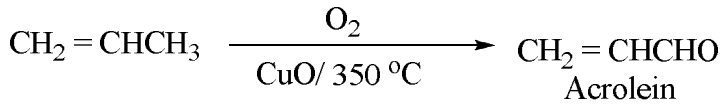
ينتج عن طريق مفاعلة البروبيلين مع الهايروبيريوكسيدات التي يمكن أنتاجها عن طريق اجراء اكسدة هوائية في الحالة السائلة للهيدروكاربون المطلوب والذي يمكن أن يكون إما اثيل بنزين أو ثلاثي بيوتانول ، حيث يتكون تبعا" لذلك هيدروكسيد اثيل البنزين وهيدروكسيد ثلاثي البيوتل ويمكن توضيح ذلك بالمعادلات الاتية:



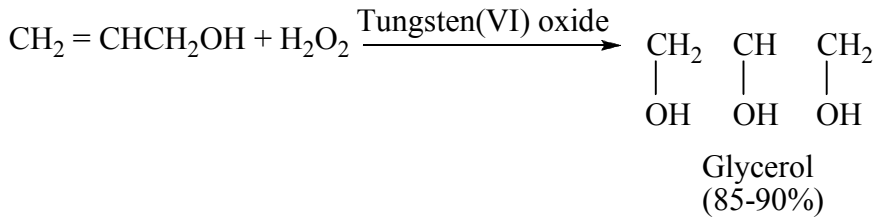
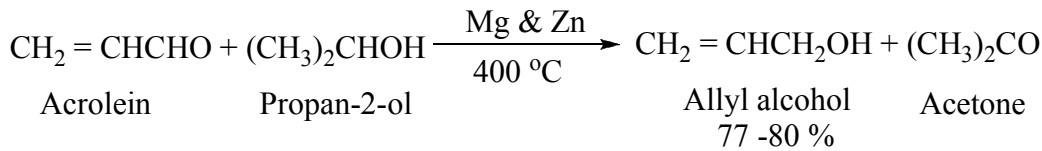
يستخدم أكسيد البروبيلين في إنتاج العديد من المواد الوسطية المستخدمة في مجالات وأغراض متعددة فهو يدخل كمادة ووسطية كلايكلية في تصنيع البولي يوريثان ، وسوائل أنظمة كوابح السيارات، وراتنجات البولي أستر والملدنات وأحبار الطباعة وغيرها.

7. الأكرويلين:

ينتج الاكرويلين بأكسدة البروبيلين في درجة  $350\text{ }^\circ\text{C}$  وباستخدام أكسيد النحاس كعامل مساعد. ويضاف بخار الماء لتخفيف التركيز وكما يلي :



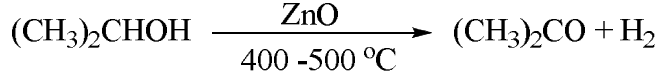
يستخدم الأكرولين كمادة أولية لأنتاج الكليسرول وفق المسار التالي المستخدم من قبل الشركات الأمريكية :



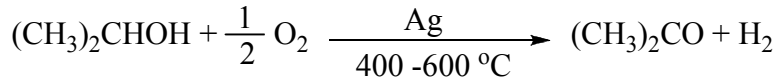
كما يستخدم الأكرولين في تحضير حامض الاكريليك ، وفي إنتاج بعض مكونات العلف الحيواني ، ولأنتاج كحولات متعددة الهيدروكسيل.

## 8. الأسيتون:

يتم إنتاج الأسيتون من البروبلين ويوجد ثلاث طرق لذلك:  
الطريقة الأولى: طريقة سحب الهيدروجين ، حيث يتم تحضير الأيزوبروبانول من البروبلين ثم أنتاج الأسيتون عن طريق استخدام عامل مساعد يتكون من اوكسيد الزنك 7% كع كربونات الصوديوم 2% المحمولة على مادة البوميس Pumice وتعطي هذه الطريقة حصيله مقدارها 90% من الأسيتون:



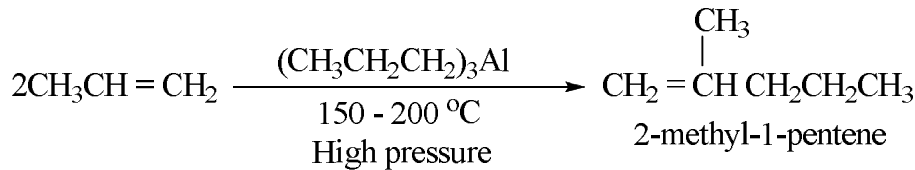
الطريقة الثانية: طريقة الأكسدة للأيزوبروبانول ، حيث يستخدم عادة عوامل مساعدة من الفضة أو النحاس لتحفيز التفاعل الذي يتم إجراءه في حدود حرارية  $400-600\text{ }^\circ\text{C}$  - ويختلف هذا التفاعل عن تفاعل سحب الهيدروجين لكونه أقل انتقائية تجاه الأسيتون.



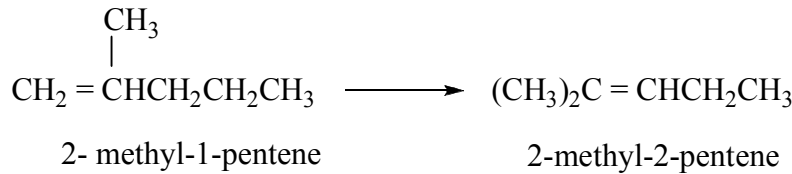
الطريقة الثالثة: هي طريقة تحضير الفينول والأسيتون من أكسدة الكيولين ( تم ذكرها سابقاً).

## 9. الأيزوبرين:

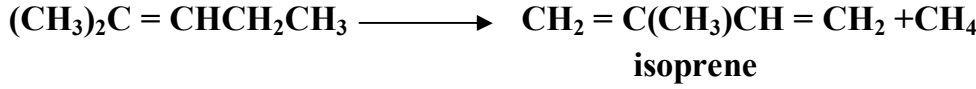
يعتبر الأيزوبرين (2-مثيل-1،3-بيوتاديين) الوحدة البنائية للمطاط الطبيعي، حيث يمتاز الأيزوبرين بفاعليته الكيميائية الشديدة نظراً لاحتوائه على أصرتين مزدوجتين متبادلتين ، بالإضافة إلى إمكانية الحصول عليه بدرجات عالية النقاوة مع إمكانية السيطرة على درجة انتقائية ترتيبه الفراغي وهذا أدى إلى احتلاله مكانة هامة في تكنولوجيا البوليمرات . تتوفر عدة مصادر وطرق لإنتاج الأيزوبرين . أهمها صناعياً الطريقة المعتمدة على البروبلين ، حيث يتفاعل البروبلين مع ألكيل الألمنيوم بوجود ضغط عالي ودرجة حرارة  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ليعطي (2-مثيل-1-بنتين) وكما يلي:



ويحدث ترتيب للمركب (2-مثيل-1-بنتين) ليعطي (2-مثيل-2-بنتين) في درجة حرارة  $150-300\text{ }^\circ\text{C}$  باستخدام حامض الفسفوريك المحمول على حامل ملائم وكما يلي:



ويتم تكسير (2-مثيل-2-بنتين) حرارياً في درجة  $650-750\text{ }^\circ\text{C}$  وبوجود كميات من بروميد الهيدروجين وبخار الماء للحصول على الأيزوبرين بحصيلة تصل الى 65% وكما يلي:



تمتاز هذه الطريقة بكلفة تشغيلها الواطئة وبرخص وتوفر المواد الأولية المستخدمة فيها لذلك تعتبر مفضلة صناعياً.

## البيوتادايين

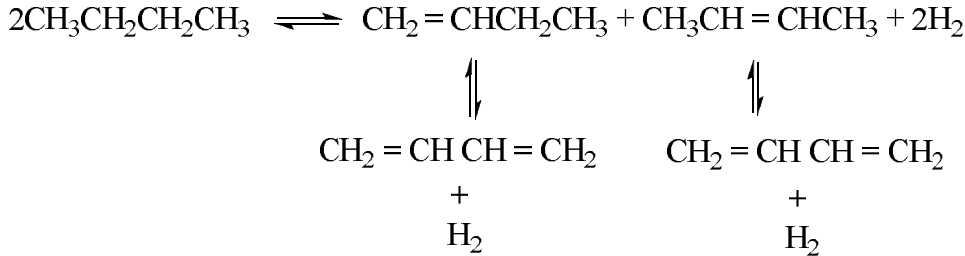
يعتبر من المركبات الشديدة الفعالية لاحتوائه على أصرتين مزدوجتين متبادلتين ، لذلك يستخدم بصورة واسعة في إنتاج المطاط الصناعي ( الستايرين – بيوتادايين) وكذلك أنواع أخرى من المطاط ، وتعتمد طرق إنتاج البيوتادايين على مصدرين أساسيين ، الأول هو التكسير البخاري للنفثا والثاني من عمليات إزالة الهيدروجين للبيوتين والبيوتان.

### 1. إنتاج البيوتادايين من التكسير البخاري للنفثا:

عند إنتاج مواد كالاتيلين والبروبلين بالتكسير البخاري للنفثا يرافقها العديد من المنتجات الثانوية التي تزداد نسبتها بأزدياد الوزن الجزيئي لمادة التغذية . عموماً يتم فصل نواتج التكسير البخاري للنفثا بالتقطير كالاتيلين والبروبلين والبيوتادايين.

### 2. إنتاج البيوتادايين من عمليات إزالة الهيدروجين للبيوتان والبيوتين:

تعتمد هذه الطرق على تفاعلات إزالة الهيدروجين المحفزة التالية:



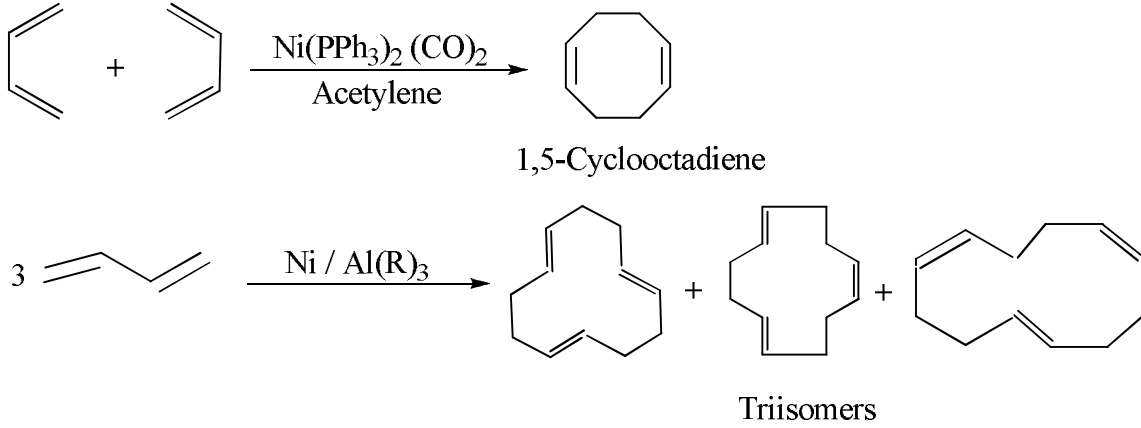
تمتاز هذه التفاعلات بطبيعتها الماصة للحرارة، لذلك تجري في درجة  $600-650^\circ\text{C}$  وتحفز هذه التفاعلات بعامل مساعد من أكسيد الكروم المحمول على الألومينا ، ويتأثر هذا التفاعل سلبياً بزيادة الضغط المسلط ، ونظراً للزيادة الحاصلة في حجم النواتج ، لهذا السبب يتم إجراء هذا التفاعل تحت ضغط منخفض لإزاحة التوازن تجاه التفاعل الامامي ، كذلك تؤدي عملية خفض الضغط المسلط الى التقليل من تفاعلات التكسير والتفحيم الجانبية.

## الاستخدامات الصناعية للبيوتادايين

يستخدم في إنتاج أنواع عديدة من المطاط الصناعي أهمها:

1. مطاط (الستايرين- بيوتادايين) المنتج عن طريق بلورة نسب مختلفة من البيوتادايين والستايرين ويمثل هذا المطاط الانتاج الرئيسي للمطاط الصناعي في العالم.
2. مطاط البولي بيوتادايين الذي ينتج من بلورة البيوتادايين عن طريق بلورة زيكلر- ناتا.

3. مطاط النتريل الذي ينتج من خلال بلمرة البيوتاديين مع الاكريلونتريل ، ويمتاز بمقاومته للمذيبات وتصنع منه كعوب ونعال الأحذية وخرطوم مضخات البنزين.
4. مطاط (الاكريلونتريل-بيوتاديين-ستايرين) وينتج من بلمرة نسب مختلفة من البيوتاديين والستايرين والاكريلونتريل ويعد من البلاستيكات المهمة نظرا" لصلابته ومقاومته للحمض والمذيبات وأمكانية استخدامه في صنع الانابيب المستخدمة في نقل مخلفات المصانع الكيميائية ، إضافة الى استخدامه في صناعة بعض الاجزاء الداخلية للسيارات.
5. يستخدم البيوتاديين أيضا" في إنتاج العديد من المركبات الغير أعتيادية وكما يلي:

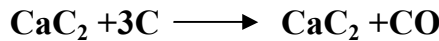


## الأسيتلين

يعتبر الاسيتلين أحد المواد البتروكيميائية المهمة التي تستخدم في إنتاج العديد من المواد الكيميائية ، ويمكن تحضير الاسيتلين صناعيا" بعدة طرق :

### 1. طريقة الكاربيد:

يحضر كاربيد الكالسيوم من تفاعل فحم الكوك مع لأوكسيد الكالسيوم ، عند درجة حرارة تتراوح ما بين  $2000-2100^\circ\text{C}$  وكما يلي :



هنالك طريقتان لإنتاج الاسيتلين من كاربيد الكالسيوم هما ( الطريقة الرطبة والطريقة الجافة) . في الطريقة الرطبة تضاف الى كاربيد الكالسيوم كميات كبيرة من الماء ، فيتكون الاسيتلين وهيدروكسيد الكالسيوم ، حيث يفصل الاسيتلين وكما يلي:



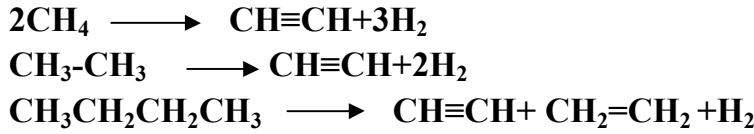
أما في الطريقة الجافة فتضاف كميات محدودة من الماء الى كاربيد الكالسيوم ويجب السيطرة على درجة الحرارةه، فعند درجات الحرارة العالية يتبلر الاسيتلين أو قد يحدث انفجار.

عموما" تعتبر طريقة الكاربيد غير أقتصادية وذلك للأسباب الآتية:-

- أ. الحاجة الى استخدام كميات كبيره من الطاقة الكهربائية من أجل توليد الحرارة الكامنه لتحضير الكاربيد.
- ب. الطريقة تتكون من مرحلتين هما أنتاج الكاربيد ، ومن ثم تحضير الاستيلين منه، وكلما زادت مراحل الانتاج ارتفعت الكلفة.
- ج. الخسارة في قيمة المواد الأولية ، حيث يتحول ثلث الفحم المستخدم الى أول أكسيد الكربون ويتحول أكسيد الكالسيوم الى هيدروكسيد الكالسيوم.
- د. وجود طرق أخرى تكون كلفة أنتاج الاستيلين فيها أقل.

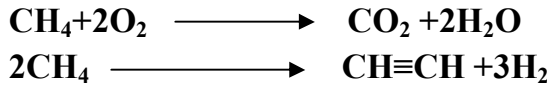
### 2. طريقة التحلل الحراري للهيدروكاربونات البارافينية:

ينتج الاستيلين من عملية التحلل الحراري للهيدروكاربونات البارافينية مثل الميثان وللإيثان والبروبان والبيوتان ، تجري العملية داخل فرن تبلغ درجة حرارته  $1000^{\circ}\text{C}$  ، يتم بعدها فصل الاستيلين عن بقية النواتج:-



### 3. طريقة الأكسدة الجزئية للغاز الطبيعي:

يحصل على الاستيلين من أكسدة الميثان بالأوكسجين ، حيث يتم تسخين الميثان والأوكسجين على أنفراد حتى درجة الحرارة  $510^{\circ}\text{C}$  يتحلل الميثان بفعل الحرارة العالية مكوناً الاستيلين . تكون حصيلة الاستيلين بهذه الطريقة ضئيلة بسبب تكون كميات كبيرة من أول أكسيد الكربون ، تعتمد حصيلة الاستيلين في عملية الأكسدة الجزئية على المادة الخام المستخدمة في التفاعل.



### 4. طريقة القوس الكهربائي:

هي طريقة أنتاج الاستيلين عن طريق التحلل الحراري للمركبات الهيدروكاربونية باستخدام القوس الكهربائي . تكون حصيلة الاستيلين بهذه الطريقة حوالي 45% . وتستهلك هذه الطريقة كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية.

## أستخدامات الأستيلين

للأستيلين أستخدمات واسعة وخصوصاً في تحضير مشتقات كبيره . حيث يستخدم في تحضير كلوريد الفينيل وولات الفينيل والأستالديهايد والاكريلونتريل وغيرها، ولكن بسبب ارتفاع كلفة أنتاج الأستيلين فلقد استعوض عنه بالاثيلين ، لانتاج معظم مشتقاته ، حيث يعتبر الاستيلين مادة أولية غالية الثمن.

## المحاضرة الرابعة

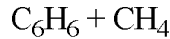
### المواد الأروماتية كخامات للصناعات البتروكيميائية

المواد الهيدروكاربونية النفطية تحتوي بالإضافة على الاكانات والاكينات والالكينات والنفثينات ، تحتوي أيضا" على ما يسمى بالمركبات الهيدروكاربونية الأروماتية والتي تستخدم في إنتاج العديد من المركبات البتروكيميائية مثل البنزين والتولوين والزايلين .... الخ .

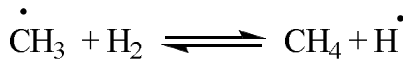
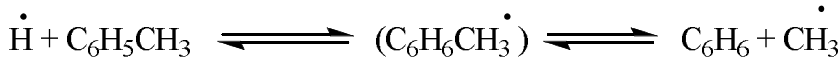
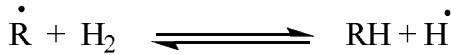
#### صناعة البنزين :

البنزين من المركبات الهيدروكاربونية الحلقية الغير مشبعة (الأروماتية) وهو يختلف عن بنزين السيارات (الكازولين) ويمكن الحصول على البنزين بعدة طرق مثل:

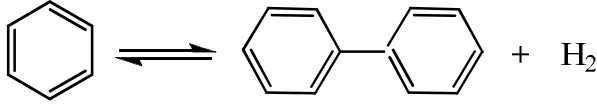
1. عملية التقطير الاتلافي للفحم الحجري ، حيث تتكون كمية من المواد القيرية الثقيلة التي تحتوي على الزيوت الخفيفة الحاوية على نسبة عالية من البنزين مع كميات أقل من التولوين والزايلينات التي يتم فصلها وتنقيتها.
2. طريقة الحل الحراري للنفثا وهي عملية تكسير حراري للمواد الهيدروكاربونية حيث يتكون الكازولين (تم التطرق اليها سابقا") ثم يتبعها عملية معالجة أولية مع الهيدروجين للتخلص من كافة المواد الأوليفينية ، وإزالة آثار مركبات الكبريت (شرحت سابقا")، ثم يتبعها استخلاص وفصل للمواد الأروماتية كالبنزين والتولوين والزايلين.
3. عملية إعادة التشكيل الحفازي للنفثا . وهي من العمليات المهمة لتحويل الجزيئات النفثينية الى مواد أروماتية تستخدم في الصناعات البتروكيميائية (شرحت سابقا").
4. طريقة ازاله الكيلية للتولوين بحيث تستخدم هذه الطريقة في إنتاج البنزين ، لان ما يستهلك من البنزين في الصناعات البتروكيميائية أكثر مما يستهلك من التولوين ، لذلك لغرض زيادة كمية الإنتاج يتم تحويل نسب كبيره من التولوين المنتج إلى البنزين عن طريق عملية إزالة مجموعة الاكيل ، تتم العملية بطريقتين أما حراريا" أو باستخدام العوامل المساعدة وكما يلي :



حراريا" يتم خلط التولوين مع الهيدروجين في مفاعل يسخن الى حدود  $590-760^{\circ}C$  وتحت ضغط  $3.3-6.7$  جو ، ثم ينقى البنزين المتكون بالتقطير ، ويعتقد أن العملية تتم وفق ميكانيكية الجذور الحرة وكما يلي :



أما حفازيا" تتم العملية باستخدام عوامل مساعدة ذات صفات حامضية ضعيفة وذلك لتجنب التفاعلات الايونية المؤدية الى زيادة كميات الكربون المتكون ، ويعتبر أكسيد الكروم المحمول على الألومينا ومادة الزيولايت مثال على هذه العوامل المساعدة ، وتتم هذه العملية في ظروف حرارية أوطأ. عند زيادة الضغط المسلط سوف يؤدي ذلك إلى زيادة معدل سرعة التفاعل ، كما تؤدي الى زيادة أنتقائية التفاعل تجاه إنتاج البنزين وذلك عن طريق تقليل نسب التفاعلات الجانبية المرافقة مثل تفاعلات التكثيف وتكوين المركبات الاروماتية المتكثفة مثل الباي فنيل .



### التولوين:

يدعى بالمثيل بنزين وهو سائل عديم اللون ذو رائحة مميزة يلتهب بدخان ، ذو صفات مشابهة للبنزين مع بعض الاختلاف الذي يعزى الى وجود مجموعة المثيل التي تكسبه بعض صفات البارافينات ، يأتي معظم الإنتاج العالمي للتولوين (أكثر من 90%) من طرق إعادة التشكيل المحفزة. ومن عمليات التكسير البخاري للنفثا ، أما النسبة المتبقية فتأتي من مصادر غير نفطية كالفحم الحجري ومشتقاته.

يحول نصف الإنتاج العالمي من التولوين الى مركب البنزين باستخدام عمليات إزالة مجموعة الاكيل ، أما الكميات الأخرى فتستخدم في إنتاج الداى أيزوسيانات المستخدمة في إنتاج البولي يورثان ، كما يمكن استخدامه كمذيب في كثير من الأغراض ، أو إنتاج مادة تراي نترتولوين المستخدمة في صناعة المتفجرات أو في صناعة حامض البنزويك الذي يستخدم في صناعة الفينول.

### صناعة الزايلينات:

وتشمل ( الأورثو- زايلين) ( الميتا- زايلين) ( البار- زايلين) وتنتج هذه المواد بنفس الطرق المستخدمة لإنتاج البنزين والتولوين ، حيث تتكون ضمن عمليتي إعادة التشكيل المحفزة و عملية التكسير البخاري للنفثا.

وتتطلب عملية فصل هذه النواتج شينا" من الجهد وذلك لتعذر فصل هذه المواد عن بعضها البعض بواسطة طرق التقطير التجزيئي الاعتيادية ، نظرا" للتقارب الشديد في درجات غليانها ( 138.4 , 139.1, 144.4 °C على التوالي) لذلك يتم فصل الاورثو-زايلين بنقاوه عالية عن طريق استخدام عمود التجزئة ، أما بقية الايزوميرات فنفصل عن طريق البلورة التجزيئية ، حيث إن درجة الانجماد لمركب ( البــــار- زايلين هي °C -13.3 ) بينما درجة أنجماد (الميتا- زايلين هي °C -47.9 ) حيث عند خفض درجة الحرارة فإن البار-زايلين سوف يتجمد ويتم فصله عن الميتا- زايلين الذي بدوره لا ينجمد إلا بدرجات حراره ( أقل من °C -50).

يستخدم مركب أورثو -زايلين في إنتاج الملدنات وراتنجات البوليستر، أما مركب الميتا-زايلين يستخدم في إنتاج حامض الايزوفثالك (HOOC-ph-COOH) ، أما مركب البار-زايلين يستخدم في إنتاج ألياف البوليستر.

### إنتاج المركبات الأروماتية الوسطية:

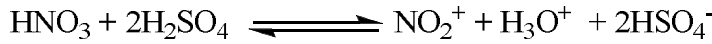
تتميز المواد الأروماتية بقابليتها على أن تتفاعل تفاعلات تعويضية استبدالية مع عدد كبير من المجاميع الكيميائية المختلفة ، مما يتيح المجال أمام إمكانية إنتاج العديد من المشتقات الكيميائية الوسطية الجديدة المختلفة في صفاتها عن المادة الأصلية التي أشتقت منها والتي يمكن استخدامها صناعيا" ، أهم هذه التفاعلات هي تفاعلات التعويض أو الاستبدال الألكتروفيلى كتفاعلات النيترة والألكلة والسلفنة وغيرها.

#### 1. تفاعلات النترته:

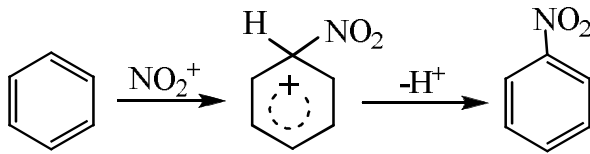
تعد عملية النترته واحده من أقدم العمليات التي استخدمت في مجال الصناعة الكيميائية العضوية ، الهدف الأساسي من هذه العملية هو إنتاج مركبات وسطية تستخدم في صناعة الأصباغ وفي صناعة المتفجرات وصناعة الأيزوسيانات.



يعد أيون النيترونيوم ( $\text{NO}_2^+$ ) في معظم تفاعلات النترته هو المجموعة الألكتروليتية ، تعتمد معظم وحدات النترته الصناعية على استخدام حامض الكبريتيك كعامل مؤين لحامض النتريك لكونه أرخص الحوامض المتوفرة وكما يلي :



ويطلق على مزيج حامض الكبريتيك والنتريك (مزيج الحامض ) أو ( مزيج النترته) ويتم اختيار تركيز هذا المزيج بما يلانم طبيعة المادة المطلوب نيتها ، حيث يتم زيادة تركيز حامض الكبريتيك في المزيج المستخدم لنترته المواد غير الفعالة وهذا يؤدي الى زيادة تركيز أيون النيترونيوم بتراكيز كبيره ، بينما يقلل تركيز حامض الكبريتيك كلما ازدادت فعالية المادة الخام المستخدمة .  
وتتم عملية الارتباط بين أيون النيترونيوم والمادة الأروماتية وفقا لميكانيكية تفاعلات التعويض الألكتروليتي الأروماتي:

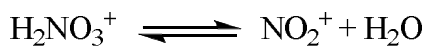


تمتاز معظم مركبات النترات بتحللها الانفجاري، لذلك ينبغي اتخاذ الاحتياطات اللازمة عند تصميم مفاعلات النترته بما يتيح تجنب الظروف التي قد تؤدي الى انفجار هذه المواد ومن العوامل المهمة التي تزيد من قابلية هذه المواد على الانفجار احتوائها على بعض النواتج العرضية التي قد تتكون من تأكسد المادة الأروماتية الخام بفعل مزيج النترته الحامضي، لذلك ولغرض تفادي انخفاض حصيله التفاعل بسبب عمليات الأكسدة العرضية وما تسببه من زيادة احتمالية حدوث انفجار. يتم إعادة اجراء تفاعلات النترته في اخف الظروف الممكنة من حراره وتركيز لمزيج النترته المستخدم وبما يتيح الحصول على معدل سرعة تفاعل مقبول ، كذلك يجب الأهتمام بتصميم منظومات التبريد والمزيج في داخل المفاعل لتأثيرها الكبير على سلامة سير التفاعل.

ومن أهم تفاعلات النترته التي تجري على المركبات الأروماتية والتي لها أهمية صناعية:

#### أ. النيتروبنزين :

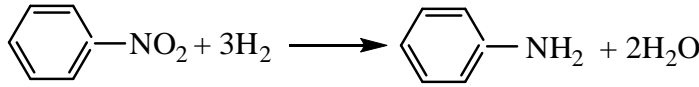
ينتج النيتروبنزين من عملية النيرته المباشرة بأستعمال خليط من حامض النتريك وحامض الكبريتيك . ويمكن إجراء التفاعل إما بطريقة الوجبه أو الطريقة المستمرة . وتجري هذه العملية عن طريق إضافة مزيج يتكون من (53-60%) حامض الكبريتيك و (29-32%) حامض النتريك و (8%) ماء الى البنزين عند درجة حراره  $60^\circ\text{C}$  ، يفصل النيتروبنزين الناتج بالماء للتخلص من الحامض الزائد ومع ذلك يقطر ، الميكانيكية تتم بوجود ايون النيترونيوم الباحث عن النواة والذي يهاجم حلقة البنزين ، يضاف زيادة من حامض الكبريتيك من أجل زيادة تآين حامض النتريك وكما يلي :



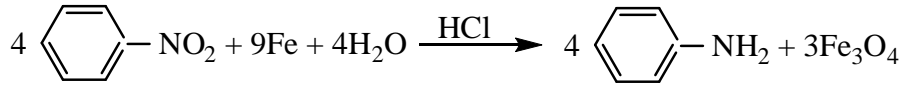
يستخدم النيتروبنزين في صناعة المتفجرات وفي تحضير العديد من المركبات العضوية أهمها الانلين.

**ب. الأنيلين:**

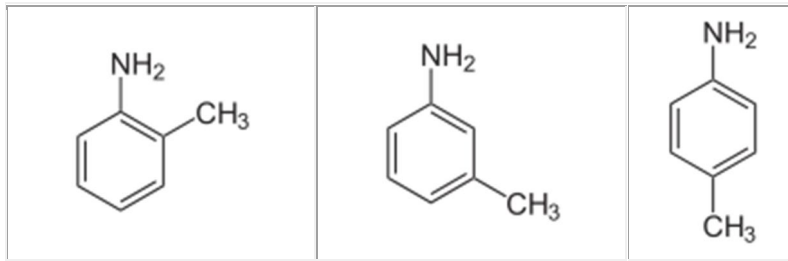
يستخدم الأنيلين في إنتاج الأصباغ النسيجية والمواد الصيدلانية والفوتوغرافية والصناعات المطاطية وأنتاج مضادات الأكسدة وكمحفز لعمليات الفلكنة. هناك عدة طرق لإنتاج الأنيلين أهمها طريقة هدرجة النتروبنزين بوجود عامل مساعد عند درجة حراره  $270^{\circ}\text{C}$  وبوجود عامل مساعد كالححاس في الحالة السائلة أو كبريتيد النيكل المحمول على الألومينا في الحالة البخارية وتكون الحصيـلة 98% من الأنيلين:



والطريقة الأخرى هي طريقة اختزال النتروبنزين داخل مفاعل يحتوي على الحديد كعامل مساعد ومضاف له الماء وحامض الهيدروكلوريك بتركيز 30% لأجل زيادة فعالية العامل المساعد فتبلغ الحصيـلة 96% من الأنيلين الناتج:

**ج. نترتة التولوين:**

تجري عملية نترتة التولوين صناعياً لإنتاج (المونو- نايترو تولوين) (الداي - نايترو تولوين) (تراي- نايترو تولوين) ويعد الأخير من المتفجرات العسكرية المهمة ، أما الأول والثاني فيستخدمان كمواد وسطية لإنتاج التوليدينات toluidine والصبغات النسيجية وغيرها.

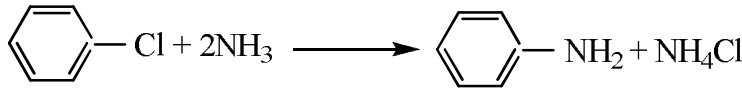


تجري عملية نترتة التولوين بظروف مخففة عن نترتة البنزين وذلك بسبب وجود مجموعة المثلث الدافعة للإلكترونات والمحفزه للحلقة الأروماتية تجاه الارتباط بالمجاميع الألكتروفيلية ، حيث يتكون مزيج التفاعل من 19% حامض النتريك و 58% حامض الكبريتيك و 23% ماء وعند درجة حراره  $55^{\circ}\text{C}$  . وتبلغ حصيـلة التفاعل 36% أورثونترتوتولوين و 4% ميتانترتوتولوين و 60% بارانترتوتولوين يتم فصلها عن بعضها عن طريق عمليات التقطير والبلوره لغرض الحصول عليها بنقاوة عالية.

**د. نترتة الكلوروبنزين:**

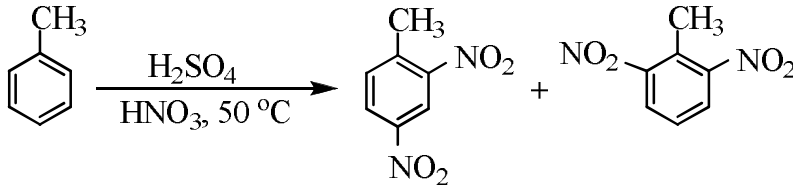
تتطلب نترتة الكلوروبنزين ظروف أقسى مما تتطلب نترتة التولوين والبنزين ، وذلك بسبب وجود مجموعة الكلور الساحبة للإلكترونات والمخففة لفعالية الحلقة الأروماتية تجاه الارتباط بالمجاميع الألكتروفيلية.

وأهم هذه العمليات هي عملية الحصول على الأنيلين عن طريق التحلل الأموني للكلوروبنزين وكلوريد النحاسوز ومحلول الأمونيا عند درجة  $220^{\circ}\text{C}$  وضغط 60 جو.

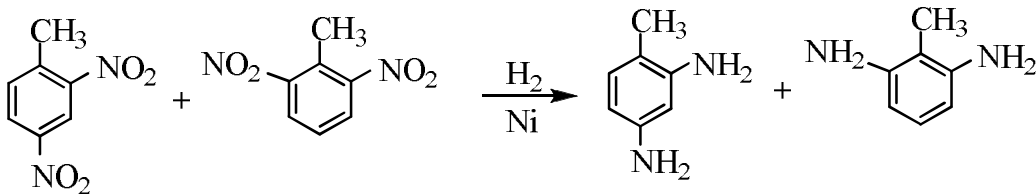


هـ. داي أيزوسيانات التولوين :

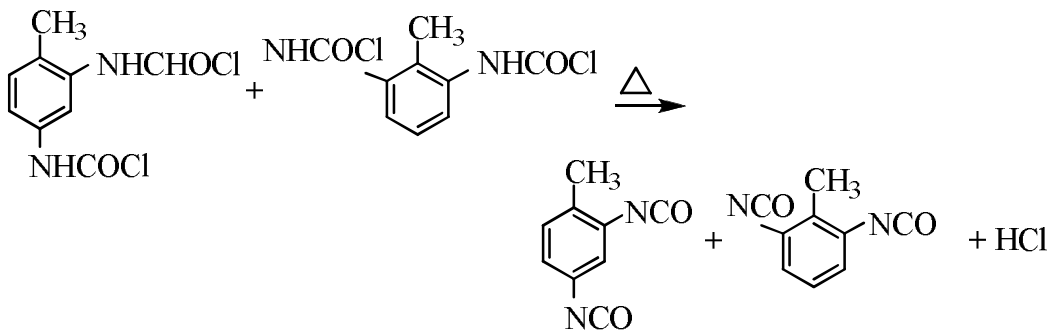
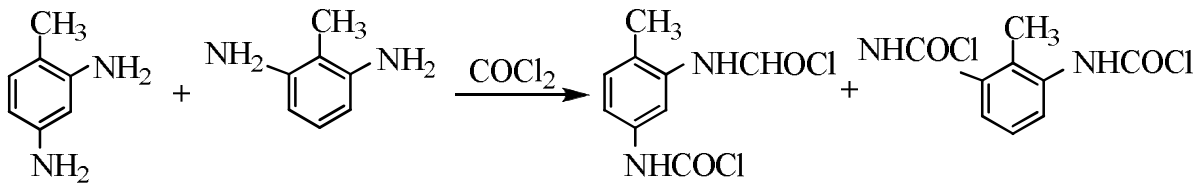
يصنع الداى ايزوسيانات التولوين من التولوين وتجري عملية التصنيع في ثلاث مراحل:  
المرحلة الاولى : أنتاج الداى نترتولوين عن طريق النترتة :



المرحلة الثانية : انتاج داى امينو تولوين عن طريق اختزال الداى نترتولوين باستخدام النيكل كعامل مساعد:



المرحلة الثالثة : انتاج داى ايزو سيانات التولوين وذلك عن طريق مفاعلة داى امينو تولوين مع الفوسجين في سلسلة من التفاعلات وعند درجات حراره تتزايد تدريجيا":



يستفاد من الداى ايزوسيانات التولوين في صناعة البولي يورثان الذي له استخدامات عديده ومتنوعة .

2. تفاعلات السلفنة:

تعتبر تفاعلات السلفنة من التفاعلات المهمة صناعيا" وذلك بسبب :

☒ استخدام المركبات الاروماتية المسلفنة كمواد وسطية لانتاج مشتقات عديدة مختلفة.

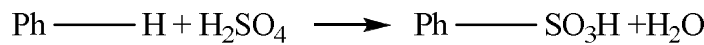
☒ كذلك فإن الصفات التكنولوجية الجيدة التي تكتسبها نواتج التفاعل والتي تتمثل بزيادة الخواص القطبية للجزيئة مما يزيد من قابلية ذوبانها في الماء ، ومن الامثلة على ذلك هو الصبغات النسيجية . حيث يؤدي ادخال مجموعة السلفونيك الى زيادة قابلية الصبغة على الذوبان في الماء، كذلك تساعد مجموعة السلفونيك على تثبيت الصبغة بالنسيج من خلال عملية تكوين ملح ما بين مجموعة السلفونيك في الصبغة ومجموعة الامين الموجودة في النسيج الصوفي.

يمكن اجراء عملية السلفنة باستخدام أي من حامض الكبريتيك المركز، أو الاوليوم ( حامض الكبريتيك الداخن) أو غاز ثالث أكسيد الكبريت كعوامل مسلفنة.

لايفضل استخدام حامض الكبريتيك المركز في عملية السلفنة كثيرا" بسبب سرعة إنخفاض فعاليته نتيجة لكميات الماء المتكونة عرضيا" من التفاعل :

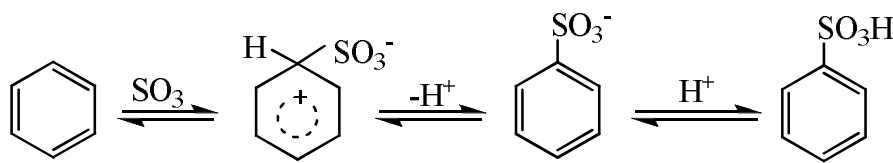
حيث تؤدي كميات الماء المتحرره الى خفض تركيز الحامض مما يستوجب اضافة كميات كبيرة من الحامض او القيام بسحب كمية من الماء المتكونة . وكلا العمليتين تؤدي الى زيادة كمية الكلفة الصناعية.

أما عند استخدام غاز ثالث أكسيد الكبريت في السلفنة فإن فعاليته العالية تؤدي الى صعوبة السيطرة على نواتج التفاعل ويتطلب استخدام طرق خاصة للتعامل معه كخلطة بالهواء مثلا لتقليل تركيزه لكي يمكن بالتالي السيطرة على سرعة التفاعل وعلى كمية الحرارة الناتجة من التفاعل.

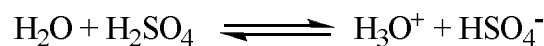
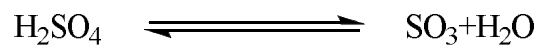


أما عند استخدام الاوليوم ( حامض الكبريتيك الداخن) وهو عبارة عن محلول ثالث أكسيد الكبريت في حامض الكبريتيك كعامل مسلفن ، فيمكن الحصول على نواتج جيدة وتكون كمية الماء المتحرره قليلة وكذلك يمكن السيطرة على سرعة وحرارة التفاعل بسهولة .

عموما" تجري عملية السلفنة وفقا" للميكانيكية الاتية باستخدام ثالث أكسيد الكبريت الذي له دور المجموعة الالكتروفيلية :



وعند استخدام حامض الكبريتيك المركز فإن سير الميكانيكية كما يلي:



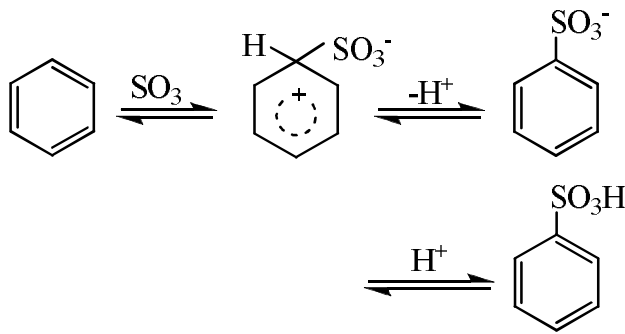
نلاحظ أن أية كمية إضافية من الماء ستخل بالتوازن لصالح التوازن العكسي ، مما يؤدي الى تقليل نسبة ثالث أكسيد الكبريت وبالتالي تقليل العامل المسلفن المستخدم.

عموما تعتمد فعالية هذه العوامل المسلفنة على درجة تركيزها في مزيج التفاعل حيث تزداد الفعالية بزيادة التركيز وتنخفض بانخفاضه ، كذلك تتأثر درجة التركيز المطلوبة بفعالية المركب الاروماتي المستخدم والتي تعتمد على طبيعة ونوعية المجاميع المعوضة المرتبطة به، فكلما زادت فعالية المركب الاروماتي تجاه عملية السلفنة كلما قل تركيز العامل المسلفن المطلوب.

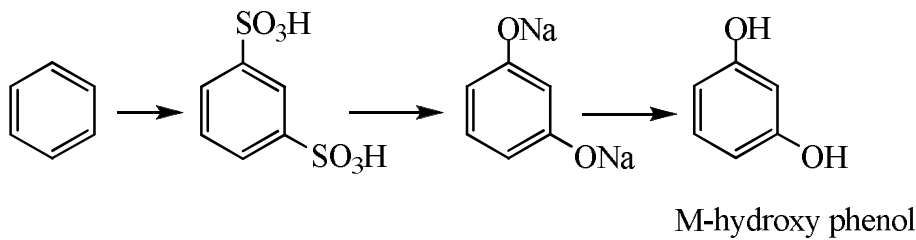
وتعد مجموعة السلفونيك من المجاميع المخفضة لفعالية الحلقة الاروماتية تجاه الارتباط بمجموعة سلفونيك ثانية ومن الامثلة على عملية السلفنة المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية هي :

#### أ. سلفنة البنزين :

يمكن سلفنة البنزين في درجات حرارة بين  $70-110^{\circ}\text{C}$  وبأستخدام حامض الكبريتيك المركز، وينبغي في هذه الحالة ازالة الماء بعملية تقطير مستمرة ، وكذلك يمكن اجراء عملية السلفنة على البنزين بأستخدام الاوليوم وفي حدود  $80^{\circ}\text{C}$  وكما يلي :

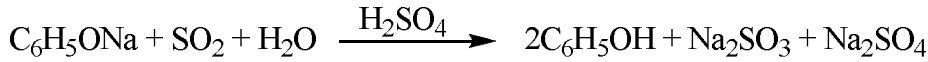
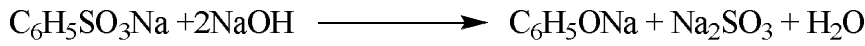
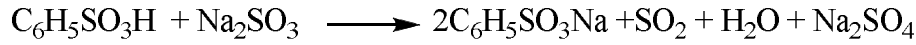


أما عملية السلفنة بغاز ثالث أكسيد الكبريت فتعطي كميات كبيرة من النواتج العرضية مثل الداى فنيل سلفون ولا تحظى بأهمية صناعية كبيره. من ناحية أخرى تتطلب عملية ادخال مجموعة حامض السلفونيك ثانية على الحلقة الاروماتية ظروفًا أقسى مما تتطلبه عملية ادخال المجموعة الأولى وتستخدم مثل هذه المواد المحضرة التي تحتوي على أكثر من مجموعة سلفونيك كحامض (1،3- داى سلفونيك البنزين) في أنتاج العديد من المركبات الأخرى مثل أستخدامها في أنتاج (ميثا- هيدروكسي فينول) أو ما يعرف بأسم (الريسوسينول) وكما يلي:

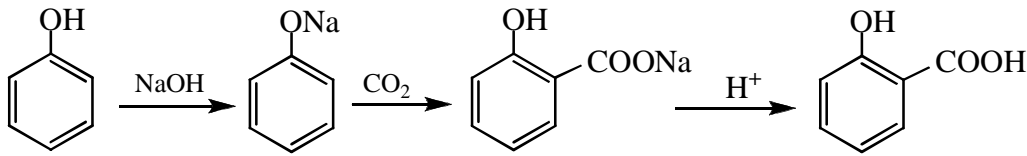


يستخدم حامض بنزين سلفونيك في صناعة الفينول، حيث يضاف حامض البنزين سلفونيك الى حوض التعادل الحاوي على محلول كبريتيت الصوديوم أو كاربونات الصوديوم ، نتيجة

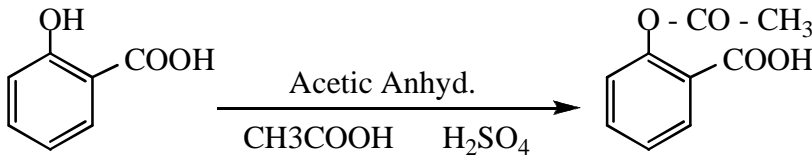
التفاعل يتكون راسب عبارة عن سلفونات بنزين الصوديوم والتي يتم فصلها عن المحلول ومن ثم تعامل مع هيدروكسيد الصوديوم يتم فصل الفينول عن بقية النواتج ثم يقطر ، ويجب السيطرة على درجة الحرارة وزمن التفاعل :



للفينول استخدامات كثيرة فهو يدخل في صناعة الراتنجات الفينولية والكابرولاكتام وحامض الاديبيك وحامض السلسليك وكما يلي :

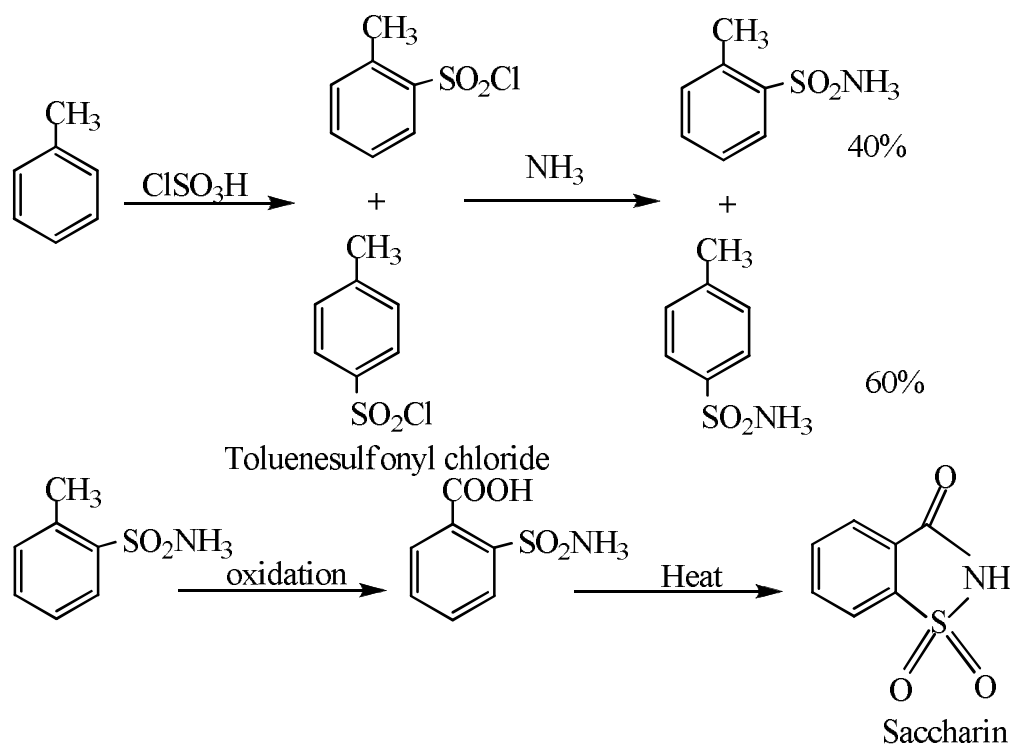


يستخدم حامض السلسليك في إنتاج الاسبرين وكما يلي:

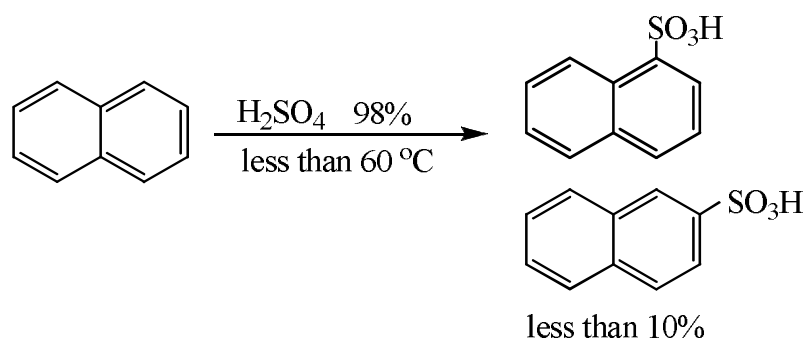


ب. سلفنة التولوين :

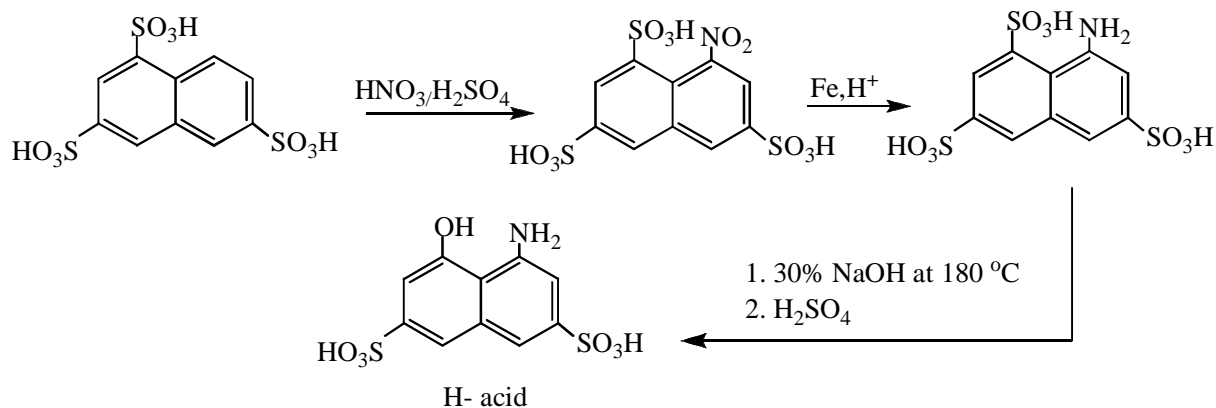
يستخدم حامض سلفونيك التولوين كمادة وسيطة لإنتاج الكريسول وكذلك لإنتاج مادة السكرين ، حيث يتم في البدايه أنتاج مادة كلوروسلفونات التولوين من خلال تفاعل التولوين مع زيادة من حامض الكلوروسلفونيك في درجة حرارة من صفر الى 5 °C - ، ثم بعد ذلك مفاعلة كلوروسلفونات التولوين مع الامونيا ، ثم إجراء أكسده فينتج ما يسمى السكرين:

**ج. سلفنة النفتالين:**

تمتاز حوامض سلفونيك النفتالين ومشتقاتها بأهميتها الصناعية في مجال صناعة المركبات الوسطية لأغراض الصبغات النسيجية. ويمكن لمجموعة حامض السلفونيك أن ترتبط مع النفتالين في مواقع (1) في ظروف ودرجة حراره مخففه أقل من 60 °C ، أما إذا أرتفعت درجة الحرارة الى حدود 160 °C عند ذلك تكون نسبة الارتباط في موقع (2) في حدود 85% من الناتج الكلي لعملية السلفنة، وكلا المركبين يستخدمان في أنتاج الصبغات النسيجية:

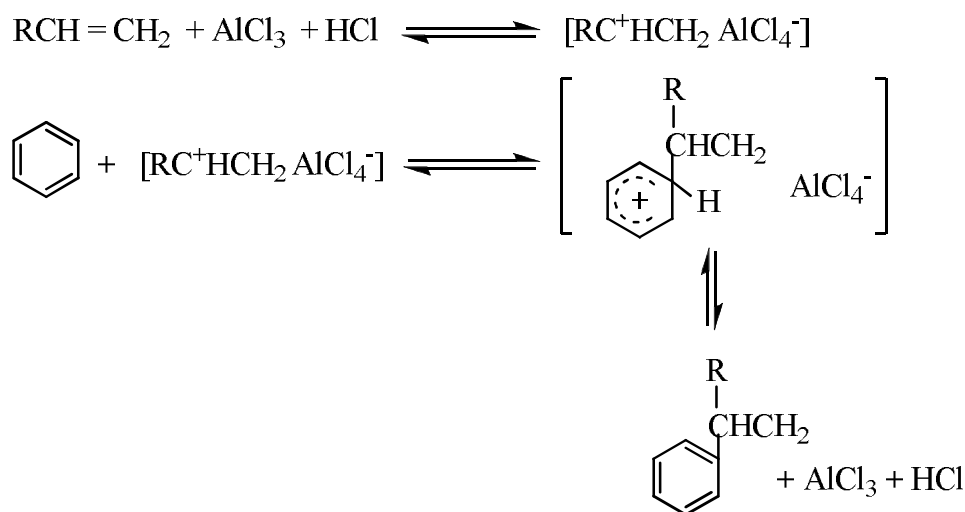


كذلك يمكن الحصول على مشتقات النفتالين حاوية على أكثر من مجموعتي سلفونيك وهي تستخدم في أنتاج مركبات صبغية مهمة مثل استخدام المركب الاتي في أنتاج مركب يعرف بأسم ( حامض - H ) وهو يستخدم في صناعة الصبغات النسيجية:



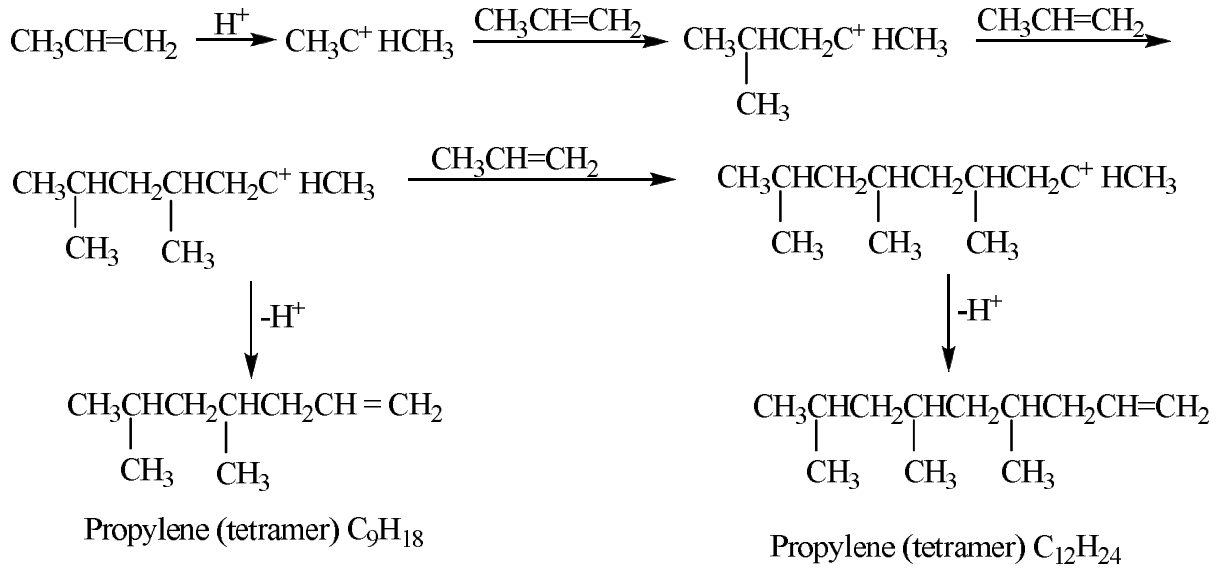
### 3. تفاعلات الإلكلة:

يمكن إجراء عملية الإلكلة باستخدام أكثر من نوع من العوامل المؤلكلة الا أن أكثر هذه الأنواع استخداماً على النطاق الصناعي هي المواد الأوليفينية وذلك نظراً لكونها إحدى نواتج الصناعات البتروكيميائية وتوفرها وبكلفة قليلة قياساً إلى بقية عوامل الإلكلة الأخرى. تتفاعل جزيئة الأولفين مع العامل المساعد الذي غالباً ما يتكون من كلوريد الألمنيوم اللاماني مع قليل من كلوريد الهيدروجين حيث يتكون أيون الكربونيوم أو يتكون معقد مستقطب من جزيئة الأولفين والعامل المساعد ويجري التفاعل كما يلي:

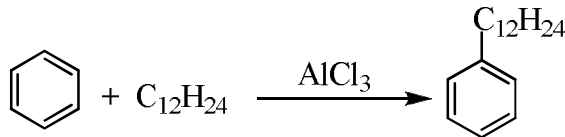


من مميزات تفاعلات الإلكلة إنها غالباً ما يصبحها إعادة الترتيب المجموعة الألكيلية ، وكذلك يصاحبها مركبات متعددة التعويض نتيجة مجموعة الألكيل التحضيري على الحلقة الأروماتية تجاه إرتباطات جديدة مع مجموعة الألكيل المهاجمة لذلك يتم زيادة المادة الأروماتية نسبة إلى العامل المؤلكل بهدف التقليل من المواد الأروماتية متعددة الألكيل والمتكون عرضياً" من التفاعل. يستخدم هذا النوع من التفاعلات في إنتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الستايرين والاثيل بنزين والكيومين ( ذكرت جميعها سابقاً" ) وأخرى مثل الكيالات البنزين المستخدمة في صناعة المنظفات ، حيث يتم إنتاجها من تفاعل جزيئة ألكين ذات 12 ذرة كربون مع البنزين ، ويتم إنتاج جزيئة الألكين وكما يلي :





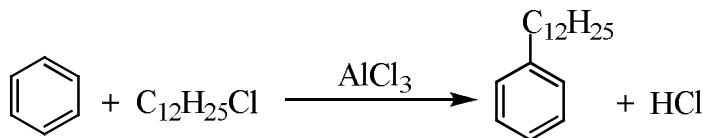
وبمفاعلة البنزين مع جزيئة البروبلين تترامر (tetramer) يتكون ألكيل البنزين:



هذا النوع من المنظفات التي تحتوي على ألكيلات بنزين متفرعة تكون قابلية التحلل البيولوجي واطئة لها ، وذلك بسبب إرتفاع درجة التفرع في المجموعة الألكيلية الجانبيه وهذا يؤدي الى تكوين الرغوة التي تغطي بشكل دائم المسطحات المائية ومراكز تجمع مياه المجاري والتي تسبب في النهاية القضاء على الحياة المائية ، هذه المشاكل أدت إلى إيقاف إنتاج هذا النوع من الكيالات البنزين المتفرعة والاستعاضة عنه بألكيلات البنزين ذات السلاسل الألكيلية المستقيمة (الخطية) والتي تمتاز بسهولة تحللها البيولوجي.

نحصل على الألكيلات المستقيمة لإنتاج ألكيلات البنزين الخطية من مصدرين أساسيين:  
الاول : من عمليات التكسير الشائعة.

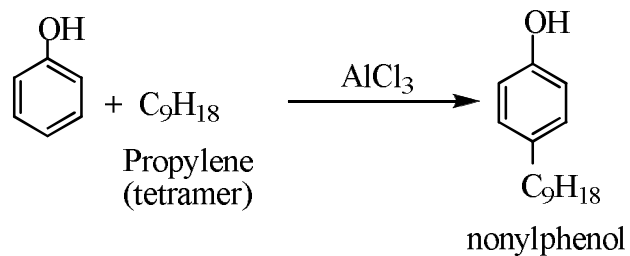
والثاني : فصل هذه المركبات من الأجزاء النفطية باستخدام طريقة الفصل عن طريق تقنية المناخل الجزيئية أو خلال تكوين معقدات مع اليوريا ، ثم تعامل الالكانات المفصولة مع الكلور للحصول على مزيج الألكانات الكلورة الذي يمكن إستخدامه كعامل مؤكل مباشرة . حيث يستخدم كلوريد الالمنيوم اللامائي كعامل مساعد عند استخدام الالكانات الكلورة كعامل مؤكل حيث يتم إجراء التفاعل في 40 °C وباستخدام زيادة من البنزين لتجنب تكوين متعدد التعويض وكما يلي:



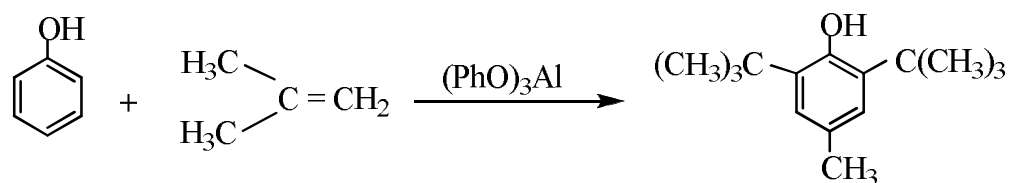
الكيلات الفينول :

تستخدم الكيلات الفينول كمواد وسطية في انتاج العوامل الفعالة للسطح مثل نونيل- الفينول

: nonylphenol



كما تستخدم الكيلات الفينول في انتاج بعض العوامل المضادة للاكسدة وكما يلي:



## المحاضرة الخامسة

# المركبات الهالوجينية في الصناعات البتروكيميائية

تتحدد أهداف عملية هلجنة المواد الهيدروكاربونية والاروماتية في الصناعات البتروكيميائية بهدفين رئيسيين: الاول : هو إدخال ذرة الهالوجين على الجزيئة بهدف الحصول على مركبات جديدة ذات خواص تكنولوجية معينة أو مرغوبة .

والثاني: هو الاستفادة من هذه المجموعة لاحقاً" في عمليات كيميائية مثل الازاحة والحذف لادخال مجاميع كيميائية معينة على الجزيئة الاصلية.

تعتمد طبيعة المركبات الهالوجينية على طبيعة الجزيئة الهيدروكاربونية مثل الازاحة والحذف لادخال مجاميع كيميائية معينة على الجزيئة الاصلية.

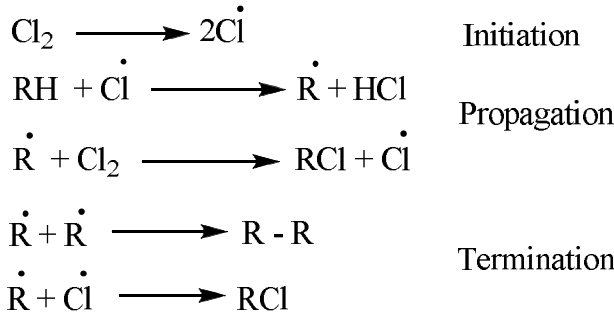
تعتمد طبيعة المركبات الهالوجينية على طبيعة الجزيئة الهيدروكاربونية، وعلى نوع ذرة الهالوجين المرتبطة بها وعلى موقع الارتباط وعلى عدد ذرات الهالوجين المرتبطة بالجزيئة الهيدروكاربونية ، لذلك نجد أن نواتج عملية الهلجنة يمكن أن تستخدم في مجالات عديدة ومتنوعة ومتباينة مثل البوليمرات والاصباغ النسيجية والمذيبات والادوية والمبيدات الحشرية والمطهرات ومبيدات الاعشاب وغير ذلك.

عموماً" نلاحظ أيضاً" أن كلوريدات الالكيل هي من أهم وأكثر المركبات الالكيلية شيوعاً" بسبب سهولة عملية الكلوره وأنخفاض كلفتها قياساً" ببقية أفراد عائلة الهالوجينات الأخرى ويرجع ذلك بالدرجة الأولى الى أنخفاض سعر الكلور نسبة الى بقية الهالوجينات.

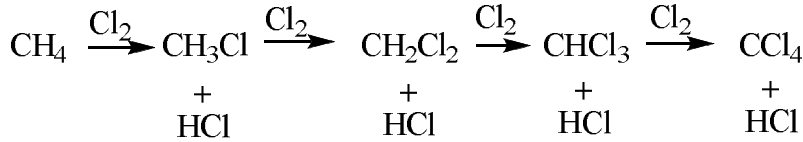
ومن أهم الصناعات الهالوجينية المستخدمة بشكل واسع هي:

### 1. كلوريدات الميثان:

تشمل هذه المركبات كلوريد وكلوريد المثلين والكلورفورم ورابع كلوريد الكربون. تنتج هذه المواد عن طريق كلورة الميثان حيث يتم التفاعل عن طريق جذور الحره وبوجود تحفيز لخطوة البدء ويكون ذلك أما ضوئياً" أو حرارياً" بتسخين المواد الى حدود حراريه بين 350-750 °C ، حيث يتم تحفيز عملية أنشطار جزيئة الكلور وتكوين جذور الكلور الحره وكمايلي:



ويصاحب هذا التفاعل ، تفاعل جزء من كلوريد المثل مع الكلور ثانياً ليعطي كلوريد المثلين الذي يتفاعل جزء منه أيضاً" مع الكلور ليكون الكلورفورم الذي يتفاعل جزء منه أيضاً" مع الكلور ليعطي رابع كلوريد الكربون وكما يلي:



يمكن السيطرة على التفاعل والتحكم بكمية النواتج الأربعة حسب الرغبة ، وذلك من خلال التحكم بكمية الميثان الذي يتحول ، وذلك بالسيطرة على كمية الكلور المضافة . ويرجع سبب تكون أكثر من ناتج واحد لعملية كلورة للميثان بسبب الفعالية العالية لكلوريد المثل ، تجاه الكلورة والتي تزيد عن فعالية الميثان ، حيث تكون قابلية أنتزاع ذرة الهيدروجين من جزيئة كلوريد المثل أسهل من أنتزاعها من جزيئة الميثان.

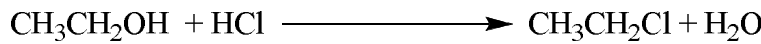
من مساوئ هذه العملية عدم توفر المواد الأولية بكلفة رخيصة وخاصة الميثان وكذلك الناتج العرضي الناتج من هذه العملية والمتمثل بكلوريد الهيدروجين ، حيث نصف كمية الكلور المضافة تكون كلوريد الهيدروجين.

يستخدم كلوريد المثل كمادة أولية لإنتاج السليكونات وغيرها من المواد الصناعية، اما كلوريد المثلين فيعد من المذيبات الصناعية المهمة لكونه مذيب جيد وغير قابل للاحتراق ، أما الكلورفورم فإنه يستخدم بشكل رئيسي في إنتاج مركبات الكلورفلورميثان ، وغاز الفريون الذي يستخدم في التجميد ، وكذلك يعد الكلورفورم كمذيب جيد ومادة مخدرة. أما رابع كلوريد الكربون يستخدم في إنتاج مركبات الكلورفلورميثان وفي مجال إطفاء النيران ويستخدم ايضا" كمذيب.

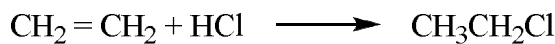
## 2. كلوريد الأثيل :

يتم إنتاج كلوريد الأثيل بطريقتين :

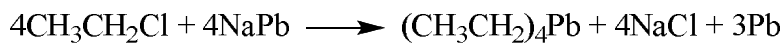
الطريقة الأولى : عن طريق مفاعلة الكحول الإيثيلي مع كلوريد الهيدروجين وبوجود الزنك كعامل مساعد حيث تبلغ الحصيله أكثر من 95% وكما يلي:



الطريقة الثانية : عن طريق مفاعلة الإيثيلين مع كلوريد الهيدروجين ، حيث تجري هذه العملية بوجود كلوريد الألمنيوم كعامل مساعد وكما يلي:



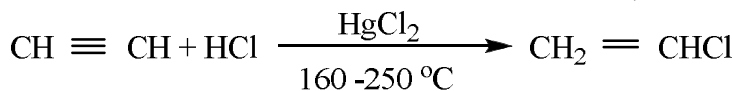
يستفاد من غالبية كلوريد الأثيل الناتج في صناعة رابع اثيل الرصاص الذي يستخدم كمانع للفرقه في البنزين ( الكازولين) المستخدم في السيارات كما سبق ذكره.



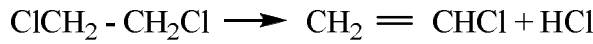
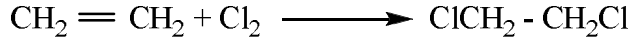
## 3. كلوريد الفنيل :

سائل شفاف عديم اللون ذو درجة غليان واطنة . تتبع أهمية هذه المادة من أمكانية استخدامها لتصنيع مادة البولي فنيل كلورايد الذي يعد من البلاستيكيات الحرارية المهمة الشائعة الاستعمال.

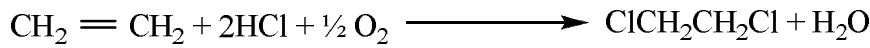
الطرق القديمة لإنتاج كلوريد الفينيل كانت من تفاعل الإيثيلين مع كلوريد الهيدروجين بوجود كلوريد الزنبيق المحمول على الكربون المنشط في 160-250 °C :



ولكن بسبب ارتفاع سعر مادة الاستيلين أدى الى التفكير بالاستعانة عن مادة أخرى هي الاثيلين . يعتمد هذا الاسلوب على مفاعلة غاز الاثيلين مع الكلور لانتاج ( الاثيلين داي كلورايد) ويتم هذا التفاعل في درجة  $25-50^{\circ}\text{C}$  . وتستخدم بعض الكلوريدات المعدنية مثل كلوريد الحديدك لتحفيز التفاعل ومنع تكوين النواتج العرضية ، بعد ذلك يعامل الاثيلين داي كلورايد حراريا" لسحب جزيئة كلوريد الهيدروجين منه، ويتم ذلك بأمراره في فرن درجة حرارته بين  $500-550^{\circ}\text{C}$  وتحت ضغط حوالي 24 جو، وتدعى هذه الطريقة بطريقة الكلورة المباشرة:



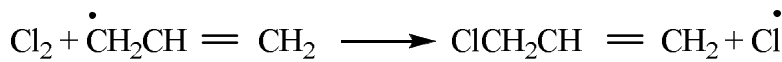
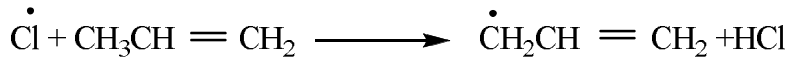
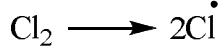
لغرض الاستفادة من كلوريد الهيدروجين المتكون كناتج عرضي ، يفاعل كلوريد الاثيلين مع كمية جديدة من الاثيلين وبوجود الاوكسجين ليتكون لدينا الداى كلورواثيلين الذي يضخ الى فرن المعالجة الحرارية لتحويله الى كلوريد الفينيل وتسمى هذه الطريقة بطريقة الكلورة الاوكسجينية وكما يلي:



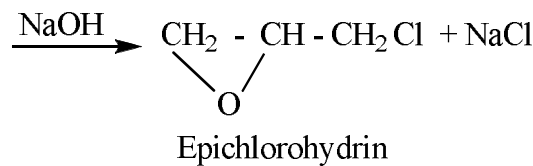
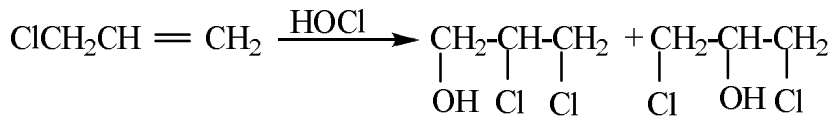
يستخدم كلوريد الفينيل لانتاج البولي كلوريد الفينيل والذي له استخدامات واسعة في مجال التوصيلات الكهربائية والكابلات وفي صناعة الافلام الرقيقة والالواح والانابيب والارضيات والقناني والمعدات المنزلية المختلفة.

#### 4. كلوريد الأثيلين:

يصنع كلوريد الاثيلين من تفاعل البروبين مع الكلور عند درجة  $300^{\circ}\text{C}$  حيث نتيجة الحرارة العالية يحدث انشقاق لجزيئة الكلور وتتولد الجذور الحرة الكلورية التي تهاجم جزيئة البروبين وكما يلي :



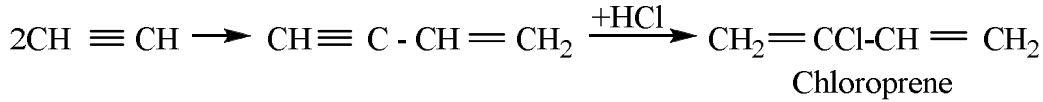
يستخدم كلوريد الاثيلين في انتاج الايبى كلوروهيدرين Epichlorohydrin عن طريق مفاعلة كلوريد الاثيلين مع الهايبوكلوريد، حيث ينتج مركب (الداي كلوروهيدرين) هذا الناتج يعامل مع هيدروكسيد الصوديوم لنحصل على الايبى كلوروهيدرين وكمايلي :



يستخدم الأبيي كلوروهيدرين في صناعة الايبوكسيدات التي تستخدم كمادة أولية في إنتاج الراتنجات الايبوكسيدية .  
كذلك يستخدم كلوريد الاثيل في صناعة الكحول الأليلي وكذلك أليل أمين ذو الاستخدامات الواسعة.

### 5. كلوروبرين :

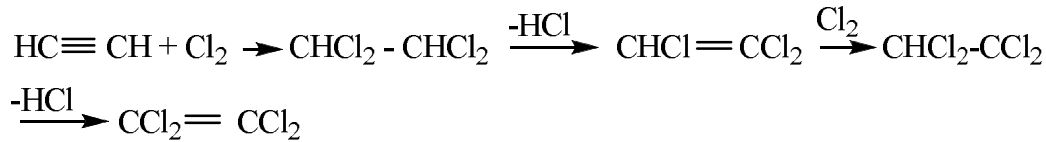
يتفاعل الأستيلين بوجود كلوريد الأمونيوم النحاسوزي كعامل مساعد ليعطي الفينيل أستيلين ، ثم يتم مفاعلة الفينيل أستيلين مع حامض الهيدروكلوريك ليعطي (2- كلورو-1،3- بيوتاديين ) أو ما يدعى الكلوروبرين وكما يلي:



وتستخدم مادة الكلوروبرين في إنتاج درجات مختلفة من بعض أنواع المطاط ذو المواصفات الخاصة المقاومة للدهون (مطاط النيوبرين).

### 6. بيروكلورواثيلين :

ينتج البيروكلورواثيلين (1،1،2،2- تترا كلورواثيلين) من الاستيلين عن طريق إضافة الكلور الى الاستيلين عند  $300^\circ\text{C}$  وبوجود كلوريد النحاس كعامل مساعد كما يلي:

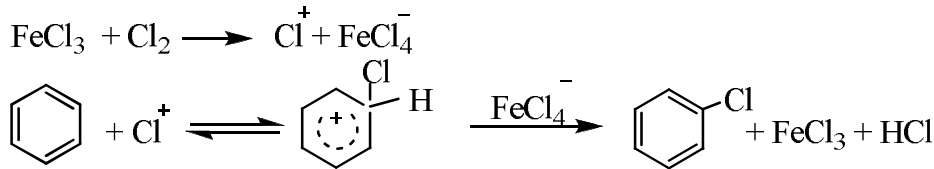


يستخدم البيروكلورواثيلين كمذيب في التنظيف الجاف ومادة أولية لإنتاج عدد من المركبات الكلورينية.

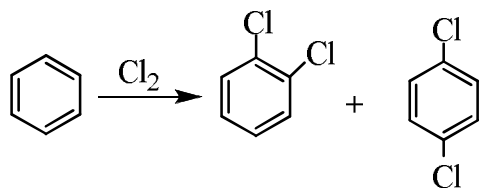
### 7. كلورة البنزين :

استخدم كلوروبنزين في إنتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الفينول والانلين وكذلك الكلورنايتروبنزين والكلوروداينيتروبنزين والداي كلوروبنزين ومادة DTT التي تستخدم كمبيد حشري وغيرها من المواد الأخرى.

يتكون كلورو بنزين عن طريق تفاعل البنزين في الحالة السائلة مع الكلور بوجود كلوريد الحديد كعامل مساعد وتتم الميكانيكية كما يلي :



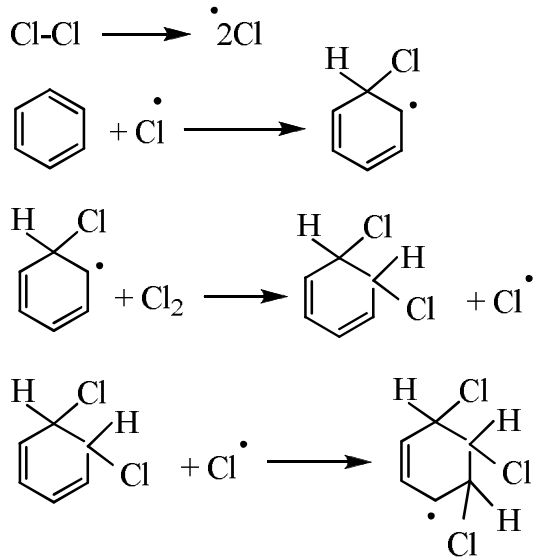
يؤدي ارتباط ذرة الكلور بالحلقة الاروماتية الى تقليل فعالية الحلقة تجاه الارتباط بذرة كلور جديدة ، وبالرغم من ذلك فإنه يتم أيضا" وبظروف أكثر شدة تحضير مركب ( الباراداي كلورو بنزين) وكما يلي :



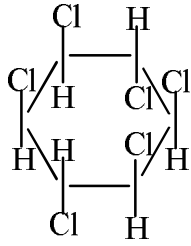
حيث ينتج (البارا داي كلورو بنزين) بكميات كبيرة ويستخدم كمادة مكافحة لعثة الملابس وكمزيل للروائح ، أما الأورثو داي كلورو بنزين فيستخدم كمركب وسطي لانتاج العديد من المركبات الوسيطة المستخدمة في صناعة الصبغات النسيجية وفي صناعة المبيدات الحشرية.

### 8. هكساكلوريد البنزين :

يعد مركب هكساكلوريد البنزين أو (سداسي كلوروهكسان) من المبيدات الحشرية الجيدة والواسعة الاستخدام والذي يطلق عليه تجارياً " (الليندين)  $C_6H_6Cl_6$  Lindane ، حيث له تأثير سمي على الحشرات ، ويوجد الكثير من المركبات الكيميائية التي لها تأثير سمي على الحشرات . إلا أن عملية اختيار ما هو صالح للاستخدام كمبيد تخضع إلى الكثير من الشروط والمتطلبات مثل كمية التركيز القاتل ومعدل سرعة نفوذ المبيد إلى جسم الحشرة ومعدل سرعة تعطيله للفعاليات البيولوجية داخل جسم الحشرة هذا بالإضافة إلى متطلبات أخرى مثل الثباتية الكيميائية للمبيد تجاه العوامل الطبيعية من مطر وشمس وحرارة جو ودرجة سميته على أشكال الحياة الأخرى وكذلك كلفة إنتاجه وغيرها. يصنع الهكساكلوروهكسان عن طريق إضافة الكلور إلى البنزين تحت تأثير الضوء ، حيث تتكون جذور الكلور الحرة التي تهاجم جزيئة البنزين وكما يلي:

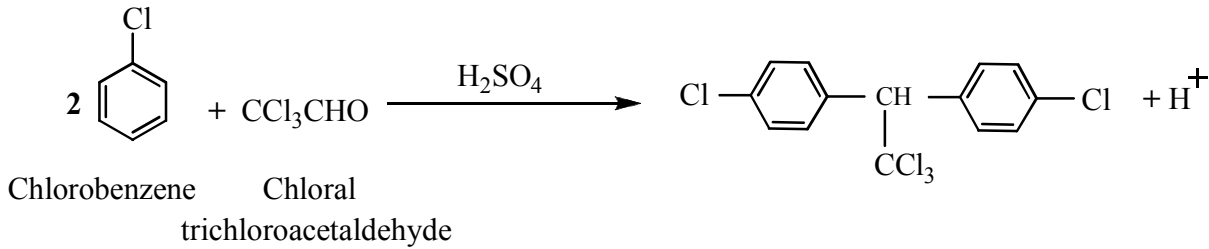


يستمر التفاعل المتسلسل إلى أن نحصل على الهكساكلوروهكسان وتكون حصيلة التفاعل ثمانية أيزومرات ، وقد وجد أن كاما-سداسي كلورو هكسان هو الأيزومر الوحيد بين هذه الأيزومرات الثمانية الذي يمتلك خواص مبيد حشري ، ويمكن الحصول على هذا الأيزومر عن طريق السيطرة على التفاعل وتغيير كمية الكلور المضاف.



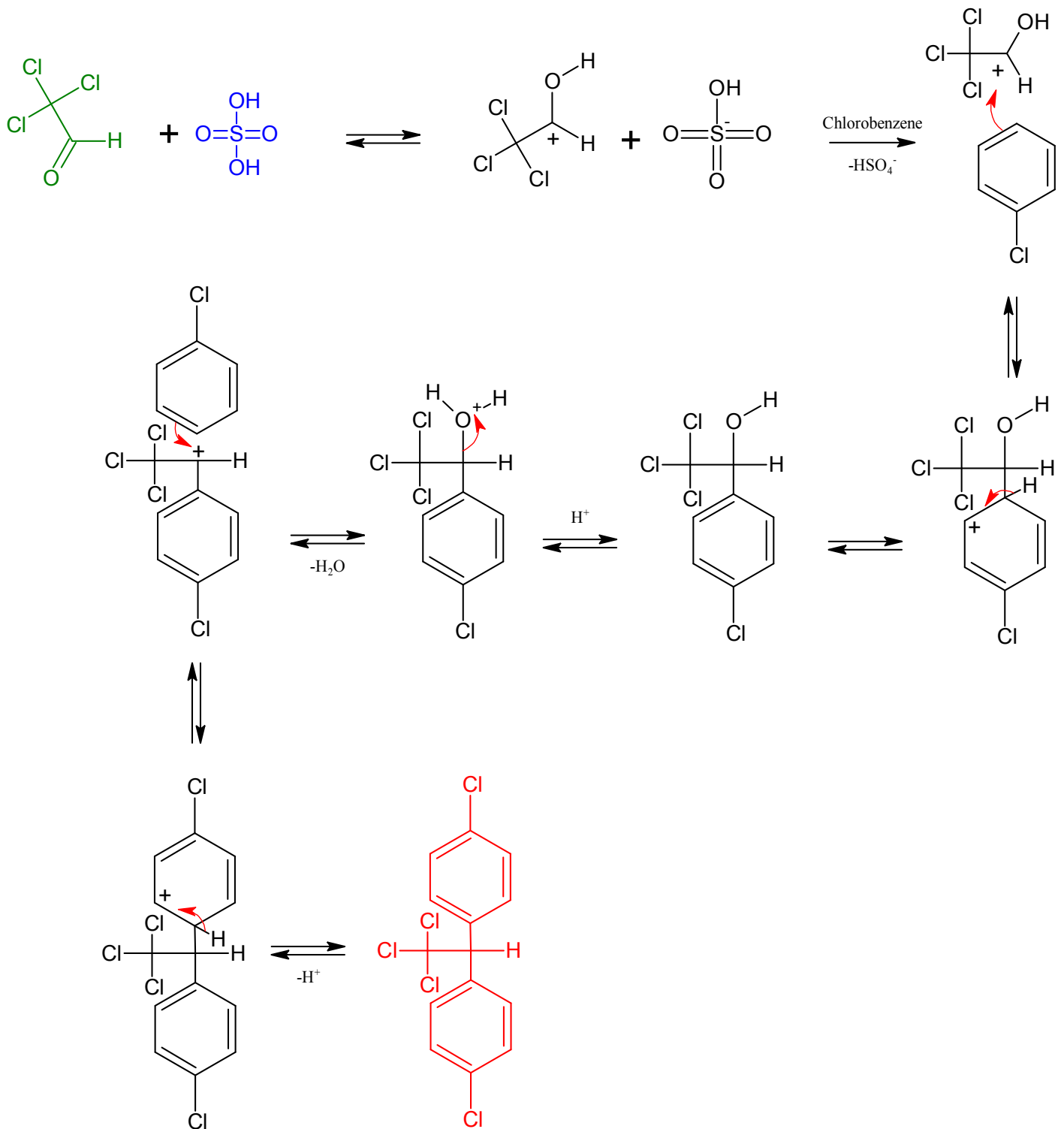
9. داي كلوروداي فنيل تراي كلورو ايثان (dichlorodiphenyltrichloroethane) DDT :

من المبيدات التي أكتسبت شهره كبيره خلال فترة ما بعد الحرب العالمية الثانية ، حيث ينتمي الى طائفة المبيدات الكلورية ويمتاز بفعاليتها السمية القوية أتجاه طائفة كبيره من الحشرات مع سمية محدوده للبانن ، ويؤثر هذا المبيد سميًا" على معدة وجلد والجهاز التنفسي للحشرات، مما يتيح تأثير سريع وحاسم ، كذلك يتميز هذا المبيد بتكاليف أنتاجه الواطئة ، الا أنه يعتبر من المركبات الكيميائية الثابته الغير قابلة للتحلل مما يؤدي الى اعتباره احد المركبات المسببه للسرطان في الانسان. عموماً" فأن هذا المركب يصنع من تكثيف الكلوروبنزين مع الكلور وبوجود حامض الكبريتيك المركز كعامل مساعد وكما يلي:



وتتم الميكانيكية كما يلي:





## المحاضرة السادسة

# عمليات الأكسدة في الصناعات البتروكيميائية

تعد عمليات أكسدة المواد الهيدروكاربونية واحده من العمليات التحويلية المهمة التي يمكن بواسطتها تصنيع طائفة كبيره من المشتقات النفطية.

وعمليات الأكسدة هي أما عمليات أكسدة جزئية أو عمليات أكسدة كلية:

عمليات الأكسدة الجزئية للمواد الهيدروكاربونية وهي واحده من العمليات التحويلية في التفاعلات البتروكيميائية والتي تتضمن كسر أو اصر كاربون- كاربون وأواصر كاربون – وهيدروجين وتشكل أو اصر كاربون – أو كسجين جديدة.

أما عندما نترك الخامات الهيدروكاربونية تتأكسد كلياً" فإن الناتج النهائي للعملية سيكون الماء وثاني أكسيد الكربون وكمية من الطاقة المتحرره تختلف باختلاف طبيعة المادة المتأكسدة.

لذلك فإن تفاعلات الأكسدة الكلية هي تستخدم لغرض الحصول على الطاقة ، أما تفاعلات الأكسدة الجزئية تستخدم لانتاج عدد كبير من المشتقات الهيدروكاربونية كالكحولات والالديهيدات والكيوتونات والحوامض العضوية.

وتمتاز تفاعلات الأكسدة بأنها تفاعلات باعثة للحرارة نتيجة الطاقة المتحررة من كسر الاواصر ، ويجب السيطرة على درجة الحرارة لمنع عملية حدوث أكسدة كلية للمركبات الهيدروكاربونية التي ستتحول عندئذ الى ماء وثاني اوكسيد الكربون وطاقة كلما ارتفعت درجة حرارة التفاعل عن الحد المقرر.

## أنواع عمليات الأكسدة

تقسم الأكسدة الجزئية حسب عمل المحفز ونوع الطور المستخدم في التفاعل وكما يلي:

1. عمليات الأكسدة غير المحفزة في الطور السائل.
2. عمليات الأكسدة المحفزة في الطور السائل.
3. عمليات الأكسدة غير المحفزة في الطور البخاري.
4. عمليات الأكسدة المحفزة في الطور البخاري.

عموماً" أن عمليات الأكسدة الغير محفزة سواءاً" في الطور السائل أو البخاري تسير من خلال ميكانيكية الجذور الحره وهذا يؤدي الى أنتاج مركبات اوكسجينية مختلفة.

في حين أن عمليات الأكسدة المحفزة سواءاً" في الطور السائل او البخاري تميل الى أن تكون أكثر إنتقائية وأسرع إكتمالاً" مما يؤدي الى زيادة كمية الانتاج المطلوب مع التقليل من شدة الظروف المستخدمة.

يمكن إجراء عملية الأكسدة للمركبات الهيدروكاربونية باستخدام عوامل مؤكسدة مثل برمنكنات البوتاسيوم وداي كرومات الصوديوم ، وحامض النتريك و الكلوروهايوكلوريت الصوديوم وبيروكسيد

الهيدروجين والاوزون ..... وغيرها. هذه العوامل تستخدم في حالة تصنيع أنواع من المنتجات الكيميائية محدودة الانتاج ، أما في حالة إنتاج كميات كبيرة صناعيا" ، يفضل استخدام عوامل مؤكسدة رخيصة مثل الهواء والاكسجين النقي.

## أولاً- عمليات الأكسدة الغير محفزة في الطور السائل

يتم إجراء هذه التفاعلات عادة بإمرار الهواء على المادة الهيدروكربونية المسخنة الى درجات حرارية معتدلة، وتتصف هذه التفاعلات بعشوائية، نظراً لحدوثها من خلال ميكانيكية الجذور الحرة مما يؤدي الى تكوين العديد من النواتج العرضية لذلك يكون هذا النوع من الأكسدة غير محبذة صناعياً، ويمكن زيادة أنتقانية هذه العملية باستخدام كميات قليلة من الأوكسجين ، كما تعطي عملية الأكسدة غير المحفزة للهيدروكربونات البارافينية في الحالة السائلة نواتج حامضية ذات اعداد كربون أصغر من عدد ذرات الكربون للجزيئة الاصلية وينتج ذلك عن أنشطار او اصر كربون – كربون في الجزيئة الاصلية خلال عملية الأكسدة.

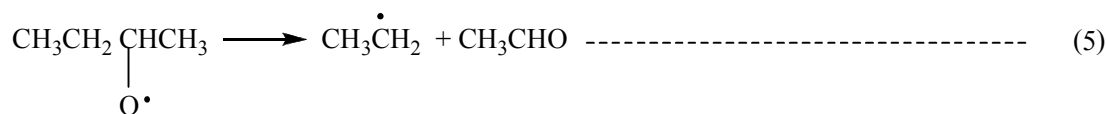
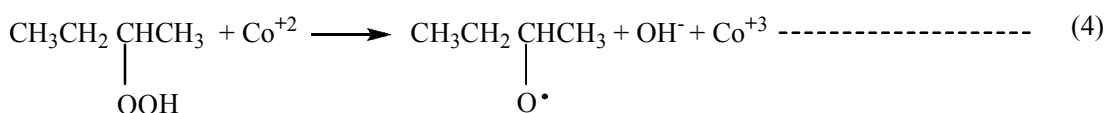
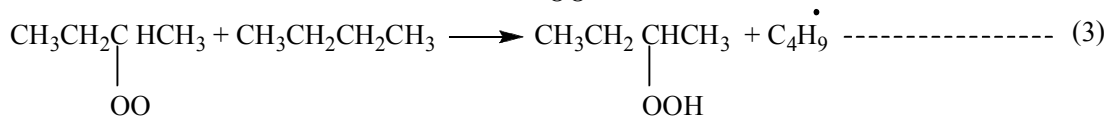
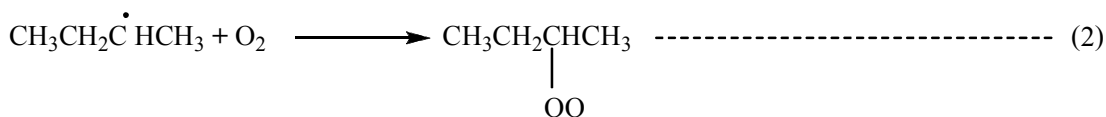
ومن التطبيقات المهمة على هذا النوع من الأكسدة هي:

### أ. إنتاج الفينول من أكسدة الكيومين:

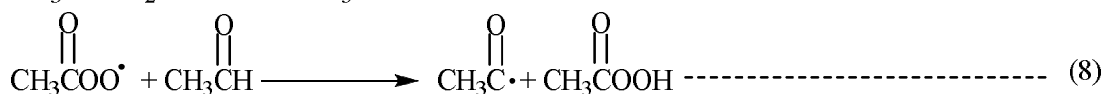
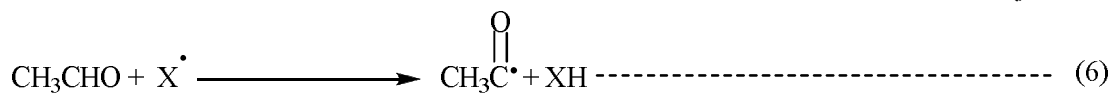
يتم الحصول على الفينول عن طريق أكسدة مادة الكيومين بالهواء أو الأوكسجين ( شرحت سابقاً).

### ب. إنتاج حامض الخليك :

من أهم الطرق القديمة لإنتاج حامض الخليك هو طريقة أكسدة الاستالديهيد ، وكذلك طريقة إنتاجه من تفاعل الميثانول مع أول اوكسيد الكربون بوجود عامل مساعد من الكوبلت. حالياً" يستخدم البيوتان الذي يعتبر أحد المكونات الرئيسية للغاز الطبيعي كمادة أولية لإنتاج حامض الخليك عن طريق الاكسدة الغير محفزة في الطور السائل، او قد يستخدم النفثا (C5-C7) الموجوده في النفط الخام بدلاً" من البيوتان في حالة عدم توفر الغاز الطبيعي. تجري عملية الأكسدة للبيوتان أو النفثا في الحالة السائلة عند  $150-200^{\circ}\text{C}$  وضغط  $87-29$  جو بوجود الهواء او الاوكسجين ، حيث تتولد حراره عالية لذلك يتم محاولة الحفاظ على درجة حرارة التفاعل ضمن الحدود المطلوبة . تتكون أثناء العملية بالإضافة الى حامض الخليك كنواتج رئيسي مواد أخرى مثل حامض الفورميك وحامض البروبونيك ، وعدد من الكيتونات والاسترات العرضية تفصل عن بعضها بالتقطير أو بطرق الفصل الأخرى، وتتفاوت نسبة النواتج النهائية تفاوت كبير حسب طبيعة المادة الاولية المستخدمة وظروف التشغيل ، فعند استخدام البيوتان كمادة أولية تكون الميكانيكية كما يلي:  
تتم أولاً أكسدة البيوتان للحصول على مادة الاستالديهيد:

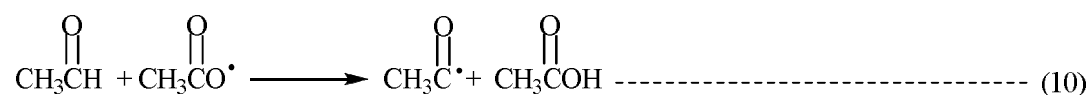


ثم يتبعها أكسدة الاستالديهيد الى حامض البراسيتيك (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) peracetic acid وكما يلي :



Peracetic acid

ثم بوجود حامض البراسيتيك والاستالديهيد في وسط التفاعل فسوف ينتج منهما حامض الخليك:



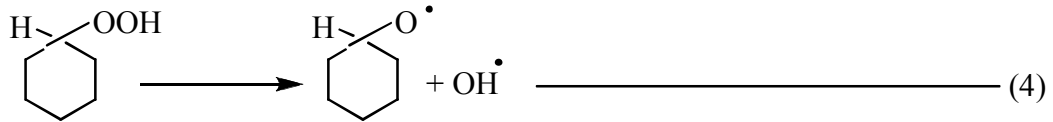
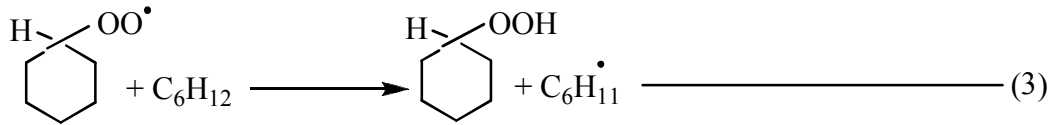
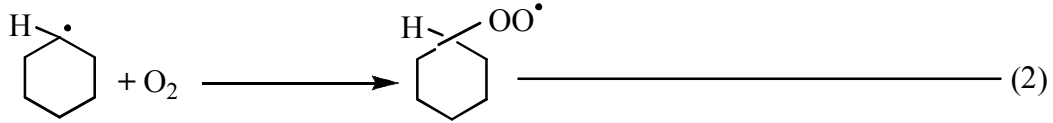
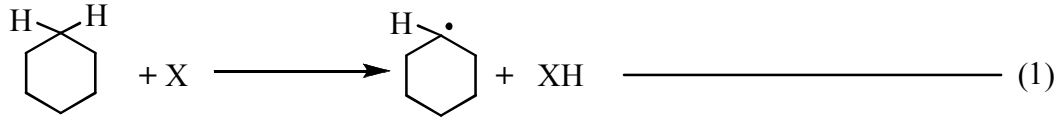
Acetaldehyde

Acetic acid

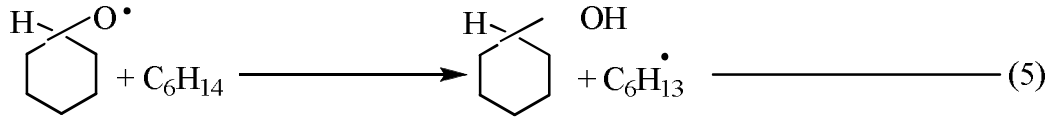
عموماً فإن التفاعلات أعلاه لا تمثل الا نسبة قليلة من التفاعلات التي نحصل عليها في تلك الاكسدة ، والتي تزداد مع استخدام النفط كما انه اوليه بالاكسدة ، ويرجع السبب في الحصول على نسبة عالية من حامض الخليك بالرغم من التفاعلات اعلاه والنواتج الاخرى هو الثباتية العالية لحامض الخليك تجاه المزيد من الاكسدة.

## ج. إنتاج السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول :

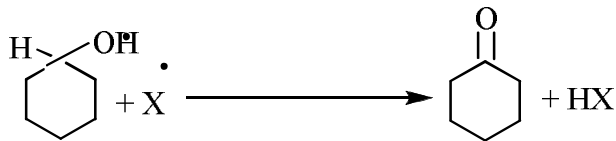
تتم العملية بأكسدة السايكلوهكسان عن طريق الاكسدة الغير محفزه في الطور السائل وذلك لانتاج السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول ، وتكون الاكسدة باستخدام ظروف اقسى مما تتطلبه عملية اكسدة الاستالديهيد او الكيومين وذلك نظرا " لأن عملية انتزاع جذر الهيدروجين من جزيئة السايكلوهكسان تكون أصعب كثيرا" من عملية أنتزاعه من جزيئة الاستالديهيد أو جزيئة الكيومين ، ميكانيكية هذه الأكسدة هي كما يلي:



وتستمر العملية ويتكون السايكلوهكسانول كما يلي:

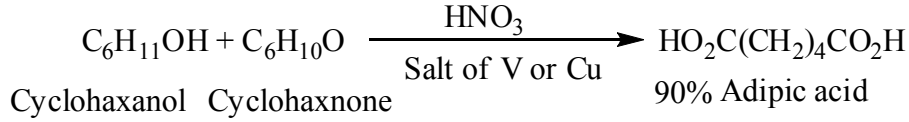


أما السايكلوهكسانون يتكون كمايلي:

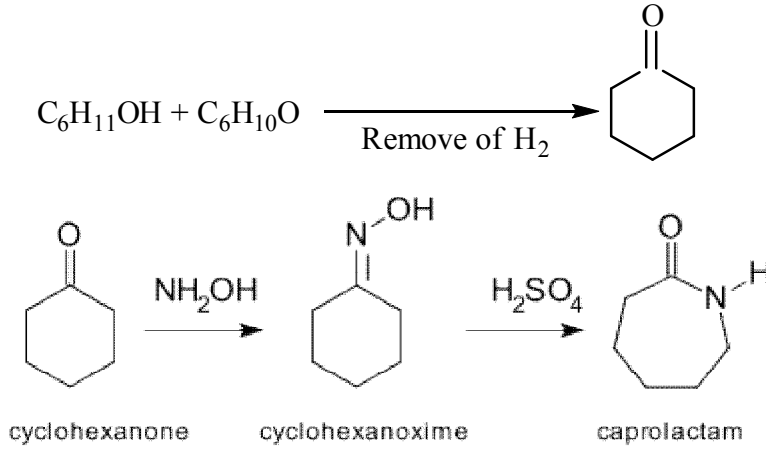


يستخدم مزيج السايكلوهكسانون والسايكلونول في صناعة حامض الاديك المستخدم في صناعة نايلون 66 أو في صناعة الكابرولاكتام المستخدم في صناعة نايلون 6.

حيث يتم أنتاج حامض الايبيك عادة بأكسدة مزيج السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول بواسطة حامض النتريك بدرجة  $50-150^\circ\text{C}$  وبوجود املاح النحاس والفناديوم كعوامل مساعدة.



أما الكابرولاكتام فيمكن أنتاجه كما يلي:

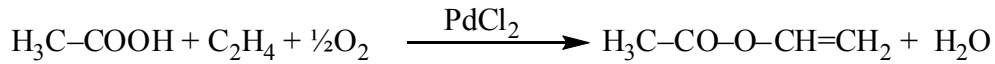


## ثانياً - عمليات الأكسدة المحفزة في الطور السائل

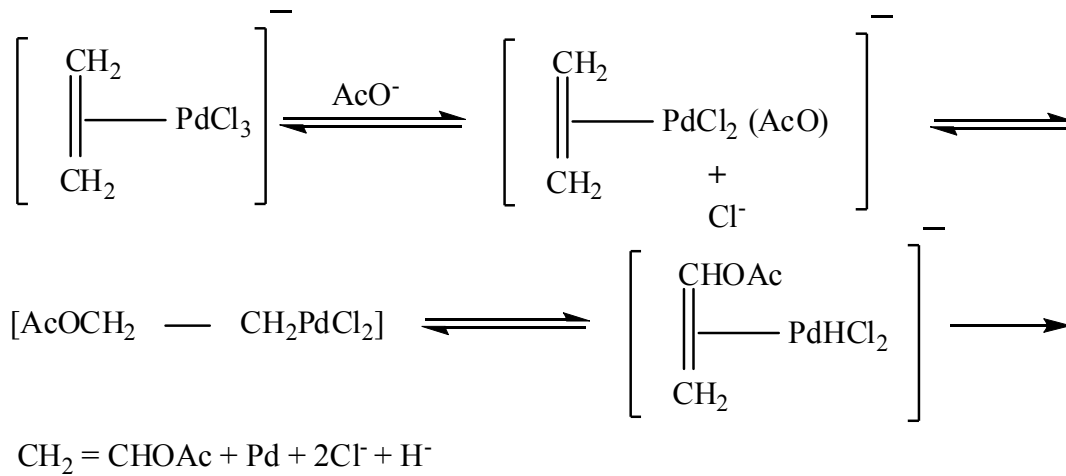
يوجد العديد من التطبيقات الصناعية لهذا النوع من الأكسدة وأهم هذه التطبيقات:

أ. إنتاج خلات الفينيل:

تتم هذه الطريقة بواسطة تفاعل الايثيلين مع حامض الخليك اللاماني باستخدام كمية من خلات الصوديوم وكلوريد النحاس وكما يلي:



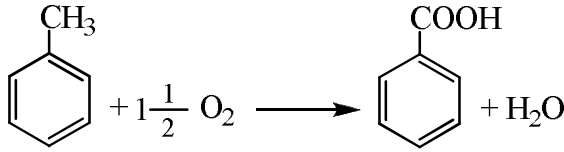
ويعتقد بأن العملية تجري وفقاً للميكانيكية التالية:



يؤدي وجود الماء في هذه العملية إلى تكوين كميات من الاستالديهيد كنتاج عرضي ، ويمكن استغلال مادة الاستالديهيد الناتجة في إنتاج حامض الخليك . وعموماً بسبب طبيعة المواد الحامضية المتفاعلة فإن هذه العملية تكون عرضة لمشاكل التآكل وقد أمكن تجاوز هذه المشكلة عن طريق إجراء عملية الأكسدة في الحالة البخارية وفي درجة حرارة بين  $100-200^{\circ}\text{C}$  ، وقد أدى ذلك في الوقت نفسه إلى التخلص من مشكلة تكون الاستالديهيد كنتاج عرضي.

### ب. إنتاج حامض البنزويك:

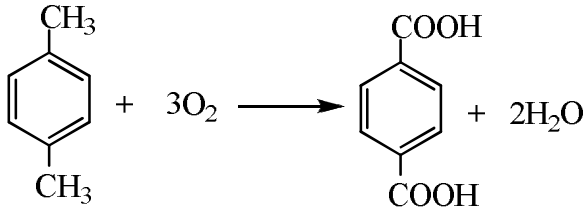
يحضر حامض البنزويك من التولوين عن طريق الأكسدة بوجود عامل مساعد حيث تجري العملية في طور السائل عند درجة حرارة  $150-250^{\circ}\text{C}$  وضغط 50 جو وبوجود الكوبلت كعامل مساعد:



يستخدم حامض البنزويك في إنتاج الملدنات والعديد من المركبات الصناعية والدوائية المهمة.

### ج. إنتاج حامض التيرفثاليك:

يحضر حامض التيرفثاليك من أكسدة البار-زايلين في طور عند درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$  وتحت ضغط 25 جو وبوجود الكوبلت كعامل مساعد، يستخدم حامض التيرفثاليك في صناعة الألياف الصناعية:



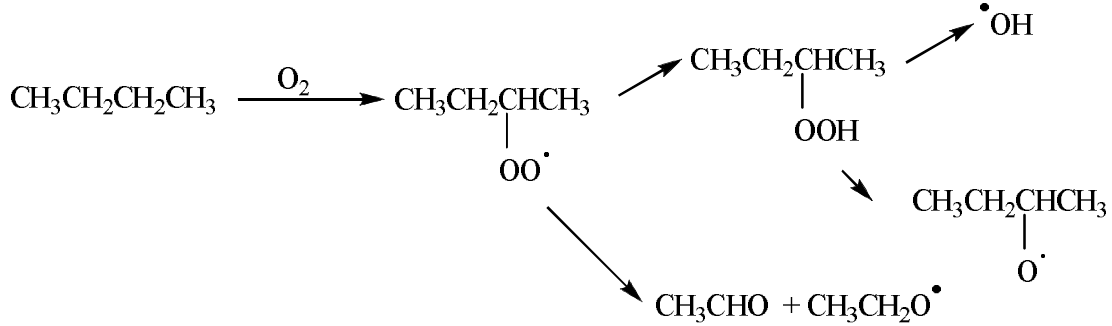
## ثالثاً – عمليات الأكسدة الغير المحضرة في الطور البخاري

لا يحظى هذا النوع من عمليات الأكسدة بالأهمية كعمليات الأكسدة في الحالة السائلة وذلك لعدة أسباب:

1. عشوائية هذه التفاعلات وانخفاض درجة إنتقائيتها.
  2. تتطلب العملية درجات حرارية أعلى من تلك المستخدمة في الطور السائل في أغلب الأحوال.
  3. اختلاف وتفاوت طبيعة نواتج الأكسدة بالطور الغازي باختلاف درجات الحرارة المستخدمة حيث أننا نلاحظ ما يلي:
- تفاعلات أكسدة بخارية في درجات حرارية واطنة نسبياً تؤدي الى نواتج مؤكسدة مثل الكحولات والالديهيدات والكيتونات.
- أما تفاعلات الأكسدة البخارية في درجات حرارية عالية نسبياً تؤدي الى مواد هيدروكربونية ( نواتج كعمليات التفسير وازالة الهيدروجين).
- لذلك هناك ميكانيزمان للأكسدة البخارية وكما يلي :

### 1. ميكانيكية الأكسدة البخارية الغير محفزة في درجات الحرارة الواطئة :

تتم هذه التفاعلات وفق ميكانيكية الجذور الحرة حيث تتفاعل المادة الهيدروكربونية مع الاوكسجين لتعطي جذور البيروكسيد الحرة. عموماً " الميكانيكية تجري وفق احتمالات كثيرة وكما يلي :



يتميز هذا النوع من تفاعلات الأكسدة الغير محفزة في درجات الحرارة الواطئة بكونها تعطي مزيجاً من النواتج المؤكسدة المكونه من الكحولات والالديهيدات والكيونات . وهذا على خلاف عمليات الأكسدة الغير محفزة في الحالة السائلة والتي يمكن أن تعطي نواتج محددة وبتراكيز عالية نسبياً ويرجع سبب هذا الاختلاف الى أن عملية الأكسدة في الحالة الغازية تتم في درجات حرارية أعلى من مثيلاتها في الحالة السائلة ، وهذا يؤدي الى زيادة العشوائية وزيادة نسبة التفاعلات التي تحدث داخل أجزاء الجزيئة الواحدة مقارنة مع التفاعلات ما بين الجزيئات المختلفة.

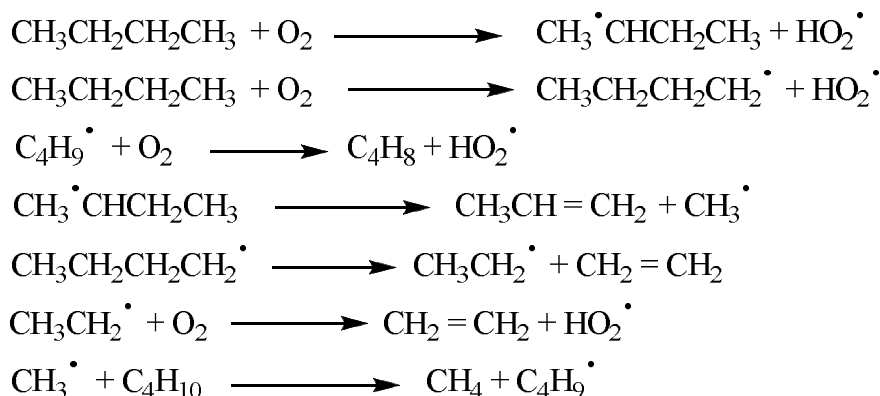
من الأمثلة على الأكسدة البخارية الغير محفزة في درجات الحرارة الواطئة هو ما يدعى بأكسدة مزيج (البروبان- البيوتان) أو ما يعرف ( بالغازات البترولية المسالة LPG ) حيث يتم أكسدتها الى مواد كيميائية مفيدة كالفورمالديهيد والاستالديهيد والميثانول والبيوتانول والايروبوتانول وحامض الخليك.

ويستخدم الأوكسجين بدل الهواء في عملية أكسدة مزيج الغاز المسال فنحصل على النواتج أعلاه بصورة مختلفة وينبغي أن نعلم أن كلفة الانتاج الرئيسية تتفق على عملية فصل وتنقية النواتج التي تتطلب عمليات ومعدات معقدة.

### 2. ميكانيكية الأكسدة البخارية الغير محفزة في درجات الحرارة العالية :

يكون نوع التفاعلات السائدة في الأكسدة البخارية في درجات الحرارة العالية هي من نوع تفاعلات التكسير وإزالة الهيدروجين وذلك يرجع الى أن عملية ارتباط جزيئة الأوكسجين بجذور الألكيل الحرة لتكوين الجذور البيروكسيدية تكون أبطأ بكثير من عملية إنتزاع جذر هيدروجين حر من الجذر الألكيلي ، ويمكن تمثيل بعض هذه التفاعلات التي تحدث في درجات الحرارة العالية بالمعادلات التالية وباستخدام البيوتان كخامة أولية للتفاعل:





أما الجذور الحرة ( $\text{HO}_2$ ) فيعتقد بأنها تنكسر عند سطح المفاعل.

تعد عملية الأكسدة الجزئية للميثان والنفثا ( عملية إنتاج الغاز المصنع ) من الأمثلة المهمة صناعيا" على تفاعلات الأكسدة البخارية الغير محفزة في درجات الحرارة العالية ، حيث تجري هذه العملية بواسطة الأكسدة الجزئية للميثان أو النفثا وفي درجات حرارية عالية ، ويتم مزج البخار مع الأوكسجين وذلك لغرض السيطرة على العملية .

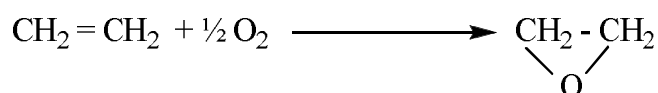
### رابعاً – عمليات الأكسدة المحفزة في الطور البخاري

تستخدم في هذه العمليات عوامل مساعدة مكونة من المعادن أو بعض الأكاسيد ، وتعتمد عملية التحفيز على طبيعة العامل المساعد المستخدم وظروف العملية . وبشكل عام يمكننا القول بأن دور العامل المساعد يقوم على توفير موقع يتم فيه إمتزاز كل من المادة الهيدروكربونية والاكسجين ، حيث يتم تفاعلها وتعاملها على سطحه وتحولهما إلى النواتج المطلوبة.

تمتاز تفاعلات الأكسدة بشكل عام بكونها تفاعلات باعثة للحرارة ، لذلك تعد عملية تبريد مفاعلات الأكسدة البخارية المحفزة من أكثر العمليات أهمية وخطورة ، حيث أن ارتفاع درجات الحرارة فوق الحدود المسموح بها يمكن أن يؤدي الى خسارة المنتج أولاً" ثم الى تلف العامل المساعد ثانياً". ويمكن أن يؤدي الارتفاع الكبير في درجات الحرارة الى تلف الوحدة بكاملها . ومن الامثلة على هذا النوع من التفاعلات هو:

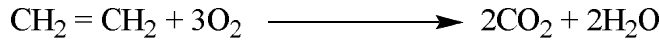
#### أ. صناعة أوكسيد الاثيلين:

بالأكسدة المباشرة لغاز الاثيلين (شرحت سابقاً) وكما يلي:



ويكون العامل المساعد المستخدم هو الفضة المحمولة على حامل خامل مثل الألومينا (أوكسيد الألمنيوم) ويمكن زيادة فعالية العامل المساعد بإضافة كمية قليلة من بعض المركبات والعناصر القلوية مثل بيروكسيد الباريوم أو أوكسيد الكالسيوم ويتم إجراء التفاعل في درجات حرارية عالية من  $250-300^\circ\text{C}$  وتحت ضغط 50 جو، تعطي العملية حصيلة من

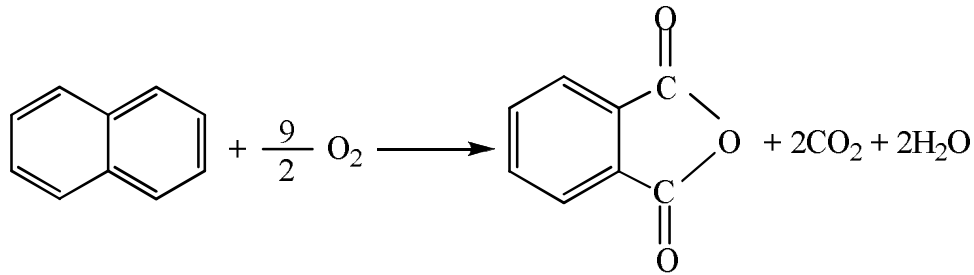
أوكسيد الاثيلين يتراوح مقدارها ما بين 50-70% ويمثل ثاني أوكسيد الكربون الناتج العرضي الرئيسي في هذا التفاعل:



ونلاحظ من خلال التفاعل أن زيادة حرارة التفاعل سوف تؤدي الى زيادة تكون ثاني اوكسيد الكربون وبالتالي سوف يتجه التفاعل نحو أكسدة كاملة (ثاني اوكسيد الكربون والماء) وتقل حصيلة تكون أوكسيد الاثيلين، لذلك ينبغي السيطرة وبشكل دقيق على درجة الحرارة وضمان تصميم منظومة تبريد كفوءه للسيطره على درجات الحرارة داخل المفاعل لضمان الحصول على حصيلة جيدة من أوكسيد الاثيلين. كذلك تضاف مواد مانعة للاكسدة التامة لغرض التقليل من كميات ثاني أوكسيد الكربون والماء المتكونة ، ومن هذه المواد هاليدات الاثيلين والكحولات والأمينات وبعض المركبات العضوية المعدنية ، حيث تظهر هذه المواد تأثيراً "جيداً" في تقليلها لكميات ثاني أوكسيد الكربون والماء المتكونة.

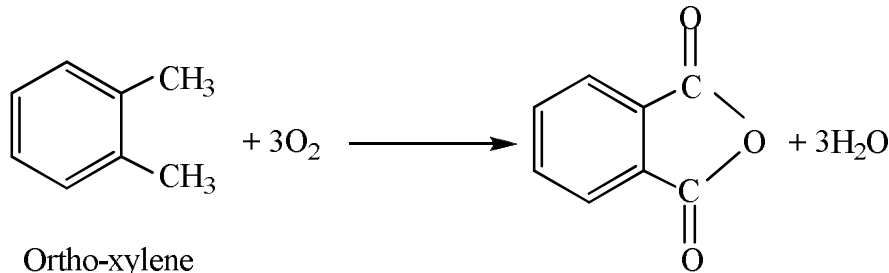
### ب. صناعة أنهيدريد الفثاليك:

ينتج من أكسدة النفثالين أو الأورثو- زايلين مع الهواء بوجود خامس أوكسيد الفناديوم وفي درجة حرارة بين 400-500 °C وكما يلي:



Naphthalene

Naphthalic anhydride



Ortho-xylene

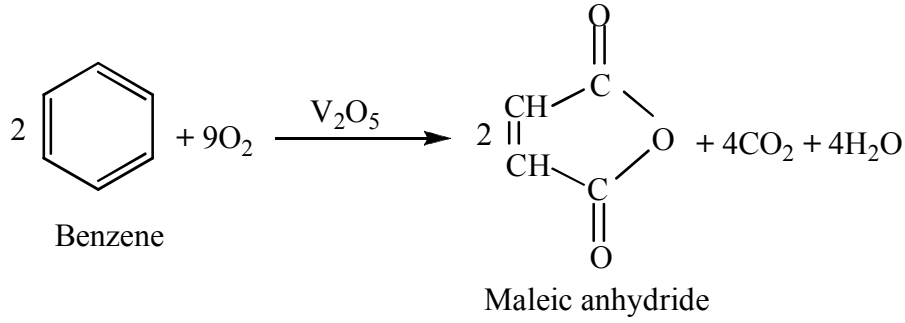
Naphthalic anhydride

يفضل حالياً استخدام مادة الأورثو- زايلين كمادة أولية في إنتاج أنهيدريد الفثاليك وذلك بسبب توفر كميات كبيرة من هذه المادة بأسعار رخيصة ، وعلى الرغم من تطلب عملية استخدام الأورثو- زايلين كمادة أولية للإنتاج إلى استخدام درجات حرارية أعلى ووقت تفاعل أكثر وحصيلة أقل من (75%) مما يعطيه النفثالين (80%) ، إلا أن العملية تبقى مريحة أفضل من استخدام النفثالين. حيث نجد في حالة النفثالين . أن ذرتي كربون من مجموع عشر ذرات كربون تفقد على شكل ثاني أوكسيد الكربون ، في حين أن جميع ذرات كربون الأورثو - زايلين تتحول الى الناتج المطلوب، أي أن عملية إنتاج كيلو غرام واحد من حامض أنهيدريد

الفثاليك تتطلب 0.87 كغم من النفثالين في حين لا نحتاج الا الى 0.72 كغم من الاورثو-زايلين ، لذلك يعتبر أن الاورثو-زايلين هو المادة الافضل والأكثر ملائمة في الانتاج.

### ج. صناعة أنهيدريد المالك:

تنتج هذه المادة الصناعية من أكسدة البنزين فوق خامس أوكسيد الفناديوم في ظروف مشابهة الى ذلك الظروف المستخدمة في عملية أنتاج انهيدريد الفثاليك ، ويتم التفاعل كما يلي:



يستخدم انهيدريد المالك في أنتاج البوليسثير ومبيدات الحشرات والراتنجات الاكيدية وغيرها.