

البترول: المواد البتروكيماوية

مقدمة

تعرف البتروكيماويات بصفة عامة بأنها الكيماويات و/أو المنتجات المصنعة من البترول والغاز الطبيعي، وهي بذلك تمثل في التنظيم الهيكلي للصناعات الكيماوية القاعدة الأساسية للصناعات الكيماوية العضوية الثقيلة مع إسهام محدود للغاية من الفحم، ومصادر الكتلة الحيوية في الوقت الحاضر .

ويتكون قطاع صناعة البتروكيماويات من ست صناعات، حُددت طبقاً للتصنيف الدولي القياسي للتجارة SITC ، والنظام الدولي للتصنيف الصناعي ISIC على الوجه المبين في الجدول الرقم (1)

الجدول

الجدول الرقم (1)

تصنيف قطاع صناعة البتروكيماويات

مجموعة المنتجات	الرقم الكودي طبقاً لتصنيف التجارة SITC	الرقم الكودي طبقاً للتصنيف الصناعي ISIC
المطاط الصناعي 1.	231.20 599.79	3513.01
الألياف الصناعية 2.	266.21, 266.22 266.31, 266.32	3513.04, 13.31 3513.73 3511.03, 3511.05

البتروكيماويات 3. العضوية	299.75	.. etc.
	581.12, 581.99	3513.10, 3513.13
مواد البلاستيك 4.		3513.16, 3513.19
		3513.22, 3513.25
		3513.28
	513.27	3529.01
الكربون أسود 5.	554.20	3523.04
المواد ذات النشاط 6. السطحي		

وتشتمل أي صناعة بتروكيماوية على عدد من المراحل، تتمثل في :

١. اختيار الخامة الأولية أو مادة التغذية Feedstock وتجهيزها، من منتجات تكرير البترول الخام، و/أو الغاز الطبيعي، الغازات البترولية المسالة، أو مخاليط منها لنسب الاحتياج من كل من البتروكيماويات الأساسية .
٢. إنتاج البتروكيماويات الأساسية Basic Petrochemicals ؛ وتنقسم إلى ثلاث مجموعات رئيسة هي :
 - أ. مجموعة الأوليفينات .
 - ب. العطريات .
 - ج. غاز التشييد .

ويمثل الإيثيلين، والبروبيلين، والبيوتادين النسبة الغالبة من مجموعة الأوليفينات التي تدخل في صناعة البتروكيماويات، بينما يمثل البنزول، والتلوين، والزيلينات البتروكيماويات الأساسية من مجموعة العطريات. أما غاز التشييد فيتكون من الهيدروجين، وأول أكسيد الكربون بنسب مختلفة، ويدخل في صناعة الأسمدة الأزوتية، والعديد من الكيماويات العضوية .

٣. تصنيع البتروكيماويات الوسيطة Intermediates من البتروكيماويات الأساسية، وتشمل قائمة كبيرة من المواد مثل أكسيد الإيثيلين EO ، الإيثيلين جليكول EG ، الميثانول، الأمونيا، حامض التريفثاليك TPA ، أسود الكربون، الإستيرين S ، الفينيل كلوريد VC ، إلخ .

٤. إنتاج البتروكيماويات النهائية End Products باستخدام واحد أو أكثر من البتروكيماويات الأساسية و/أو الوسيطة، ومن أمثلة البتروكيماويات النهائية في مجال صناعة مواد البلاستيك البولي إيثيلين بنوعياته المختلفة PE، والبولي بروبيلين PP ، كما يمثل الإستيرين بيوتادين SB المكون الأساسي لأكثر نوعيات المطاط الصناعي استهلاكاً في الوقت الحاضر SBR ، بينما تشتمل الألياف التخليقية على ثلاث مجموعات تركيبية متباينة، هي مجموعة البولي إستر، ومجموعة البولي أميدات، ومجموعة البولي أكريلونترل. أما في مجال المواد ذات النشاط السطحي فيمثل الملح الصوديومي لحامض الألكيل سلفونيك أحد البتروكيماويات النهائية .

٥. الصناعات التكميلية Downstream Industries ، ومن خلالها يتم تصنيع منتجات للتسويق بالأشكال والمواصفات المطلوبة، عن طريق خلط البتروكيماويات النهائية مع مكونات أخرى تمثل في بعض الأحوال مواد مألوفة، وكثيراً ما تمثل إضافات خاصة تحقق تسهيل عمليات التشكيل، و/أو تحقيق مواصفات الاستخدام المطلوبة من المنتجات .

هذا وقد كان الفحم والشحومات النباتية والحيوانية والسليبيوز والمولاس المصدر الرئيس لخامات الصناعات الكيماوية العضوية، ومع الارتفاع المطرد في عدد سكان العالم خاصة بعد الحرب العالمية الثانية، وزيادة الطلب على الإنتاج النباتي والحيواني للاستهلاك الأدمي، بالإضافة إلى تقلب الأسعار نتيجة لتأثير الظروف الجوية والآفات على حجم الإنتاج الزراعي، وارتفاع معدلات التنمية الاقتصادية في الكثير من دول العالم، ازداد الاهتمام بالبتترول والغاز الطبيعي لتصنيع منتجات بديلة و/أو مكملة لمصادر الثروة الطبيعية في سد الاحتياجات، مما أدى إلى ارتفاع حجم الإنتاج العالمي من البتروكيماويات من مئات الأطنان

فقط عام ١٩٢٠) أسمدة) إلى ١٣٥ مليون طن عام ١٩٧٨ وحوالي ٢٠٠ مليون طن عام ١٩٩٥ موزعة جغرافيًا على النحو التالي :

(أ) الولايات المتحدة الأمريكية	٢٣%
(ب) أوروبا الغربية	٢٩%
(ج) جنوب شرق آسيا	١٧%
(د) اليابان	١٠%
(هـ) باقي دول العالم	٢١%

كما تطورت قيمة الإنتاج من ٤٥,٨ بليون دولار عام ١٩٧٠ إلى ٢٠٠ بليون دولار عام 1980 إلى ٣٥١ بليون دولار عام ١٩٨٥ وأكثر من ٨٣٠ بليون دولار عام 1995.

القسم الأول

نشأة صناعة البتروكيماويات وتطورها

نشأة صناعة البتروكيماويات

١. الاحتياج المتزايد للكيماويات المستخدمة في صناعة المطاط الصناعي والراتجات والألياف الصناعية، فاق بدرجة كبيرة المصادر غير النفطية، مما أوجب البحث عن مصادر جديدة لتقابل هذه المطالب .

٢. كان أول منتج كيماوى يصنع من الهيدروكربونات النفطية، هو الإيثيلين جلايكول الناتج من الإيثيلين بطريقة كلوريد الهيدرين. وقد أدخلت هذه الصناعة شركة كاربيد الأمريكية في أوائل عام ١٩٢٠. يُعدّ ذلك أول بداية لصناعة البتروكيماويات التي تطورت

بثبات على مدى عشرين عاماً. ونتيجة للمتطلبات الكبيرة التي نشأت بعد الحرب العالمية الثانية تزايد النمو في هذه الصناعة بصورة مطردة .

وحتى عام ١٩٢٠ لم تكن قد ظهرت صناعة كيماويات بدرجة ملحوظة من البترول، ولكن عند حلول عام ١٩٥٥ كان أكثر من ٢٥% من الكيماويات التي تنتج في الولايات المتحدة الأمريكية يصنف تحت اسم البتروكيماويات، وبمعدلات متزايدة أخذت صناعة البتروكيماويات تغطي جميع الكيماويات المنتجة .

٣. في عام ١٩٥٦ تم إنتاج ٣٥ بليون رطل من البتروكيماويات منها ٢١ بليون رطل مواد أليفاتية، ٣,٥ بليون رطل مواد أروماتية، ١٠,٥ مليون رطل مواد غير عضوية .

وقد ظهر النمو الهائل في صناعة البتروكيماويات من المتطلبات المتزايدة للكيماويات، والتي لا يمكن تصنيعها من مصادر أخرى. ولمدة طويلة كان قطران الفحم المصدر الرئيس للكيماويات العضوية .

٤. تعدّ المنتجات الزراعية مصدراً مهماً للكيماويات، مثل الكحول الإيثيلي، وحامض الخليك، والأسيتون، والكحول الميثيلي. وقد وضح أن هذه المصادر غير كافية تماماً لتغطية المتطلبات المتزايدة من هذه الكيماويات، علاوة على أن إنتاجها من النفط أقل من تكلفة إنتاجها من المصادر الزراعية. كما ازداد الاحتياج إلى عمليات التكرير والتكسير في صناعة النفط، والتي أدخلتها بعض الشركات لزيادة المتطلبات من كميات الجازولين ونوعياته، وتبع ذلك الازدياد في كميات الأوليفينات ذات الوزن الجزيئي الصغير مثل الإيثيلين والبروبلين والبيوتيلين، وكذلك الهيدروكربونات البارافينية، وكل هذه المواد الأولية مطلوبة في صناعة البتروكيماويات .

ونتيجة البحوث المتزايدة في مجال البتروكيماويات، تم إنتاج مواد جديدة لم يكن في الإمكان إنتاجها من مصادر أخرى، وظهرت على المستوى الصناعي كيماويات متطورة لم تكن معروفة من قبل .

وبمتابعة التطور في بعض الكيماويات خلال الحرب العالمية الأولى سجد أن الطولين كان مطلوباً لتحضير المادة المفرقة ثلاثي نيتروطولين (ت ن ت)، وقد كان إنتاج

الطولوين من قطران الفحم غير كاف، لتغطية متطلبات صناعة المفرقات، وبحلول الحرب العالمية الثانية ظهرت عملية صناعة جديدة لتحويل النافثينات النفطية إلى هيدروكربونات أروماتية. وبالرغم من أن الاحتياج لمادة (ت ن ت) كان كبيراً إلا أن إنتاج الطولوين المستخدم في صناعتها كان غير كاف. وفي الوقت الحالي أصبح ٧٠% من إنتاج الطولوين مصدره من النفط، بالرغم من أن الكميات المنتجة من قطران الفحم قد ازدادت. والحالة المماثلة لذلك، هي إنتاج الزايلين من قطران الفحم، إذ أصبح ينتج من النفط، وهذا الزايلين يستخدم في تحضير راتجات ألكيدية، وتحضير حامض تيرفتاليك المستخدم في صناعة ألياف "الداكرون".

5. في بداية الحرب العالمية الأولى، استدعى الاحتياج الملح للأسيتون المنتج من تقطير الخشب إلى صناعته من مواد أولية جديدة. ثم ظهرت طريقة جديدة لتحضير الأسيتون من الكحول الأيزوبروبيلي، والذي تم تصنيعه من هيدرة البروبلين، وبذلك تم فتح باب جديد يوفر كميات كبيرة من الأسيتون بأسعار أرخص من إنتاجه بأي طريقة أخرى.

وكان لتحويل الغاز الطبيعي والهيدروكربونات النفطية إلى أول أكسيد الكربون؛ أو ثاني أكسيد الكربون والهيدروجين المنفذ الرخيص لإنتاج الهيدروجين اللازم لصناعة الأمونيا أو الميثانول. وقد كان قبل عام ١٩٢٧ يتم الحصول على الميثانول في الولايات المتحدة الأمريكية من تقطير الخشب. إلا أن هذا الإنتاج كان غير كافٍ ولا يغطي احتياجات السوق، ووصل سعر الجالون منه إلى دولار، وفي عام ١٩٢٧ تم إدخال طريقة صناعية جديدة لإنتاج كحول الميثانول من أول أكسيد الكربون والهيدروجين، وتم رفع إنتاج هذا الكحول بسعر منخفض وصل إلى ثلاثة وثلاثين سنتاً للجالون.

وبعد الحرب العالمية الثانية، أدى الاحتياج الشديد للفينول المطلوب لتحضير الراتجات الصناعية، إلى تزايد الطلب على البنزين، الذي فاق الكميات المنتجة من فحم الكوك. مرة أخرى قابلت بحوث البتروكيمياويات هذا التحدي، وتم تطور عمليات صناعية لتحويل الهيدروكربونات النفطية إلى بنزين يغطي الاحتياجات المطلوبة والمتزايدة.

خلال الحرب العالمية الثانية، كان الجلوسرين (وهو منتج ثانوي ينتج من صناعة الصابون) شحيحاً، وكان لابد من البحث عن مصدر آخر لإنتاجه. بعد الحرب العالمية ازداد الطلب على

الجلسرين في حين انخفضت المصادر التي تنتجها . كان يمكن أن يصل حجم إنتاج الجلسرين إلى مرحلة حرجة، إذا لم تتطور صناعة البتروكيماويات، وتتجح في إنتاج الجلسرين من البروبلين .

يتوقع أن تستمر احتياطات النفط اللازمة لصناعة البتروكيماويات زمناً طويلاً. وبالإضافة إلى النفط يتم الحصول على الإيثان والهيدروكربونات الكبيرة من الغاز الطبيعي، وهذه يتم تحويلها بالتالي إلى إيثيلين وأوليفينات تستخدم كمواد أولية في صناعة البتروكيماويات. وهناك اهتمام متزايد لإجراء مزيد من التطوير على طريقة (فيشر - ترويش) لإنتاج الهيدروكربونات والكحولات والألهديات والكيثونات والحموض العضوية من أول أكسيد الكربون والهيدروجين. تطوير هذه الطريقة يعطي كميات أكبر من الأوليفينات المستخدمة كمواد وسيطة. وفي الوقت الحالي يتم إنتاج أول أكسيد الكربون والهيدروجين بكميات كبيرة من الغاز الطبيعي

تطور صناعة الهيدروكربونات البارافينية

١. يُعدّ الغاز الطبيعي أهم مصدر للمواد الخام في صناعة البتروكيماويات، وسوف يستمر ذلك مادامت احتياطات النفط تغطي الاحتياجات المطلوبة. ونظراً لأن هذه الاحتياطات سوف تنضب في يوم ما، فإن جهوداً كبيرة تبذل من أجل البحث عن مصادر جديدة للهيدروكربونات كوقود أو ككيماويات. أغلب هذه الجهود تبذل في اتجاه الاستفادة من غاز التشييد، المكون من (أول أكسيد الكربون والهيدروجين)، وهذا الغاز يمكن الحصول عليه إما من الفحم أو من الغاز الطبيعي .

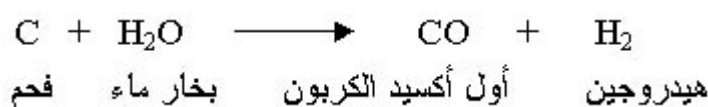
٢. كانت ألمانيا لا تمتلك إلا القليل من النفط في الماضي، ولكي تحقق اكتفاءً ذاتياً منه فقد قامت باكتشاف طريقة (فيشر - ترويش) لتحضير نفط صناعي من أول أكسيد الكربون والهيدروجين المستخرجين من الفحم.. وقد استخدم هذا النفط الصناعي كوقود سائل، وكذلك في تحضير بعض الكيماويات .

ففي عام ١٩٢٣ لاحظ العالمان الألمانيان فرانز فيشر وهانز ترويش أن الهيدروجين وأول أكسيد الكربون وجد برادة الحديد القلوية، وتحت ضغط ٤٠٠-٤٥٠ جو، وحرارة 100-150° م، تتحول إلى منتج يتركب من خليط من مركبات أوكسوجينية تحتوي على كميات ضئيلة من الهيدروكربونات. ولاحظ فيشر أنه عندما يكون ضغط التفاعل ١-٧ جو تتعكس نسب المركبات الأوكسوجينية إلى الهيدروكربونات، وفيما بعد وجد أن الحفازات التي تحتوي على نيكل وكوبالت

وحديد أو روثينيوم تجعل التفاعل نشيطاً في تحويل أول أكسيد الكربون والهيدروجين إلى مركبات عضوية .

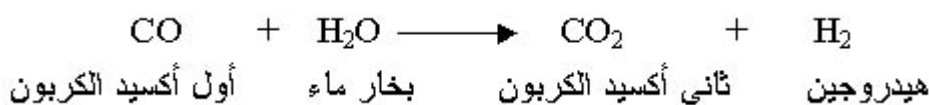
بعد الحرب العالمية الثانية ازداد الاهتمام بطريقة (فيشر - ترويش) في الولايات المتحدة الأمريكية وتم تطويرها والتوسع فيها، حتى أصبحت في الوقت الحالي منافسة للنفط في إنتاج الوقود، بالإضافة إلى اعتبارها مصدراً مهماً للكيمويات .

غاز التشييد :يشار في ألمانيا إلى خليط أول أكسيد الكربون والهيدروجين بغاز التشييد، ويتم الحصول عليه من فحم الكوك طبقاً للتفاعل الآتي :



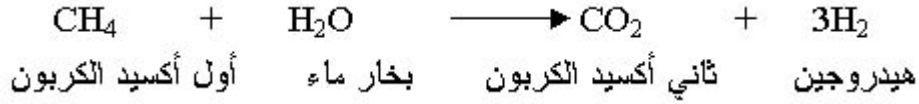
هذا التفاعل طارد للحرارة، ويتم فيه أولاً تسخين فحم الكوك حتى درجة التوهج بواسطة اللفح الهوائي. بعد ذلك يتم إدخال بخار الماء ليتكون خليط من أول أكسيد الكربون والهيدروجين. يستخدم في هذه العملية تشغيل فرنين في وقت واحد، بحيث يتم تسخين أحد الفرنين في المرحلة الأولى، ثم يتم إنتاج غاز التشييد في الفرن الآخر في المرحلة الثانية .

وللحصول على خليط مناسب من أول أكسيد الكربون إلى الهيدروجين بنسبة ٢:١ وهي النسبة اللازمة في الصناعة يتم تحويل نصف كمية أول أكسيد الكربون الناتجة إلى ثاني أكسيد الكربون وهيدروجين كالاتي :



ويتم هنا امتصاص غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج بإمراره في الماء. يحتاج هذا التفاعل لحفاز مناسب، وأشهر الحفازات المستخدمة أكسيد الحديد المدعم بأكسيد الكروم والكالسيوم والمغنسيوم .

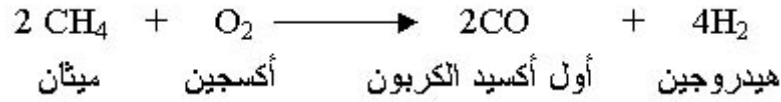
يُعدّ الغاز الطبيعي في الولايات المتحدة الأمريكية مصدراً لإنتاج غاز التشييد أكثر من الفحم، وتستخدم في ذلك عمليتين: العملية الأولى تشمل تفاعل الغاز الطبيعي (الميثان) مع بخار الماء .



في العملية الأولى يكون التفاعل ممتصًا للحرارة، في حين أنه في العملية الثانية يكون التفاعل طاردًا للحرارة، بحيث يزداد معدل التفاعل الأول بالنسبة للتفاعل الثاني كلما ارتفعت درجة الحرارة. يحتاج تفاعل الميثان مع البخار إلى حفاز في حرارة أقل من ١٣٠٠ م. وأغلب الحفازات هنا تحتوي على نيكل .

نظرًا لأن تفاعل الميثان مع البخار يكون نسبة عالية من الهيدروجين، فإنه عادة ما يستخدم هذا التفاعل كمصدر للهيدروجين اللازم لصناعة الأمونيا. ويتم هنا تحويل أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون بالتفاعل مع بخار الماء .

الطريقة الثانية لتحضير غاز التشييد من الغاز الطبيعي تشمل الاحتراق الجزئي في وجود كمية محدودة من الهواء أو الأوكسجين. وهذه العملية طاردة للحرارة، ولا تحتاج إلى حرارة خارجية، وتعدّ اقتصاديًا أرخص من الطريقة الأولى. ويسير التفاعل هنا طبقاً للآتي :



80% من الإنتاج العالمي للأمونيا يرجع الفضل فيه إلى الهيدروجين الناتج من الغاز الطبيعي، والذي يشكل ٧٠% من مصادر الهيدروجين. أما باقي مصادر الهيدروجين (٣٠%) فهي تنتج من النافثا والمقطرات الثقيلة. عادة ما يكون الغاز الطبيعي مشوبًا بمركبات كبريتية (كبريتيد الهيدروجين)، وذلك يستلزم إزالتها بواسطة إمرار الغاز فوق طبقات محملة بحفازات الكربون وأكسيد الزنك في حرارة ٤٠٠ م. أما في حالة نزع المركبات الكبريتية من النافثا فتستخدم لذلك وحدات نزع الكبريت بالهدرجة في حرارة ٤٠٠ م وضغط 40٣٥ - جو في وجود هيدروجين، والمرور فوق حفازات الكوبالت والموليبدنيوم التي تضمن نزع الكبريت بالكامل. الجدير بالذكر أن الطن من الغاز الطبيعي (ميثان) ينتج ٢ طن أمونيا، في حين أن طن نافثا ينتج ١,٧ طن أمونيا، وذلك بالنسبة للإنتاج العالمي الحالي خلال العقدين الأخيرين .

القسم الثاني
صناعة المواد البتروكيمياوية الأساسية

١. تمثل) الجداول الأرقام 2، 3، 4 (الطلب العالمي وطاقات الإنتاج لعدد من البتروكيمياويات الأساسية عام 1994 والطلب المتوقع عليها عام ٢٠٠٠.

الجدول الرقم (2)
الطلب العالمي على الإيثيلين

	2000
مليون طن حجم الطلب، *	87
%	
<u>الجغرافي للطلب التوزيع</u> *	23.7
– الولايات المتحدة	21.3
– أوروبا الغربية	
– أوروبا الشرقية	6.2
– كندا	3.5
– اليابان	8.5
– أمريكا الجنوبية	5.9
– شرق آسيا	16.4
– الشرق الأوسط	7.0

الجدول الرقم (3)
الطلب العالمي على البروبيلين

	2000
مليون طن حجم الطلب، *	47
الجغرافي للطلب للتوزيع *	%
– الولايات المتحدة	27.3
– أوروبا الغربية	27.0
– أوروبا الشرقية	5.6
– كندا	1.1
– اليابان	11.4
– الشرق الأوسط	2.6
– أمريكا الجنوبية	5.9
(غير اليابان) – دول الشرق الأقصى	18.1
– أستراليا	0.6

الجدول الرقم (4)
العرض والطلب العالميين على البنزول

	2000
الإنتاجية، مليون طن الطاقة *	39.8
الطلب -	%
- آسيا / الباسيفيك	9.90
- أمريكا الشمالية	9.35
- أوروبا الغربية	7.34
- أوروبا الشرقية	2.85
- الشرق الأوسط وأفريقيا	0.90
- أمريكا الجنوبية	0.95
الطلب إجمالي -	31.29

ولما كان الإيثيلين الأعلى طلبًا، فقد تطورت الطاقات الإنتاجية له في أوروبا الغربية منذ بدء إنتاجه على المستوى التجاري عام ١٩٤٢م، إلى ١٥٠ ألف طن عام ١٩٥٠م، ٢٩٠ ألف طن عام ١٩٥٥م، ثم إلى ١,٠٩ مليون طن عام ١٩٦٠، 2.32 مليون طن عام ١٩٦٥م، ثم قفز إلى ٧,٨٤ مليون طن عام ١٩٧٠م، و١٣ ثم ١٦ مليون طن في عامي ١٩٧٥م، ١٩٨٠م على التوالي .

٢. وقد تضافرت عوامل ارتفاع أسعار البترول والركود الاقتصادي، وعدم وجود توازن بين العرض والطلب إلى إغلاق عدد من وحدات الإنتاج خلال الفترة من ١٩٨٠ إلى ١٩٨٥، ومنذ عام ١٩٨٥ وحتى الآن تسير أعمال التوسع في الطاقات الإنتاجية مع معدلات زيادة الطلب بقدر الإمكان.

كما ارتفع متوسط الطاقة الإنتاجية لوحدات التكسير الحراري للنافثا من ٣٣ ألف طن عام ١٩٦٠ إلى ١٣٠ ألف طن عام ١٩٧٠، ثم إلى ٣٠٠ ألف طن عام ١٩٩٠، وتعدّ الطاقة المتعارف عليها حاليًا 450-500 ألف طن إيثيلين سنويًا، ويرجع ذلك إلى انخفاض تكلفة الإنتاج بزيادة الطاقة الإنتاجية للوحدة، على أن ذلك لم يمنع إنشاء وحدات بطاقة أقل أو أكثر حتى وقتنا هذا، وتشغيلها اقتصاديًا، إذ يمثل حجم الإنتاج أحد العوامل المؤثرة على اقتصاديات عملية الإنتاج، وليس العامل الوحيد، وربما كانت أسعار مواد التغذية والطاقة أهم العوامل المؤثرة على اقتصاديات الإنتاج.

هذا وقد بلغ استهلاك مواد التغذية في عام ١٩٩٤ على المستوى العالمي ١,٧ بليون برميل أكثر من نصفها نافثا، بينما بلغ حجم الاستهلاك من الإيثان والبروبان ٣٥% من إجمالي الاستهلاك .

٣. كما تجدر الإشارة إلى أن اختيار مادة التغذية تتوقف على عدة عوامل، تشمل: ضمان الإمداد، والأسعار، ونوعية ونسب مكونات منتجات وحدة التكسير الحراري (إيثيلين - بروبيلين - بيوتاديين - أروماتيات... الخ)

ويقدر بعض الخبراء أنه سوف يتم التعاقد على إنشاء عشر - خمس عشرة وحدة لإنتاج الإيثيلين في عام ٢٠٠٠ بطاقة متوسطة ٤٥٠ - ٥٥٠ ألف طن للوحدة. كما ينتظر أن تكون أكبر الدول المصدرة للإيثيلين عالميًا بحلول عام ٢٠٠٠ هي السعودية، قطر، ليبيا، كوريا، واليابان. وأن تكون أهم الدول المستوردة له إندونيسيا، الهند، تايلاند، تايوان، ومنطقة جنوب أوروبا.

هذا وقد توصلت شركة UOP بالاشتراك مع شركة Norsk Hydro النرويجية إلى تكنولوجيا جديدة لتحويل الميثانول إلى أوليفينات، وقدرت احتياجات مادة التغذية في وحدة إنتاج ٥٠٠ ألف طن إيثيلين بالإضافة إلى ٣٠٠ ألف طن بروبيلين سنويًا بحوالي ٢,٥ مليون طن ميثانول. وترى الشركتان، أن الطريقة المبتكرة تتساوى في اقتصادياتها مع تكنولوجيا التكسير البخاري للإيثان، وتفضل تكسير النافثا. وفي حالة ثبوت جدوى هذه التكنولوجيا، ينتظر

التوسع في إنشاء وحدات جديدة لإنتاج الميثانول بالعديد من دول العالم النامي، وتصديره بتكلفة أقل من تكلفة نقل الغاز الطبيعي أو الغازات البترولية المسالة للدول الصناعية لإنتاج البتروكيماويات .

٥. أما بالنسبة للبروبلين فهناك طلب متزايد عليه لإنتاج البولي بروبيلين، وكذلك المطاطات من نوعية الترموبلاستيك أساساً. ولما كان ٨٠% من إنتاج البيوتاديين يدخل في صناعة المطاط الصناعي فإن الطلب عليه ينتظر أن يستمر في النمو مع ازدياد الطلب العالمي على المطاط الصناعي .

٦. أما بالنسبة للبنزول والأروماتيات بصفة عامة فإن الاعتبارات البيئية سوف تحد من محتواها بالجازولين، الأمر الذي يدعو لاستخدام تكنولوجيات أخرى بديلة لتكنولوجيا الإصلاح الحفزي للنافثا كأحد المصادر الأساسية للبنزول والأروماتيات كالاتي :

الاستخدامات	%
ولي إيثيلين عالي الكثافة	٢٤
ولي إيثيلين منخفض الكثافة	١٩
ولي إيثيلين منخفض الكثافة خطي	١٣
ستايرين	٧
بولي فينيل كلوريد	١٥
أكسيد الإيثيلين والإيثيلين جليكول	١١
مواد أخرى	١٢

مواد ناتجة من الغاز الطبيعي

يُعدّ الغاز الطبيعي أحد المصادر الرئيسية لصناعة البتروكيماويات في العالم. ويُعدّ الميثان المكون الرئيس للغاز الطبيعي، وتقل نسبه إلى أكثر من ٩٠% من عديد من الغازات الطبيعية. تعديل الغاز الطبيعي ينتج أول أكسيد الكربون والهيدروجين، وهذان الغازان في خليط منهما يسمى بغاز التشييد .

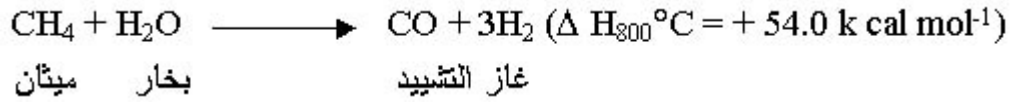
غاز التشييد SYNTHESIS GAS SYN-GAS

غاز التشييد هو خليط من غازي أول أكسيد الكربون والهيدروجين بأية نسب منهما، وقد تستعمل هذه المخاليط كما هي، أو يفصل مكوناتها لاستعمال كل منهما على حدة، وينتج غاز التشييد بتفاعل الغاز الطبيعي مع بخار الماء عن طريق عمليتين أساسيتين: هما عملية التعديل ببخار الماء، وعملية الأكسدة الجزئية، وتستعمل هاتين العمليتين الغاز الطبيعي كمادة أولية بصفة أساسية، إلا أنهما يمكنهما أيضاً، استعمال مقطرات أثقل، فبعملية التعديل ببخار الماء قد تستعمل مقطرات ثقيلة مثل السولار إلا أن الأكسدة الجزئية قد تستعمل أبعد من ذلك لتشمل مخلفات التقطير الثقيلة. heavy residues.

1-عملية التعديل ببخار الماء The Steam Reforming Process

هذه العملية حفزية catalytic، يستعمل فيها حفازات تحتوي على أكسيد النيكل، على ألومينا NiO/Al_2O_3 ، والذي يعبأ في أنابيب رأسية كطبقة ثابتة. fixed-bed ونظراً لاستعمال درجات حرارة عالية تصل إلى ١٠٠٠°م في هذه العملية، فإن السبائك المصنوع منها صلب هذه الأنابيب تحتوي على نسبة عالية من الكروم والنيكل لتقاوم التآكل. ويستفاد من حرارة غازات العادم exhaust المنبعثة من الأفران المسخنة للأنابيب المحتوية على الحفاز، في تسخين بخار الماء steam المستعمل في هذه العملية، إذ ينتج نصف بخار الماء اللازم للتفاعلات منها. والعملية من العمليات المستمرة أو السريانية continuous process flow، والنصف العلوي من الأنابيب يحتوي على حفاز يختلف قليلاً عن الحفاز المعبأ في النصف السفلي منها، إذ أن النصف السفلي يحتوي على نسب أكبر من الأكاسيد القاعدية، مثل أكسيد

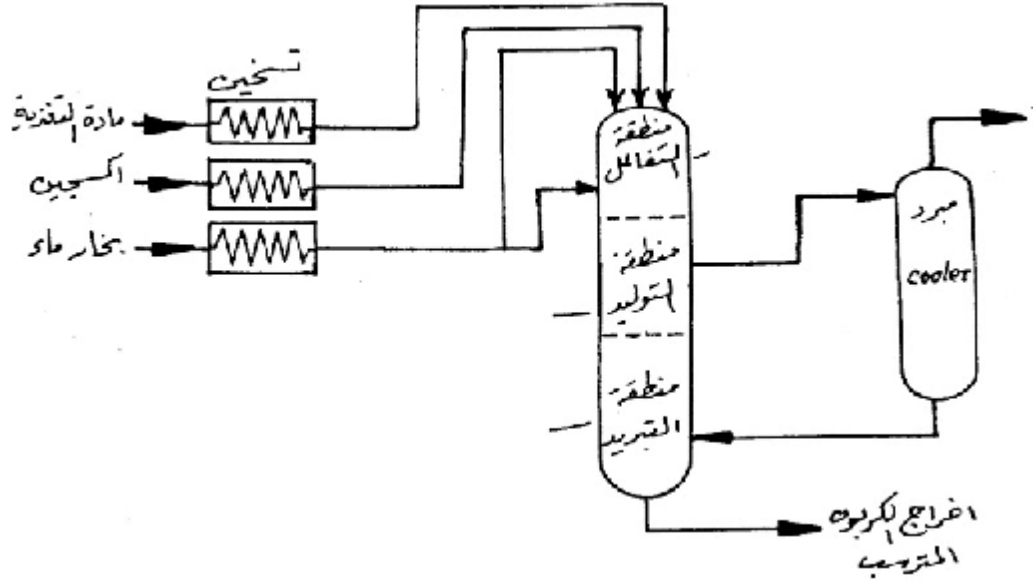
البوتاسيوم التي تعمل كمنشطات promoters ، كما تختلف درجة حرارة النصف العلوى من أنابيب الحفاز عن حرارة النصف السفلي، فالأولى حوالي ٧٠٠°م، بينما الثانية حوالي ١٠٠٠°م، والضغط المستعمل في العملية هو ٢٥ ضغطاً جويًا، وهو ضغط منخفض نسبيًا، وبالرغم من أن وجهة النظر الثرموديناميكية تلزم باستعمال ضغوط أكثر انخفاضاً إلا أن رفع الضغط إلى ٢٥ جو يساعد على عدم ترسيب الكوك Coke على الحفاز؛ لأنه ينقص من عمره التشغيلي ويسبب تفتته، أيضاً، desintegration.



2- عملية الأكسدة الجزئية PARTIAL OXIDATION

تعدّ هذه العملية أحدث من التعديل ببخار الماء، إلا أن الأخيرة أوسع انتشاراً حتى الآن، وقد زاد انتشار الأكسدة الجزئية بعد أن أصبح الأكسيد رخيص الإنتاج حالياً. وقد توصلت إلى هذه العملية شركة تكساس للبترو، لذلك تسمى، أيضاً، بعملية تكساكو نسبة لهذه الشركة The Texaco Process، كذلك يطلق عليها، أيضاً، اسم عملية التعديل بالأكسجين Oxygen Reforming؛ لأن الأكسجين يستعمل فيها، أيضاً، مما يفرقها عن التعديل ببخار الماء، ومن الأسماء المستعملة لهذه العملية، اسم عملية توليد غاز التشييد Synthesis Gas Generation، ومما يجعل هذه العملية أكثر اقتصادياً من التعديل الحفزي، أنها تستعمل مواد تغذية ثقيلة كزيت الوقود Fuel oil إذ لا يهتم استعمال أي نوع من مادة التغذية الهيدروكربونية؛ لأنها عملية غير حفزية non-catalytic؛ ولا يخشى ترسيب كربون كما في العمليات الحفزية. ومن المتوقع أن يكثر انتشار هذه العملية في المستقبل، خاصة في المناطق التي يصعب وصول الغاز الطبيعي إليها والتي هي في حاجة ملحة للمقطرات الخفيفة. **الشكل الرقم (١)** يبين مخططاً لعملية الأكسدة الجزئية لإنتاج غاز التشييد:

الشكل (١) مخطط لعملية الأكسدة الجزئية لغرض إنتاج غاز التشييد



مواد ناتجة من المقطرات النفطية

تُعدّ المقطرات النفطية مصدراً أساسياً لإنتاج الأوليفينات بواسطة التكسير الحراري. وفي الوقت الحالي يُعدّ التكسير الحراري للنفط هو أهم مصدر للأوليفينات الصناعية. وتتم عملية التكسير الحراري في وجود أو غير وجود حفاز، ولكن عند عدم استخدام حفاز تتطلب العملية الصناعية درجات عالية. تتم عادة عملية التكسير الحراري في حرارة ٥٠٠ - ٦٠٠°م، ولكن عند الرغبة في الحصول على أوليفينات يجب أن يكون التكسير في حرارة ٧٥٠ - ٨٠٠°م.

والأوليفينات غير ثابتة من ناحية الديناميكا الحرارية في جميع أنواع درجات الحرارة، ولكن ثبات الأوليفينات بالنسبة للبارافينات المقابلة يزداد بزيادة الحرارة. لذلك يُعدّ الإيثيلين أكثر ثباتاً من الإيثان في حرارة فوق ٨٠٠°م، عموماً تُعدّ البارافينات والنافثينات أكثر الهيدروكربونات ثباتاً في حرارة تحت ٢٥٠°م. أما الأوليفينات والأروماتيات فتُعدّ أكثر ثباتاً فوق هذه الحرارة.

وعندما يتعرض هيدروكربون لحرارة عالية تحدث عملية نزع الهيدروجين لتكوين الأوليفينات أو قد تتكسر الرابطة الكربونية لتكون أوليفينات وبارافينات ذات أوزان جزيئية أصغر. بالنسبة للهيدروكربونات ذات الأوزان الصغيرة تُعدّ عملية نزع الهيدروجين ذات أهمية كبرى، خاصة عند تطبيقها على الإيثان والبروبان والبيوتان. وفي هذه الحالة يتم الاستعانة بحفاز مناسب .

وتتكون الأوليفينات الثنائية والهيدروكربونات الأروماتية في حرارة أعلى من 600°م. وتتكون الهيدروكربونات الأروماتية بتزاوج الأوليفينات والأوليفينات الثنائية. أغلب المركبات الأروماتية التي تنتج من النفط يتم صنعها بواسطة انتزاع الهيدروجين من النافثينات .

لإنتاج الأوليفينات يتم استخدام مخزون تغذية أحادي التركيب، مثل الإيثان أو البروبان أو مخزون تغذية متعدد الهيدروكربونات، مثل سوائل الغاز الطبيعي NGL Natural Gas Liquids، أو النافثا، أو زيوت الديزل الموجودة في الزيت الخام .

في أوربا، إذ يوجد نقص في الغاز الطبيعي ومكثفاته، يتم إنتاج الأوليفينات من النافثا الخفيفة أو الثقيلة (الكيروسين)، والتي يتم الحصول عليها من تقطير الزيت الخام. وفي الولايات المتحدة الأمريكية يتم إنتاج الأوليفينات من مقطرات سوائل الغاز الطبيعي. NGL ونظرًا لأن هذه المقطرات أصبحت شحيحة، فإن الاتجاه يتزايد في استغلال النافثا الثقيلة والبارافينات وزيت الديزل .

يتم حاليًا تحسين خواص نوعية مخزون التغذية الثقيلة، وذلك بانتزاع الكبريت بالهدرجة أولاً، ثم القيام بعملية التكسير المهدرج .

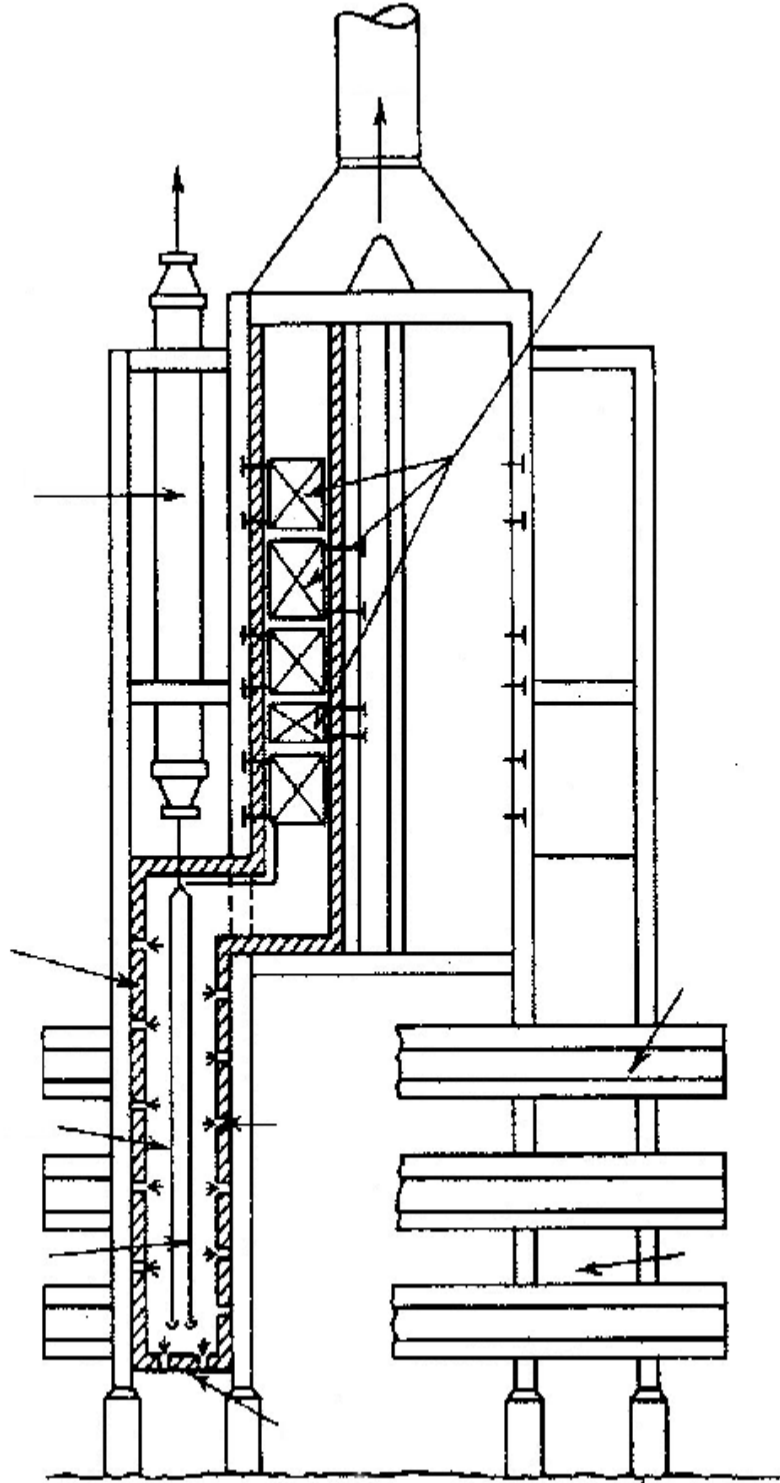
١ - الإيثيلين

أ . يتم إنتاج الإيثيلين حاليًا بواسطة التكسير الحراري للهيدروكربونات في مفاعلات ذات ملفات أنبوبية تسخن من الخارج. وقد أحرز نجاح كبير في التكسير الحراري للزيوت الخام لإنتاج الإيثيلين بواسطة شركة باسف BASF الألمانية في أواخر الستينات، ثم تلى ذلك

إحراز تقدم في إنتاج الإيثيلين بواسطة شركة يونيون كاربيد Union Carbide الأمريكية بالتعاون مع شركة داو Dow، وشركة شيبودا Chiyoda

ب . في أواخر عام ١٩٧٩، بدأت شركة يونيون كاربيد إنتاج ٢٣٠٠ طن متري إيثيلين في العام بواسطة استخدام وحدة تجريبية في مدينة ستيريفت Steadrift في تكساس. وهذه الوحدة مزودة بمفاعل أولي متقدم. ثم قامت شركة داو Dow بإقامة مصنع يملك طاقة إنتاجية قدرها ١١,٣٠٠ طن متري في العام في مدينة فري بورت Freeport في تكساس. وتُعدّ سخانات التكسير الحراري وملحقاتها من مبدلات التبريد بمثابة القلب في مصنع إنتاج الإيثيلين **الشكل الرقم (٢)**

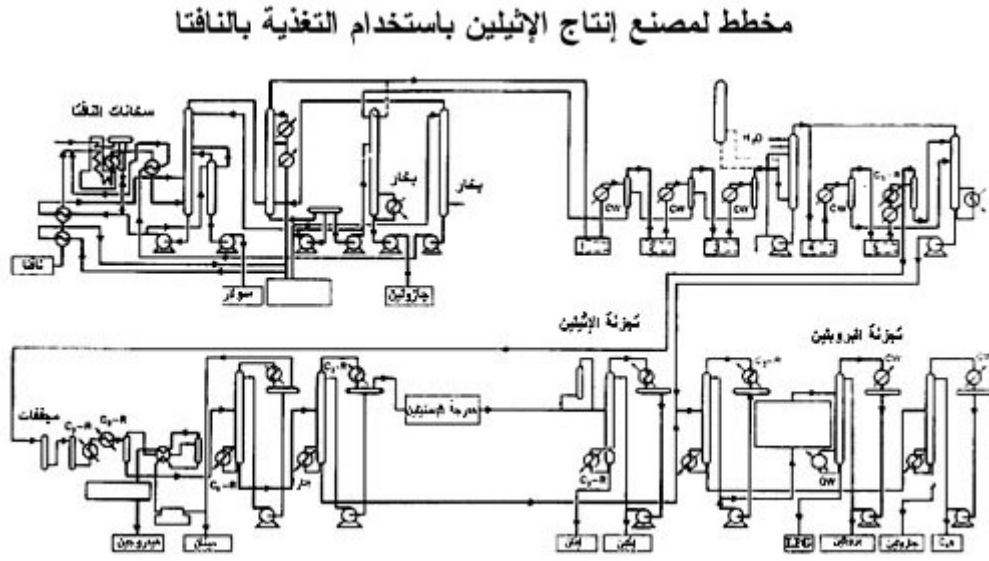
الشكل الرقم (٢) رسم نموذجي لسخان النافثا الحرارى



قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

ج . أما إنتاج الإيثيلين من مخزون النافثا منخفضة الكبريت فموضح في الشكل الرقم (٣) حيث يستخدم في ذلك ٦-٨ سخانات تكسير حراري، وأحدها يعمل كاحتياطي وذلك لإنتاج ٣٠٠,٠٠٠ طن متري إيثيلين في العام.

الشكل الرقم ٣



٢. البروبيلين

يتم إنتاج بروبيلين التكرير كمنتج ثانوي للتكسير الحفزي للسائل للسولار gas oil ، وفي الولايات المتحدة الأمريكية زادت وصلات تكرير النفط من إنتاج الجازولين مما أدى إلى زيادة إنتاج البروبيلين أكثر منه في أوروبا .

وفي عام ١٩٨١ ، قامت شركة يونيون كاربيد Union Carbide ، وشركات أخرى بإنتاج البروبيلين بواسطة مفاعل تكسير متقدم Advanced cracking reactor ، يتم فيه تكسير

الزيت الخام أو المقطرات النفطية الثقيلة المتعددة في حرارة عالية وزمن تفاعل قصير في منطقة التفاعل، مع تبريد سريع لنتاج التفاعل لتقليل المنتجات الثانوية غير المرغوب فيها .

٣ - البيوتيلين

أ . ينتج البيوتيلين من عمليات التكسير الحراري لمقطرات الكربون الرباعي مثل البيوتان، إذ يتكون من نوعين من الأيزوميرات، أحدهما يسمى سيس - ٢ - بيوتيلين cis- 2 butylene، والآخر يسمى ترانس - ٢ - بيوتيلين 2 - trans - butylene. ويتحقق أعلى ناتج من البيوتيلين في الحرارة العالية والضغط المنخفض، ومن الصعب فصل أيزوميرات البيوتيلين بواسطة التقطير. وجميع الناتج من البيوتيلين يستخدم كمصدر لإنتاج البيوتاديين.

ب . الطريقة الثانية لإنتاج البيوتيلين هي بواسطة النزع الحفزي للهيدروجين من البيوتان. ويتم ذلك في حرارة ٦٠٠°م، وضغط ١ جو، وسرعة تلامس عالية. ويستخدم في ذلك حفازات أكسيد الكروم على الألومنيا، إذ يتم إنتاج مخلوط من ٧٥% - ٢ - بيوتيلين، ٢٥% ١ - بيوتيلين، وذلك من البيوتان. بعد ذلك يتم نزع الهيدروجين من ١ - بيوتيلين للحصول على البيوتاديين

والحفازات المكونة من 10-45% ألومونيا، ٥-٥٠% أكسيد الكروم، والباقي خامس أكسيد الفاناديوم أو ثالث أكسيد الموليبدنيوم سبق استخدامها بنجاح لتحويل البيوتان إلى بيوتيلين وبيوتاديين. وقد تم تنفيذ عملية نزع الهيدروجين في حرارة ٥٥٠ - ٧٥٠°م عند ضغط ١-٣ جو في وجود ١٠-٢٥ حجم بخار ماء لكل حجم هيدوكربون، سرعة التلامس النوعية هنا ٢٠٠ - ٧٠٠ حجم من غاز الهيدوكربون لكل حجم حفاز في الساعة الواحدة .

4. الأستيلين

يصنع الأستيلين بإحدى الطرق الآتية :

- طريقة كربيد الكالسيوم .
- طريقة التحلل الكهربائي للميثان .

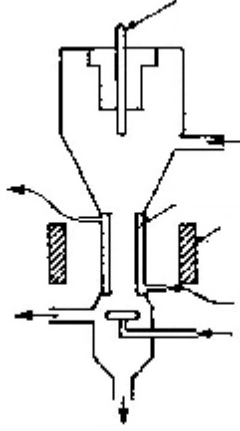
- طريقة وولف للاسترجاع التكميري للغاز الطبيعي .
- طريقة الأكسدة الحرارية للهيدروكربونات .

أ. طريقة إنتاج الأستيلين من كربيد الكالسيوم تعتمد على تلامس كربيد الكالسيوم للماء في ضغط أقل من الضغط الجوي. ويستلزم لإنتاج وحدة واحدة من الأستيلين ٢,٥ - ٣ ضعفها من كربيد الكالسيوم.

ب. طريقة إنتاج الأستيلين بواسطة التحلل الكهربائي للميثان تجري بواسطة قوس كهربائي للتفريغ، يتم فيه تسخين التغذية بالميثان لخفض الطاقة الكهربائية اللازمة للتفريغ. يبلغ استهلاك الطاقة في القوس الكهربائي حوالي ٦,٤٥ - ٧ كيلو واط لكل كيلو جرام أستيلين. في حالة استخدام التغذية بالبروبان تقل الطاقة الكهربائية المستخدمة إلى ٥-٦ كيلو واط لكل كيلو جرام بروبان.

قامت شركة دي بونت Pont Du الأمريكية بتطوير طريقة التحلل الكهربائي، بتصميم فرن كهربائي يتكون من قوس كهربائي يقع بين كاثود من نوع سودير برج (Soderberg) قطره ١,٢٥ سنتيمتر، والأنود هنا يتكون من أنبوبة نحاس مبردة قطرها ٩ سنتيمترات، ويحيطها ملف مغناطيسي. يدخل الغاز الهيدروكربوني منطقة القوس، ثم ينتقل إلى الأنود، إذ يتم تبريده كاملاً بالماء. التطوير الجديد هنا هو استبدال القوس الكهربائي بواسطة نفاث بلازما. وتنتج بلازما الأرجون في حرارة ١٢٠٠°م ما يقرب من ٩٠ - ٩٩% أستيلين. انظر الشكل الرقم (٤)

الشكل (٤) طريقة دي بونت لإنتاج الأستيلين



ج. أما طريقة وولف لإنتاج الأستيلين فتعتمد على التحلل الحراري التي تتم داخل زوج من المبدلات الحرارية يقعان على جانبي غرفة الاحتراق. تتم عملية التحلل الحراري في حرارة 1300°C وما فوقها بالنسبة للميثان، في حين أنه بالنسبة للبروبان تستخدم حرارة 1200°C . يتم الاحتفاظ بضغط أقل من الضغط الجوي حوالي نصف بار، خلال عملية التحلل الحراري لزيادة إنتاج الأستيلين. تتميز طريقة وولف بعدم الحاجة للأكسجين النقي، وكذلك بعدم اختلاط نواتج الاحتراق مع نواتج التكسير، علاوة على عدم تكوين سناج أو كربون

د. ينتج الأستيلين حاليًا في شركات عديدة بطريقة الأكسدة الجزئية للميثان، باستخدام الأكسجين، وذلك يحتاج إلى أعلى طاقة للتحويل إلى الأستيلين. يستخدم في هذه الطريقة أفران أكسدة جزئية لإنتاج الأستيلين من الميثان أو الغاز الطبيعي باستغلال حرارة الاحتراق.

1 . الأروماتيات

أ. كانت أول عملية لفصل الأروماتيات من فحم الكوك، الذي كان المصدر الوحيد لهذه المركبات. بدأ الطلب على الأروماتيات يفوق ما يتم إنتاجه من فحم الكوك في حوالي عام ١٩٥١ فبدأ البحث عن مصادر بديلة أخرى

ب . خلال الحرب العالمية الأولى كان إنتاج الطولوين اللازم لصناعة مفرقات (ت ن ت) غير كاف، وسرعان ما استتبطت عمليات صناعية لإنتاج الطولوين من النفط. أما الزايلين الأيزوميرية فقد أصبح من الممكن الحصول عليها من النفط، وقد تم فصل الأرتوزايلين وأكسدته إلى أنهيدريد الفثاليك كطريقة بديلة لأكسدة الناftالين. كما تم أكسدة أيزوميرات الميثازايلين، والبارازايلين إلى حموض الفثاليك المقابلة

ج. بعد الحرب العالمية الثانية، ازداد الاحتياج على البنزين لدرجة أصبح فيها فحم الكوك (وهو المصدر الوحيد له) لا يكفي لإنتاجه، وفي الوقت الحالي نجد أن ٩٠% من الزايلين، وحوالي ٧٠% من الطولوين يتم الحصول عليها من النفط، بالإضافة إلى أنه يتم الحصول على ٤٥٠ مليون رطل بنزين من النفط كل عام. وهذه العطريات تعد الآن من أهم البتروكيماويات التجارية

د. تعد الأروماتيات من أهم المواد الأولية في الصناعات الكيماوية لعدة سنوات، خاصة صناعة البلاستيك، والألياف الصناعية، والراتجات، والأصباغ، والمنظفات الصناعية. لعقود قليلة كان الجانب الاقتصادي لاستخلاص الأروماتيات من مقطرات النفط غير مناسب لسببين. السبب الأول هو صناعة الطيران، وهي المستهلك الأول للأروماتيات. السبب الثاني هو إمكانية الإنتاج الوفير للأروماتيات من فحم الكوك بأسعار زهيدة. وقد انعكس هذا الاتجاه مؤخراً وأصبحت الكميات الرئيسية للأروماتيات تنتج من النفط، علاوة على أن بعض الخامات النفطية غنية بكميات كبيرة من الأروماتيات، وهذه الخامات تعد مصدراً مهماً لها

هـ . في الوقت الحالي أصبحت معامل التكرير معدة للإصلاح الحفزي ومعدة، أيضاً، بوحدات أخرى للبلمرة، والأكلية، والتكسير الحراري، والتي لها القدرة على تغطية إنتاج الأروماتيات طبقاً لاحتياجات المتزايدة. لقد أصبح وقود الطائرات النفاثة والكيروسين وزيت التزيت في اتجاه الأروماتيات، وبذلك أصبح الإستخلاص البسيط للأروماتيات من هذه

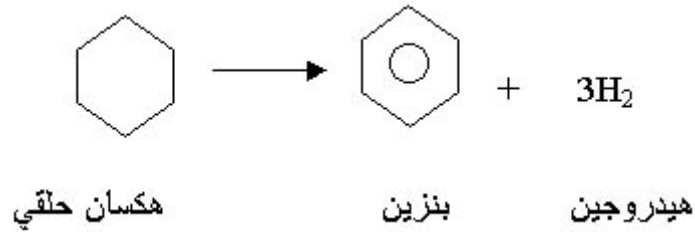
المقطرات أو من مقطرات ذات درجات غليان عالية كافيًا لإنتاج كميات وفيرة تغطي احتياجات الصناعات الكيماوية، والتي لا يمكن لصناعة فحم الكوك أن توفرها، نظراً لأن صناعة الحديد لا تتقدم بالسرعة الكافية التي تجعلها تستهلك فحم الكوك.

و . الأروماتيات ذات الفائدة الكبرى هي تلك التي لها درجات غليان منخفضة، وتشمل البنزين والطورلين والزايلين Benzene, Toluene, Xylene، ويطلق عليها ب ت إكس .BTX

وينتج ب ت إكس BTX بواسطة الإصلاح الحفزي والذي يتم بواسطة رفع كفاءة الجازولين منخفض الأوكتان إلى جازولين عالي الأوكتان باستخدام الحفازات .

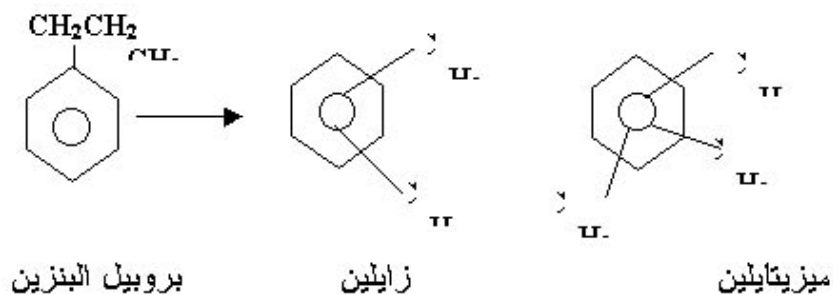
التفاعلات الآتية توضح تكوين ب ت إكس من مقطرات البارافينات ذات درجات الغليان المنخفضة (80 - 180م°):

1. نزع الهيدروجين : لتحويل النافثينات إلى أروماتيات



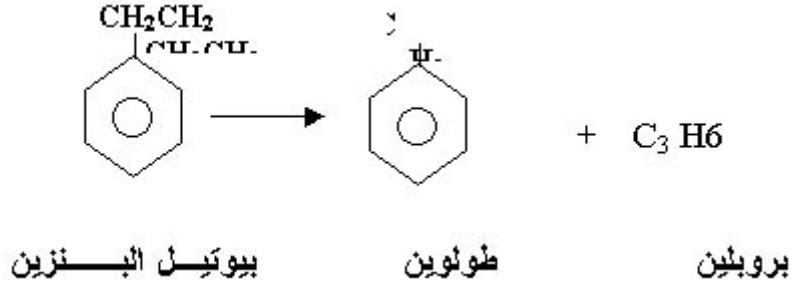
2. الأزمرة

وتنتج أعلى رقم أوكتان، إذ يتم أزمرة البارافينات الطبيعية إلى أيزوبارافينات. وعند أزمرة أروماتيات ذات سلاسل جانبية طويلة يتم الحصول على أروماتيات ذات سلاسل جانبية قصيرة .



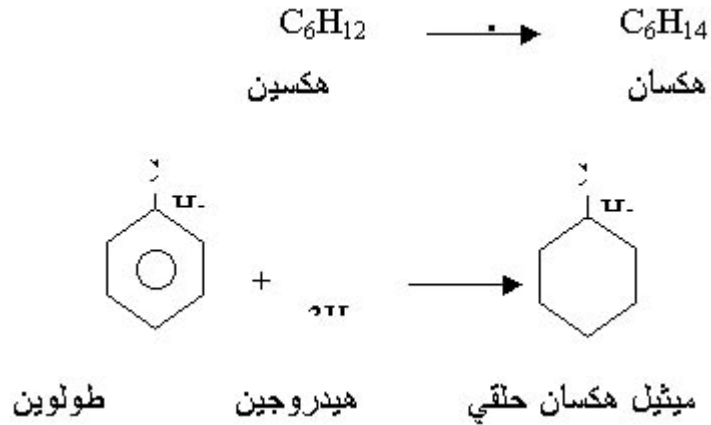
3. تكسير البارافينات

وفيها يتم تكسير البارافينات ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة إلى جزيئات أصغر. وينطبق ذلك على الأروماتيات ذات السلاسل الطويلة .



4 . الهدرجة

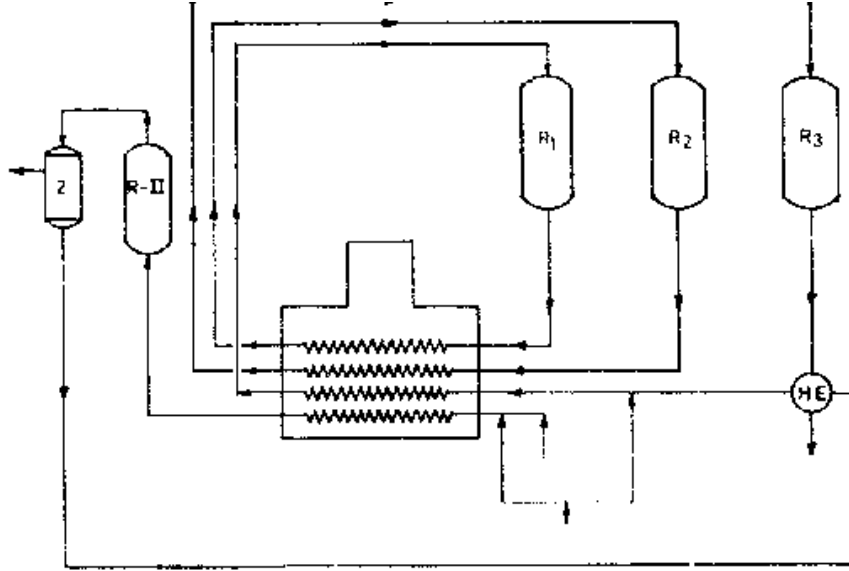
وفيها يتم تحويل المركبات غير المشبعة إلى مركبات مشبعة بالهيدروجين



ز . وقد أدى التقدم في عمليات الإصلاح الحفزي إلى ولادة عدة عمليات للإصلاح، مثل الإصلاح الحفزي، والإصلاح المنصي، والإصلاح المدعم..، وكل هذه العمليات متماثلة والاختلاف بينها يقع في عدد المفاعلات وترتيبها.

في المرحلة الأولى: تتم عملية إصلاح حفزي للنافتا للحصول على مقطرات إصلاحية طبقاً للشكل الرقم (٥)

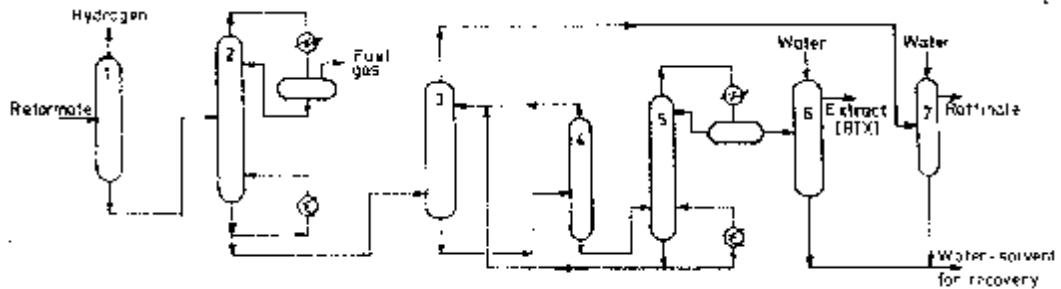
الشكل (٥) إصلاح حفزى للنافتا



في المرحلة الثانية: تتم عملية استخلاص للأروماتيات ب ت إكس من المقطرات المستصلحة طبقاً للشكل الرقم (٦) .

الشكل الرقم ٦

فصل النافتا المنصلحة الى أروماتيات

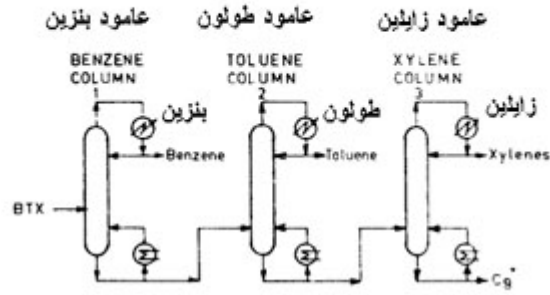


قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

في المرحلة الثالثة : يتم فيها تقطير جزئي للأروماتيات ب ت إكس للحصول على البنزين والطورلين والزايلين كل على حدة طبقاً للشكل الرقم (٧).

الشكل الرقم 7

فصل خليط الأروماتيات (BTX) إلى بنزين وطورلين وزايلين

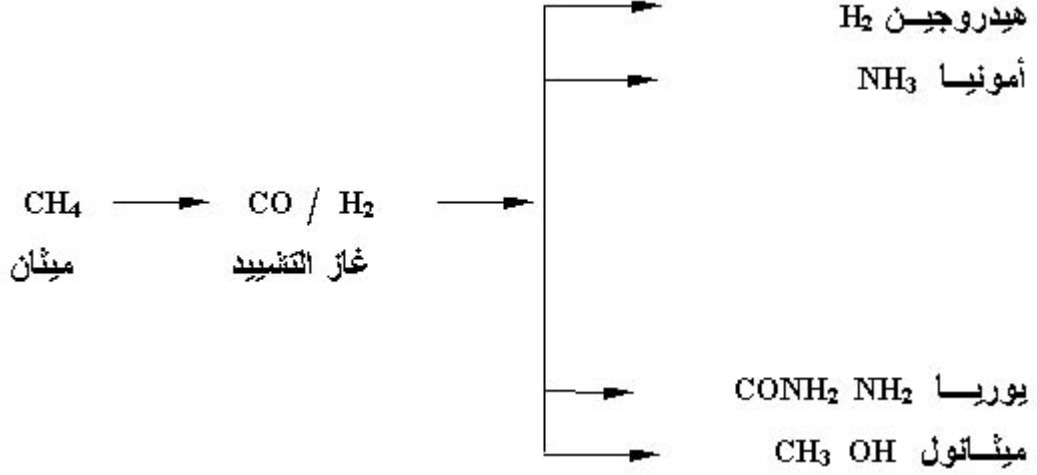


قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

القسم الثالث

صناعة المواد البتروكيمياوية الوسيطة

1. مواد ناتجة من غاز التشييد



يلاحظ هنا أن غاز التشييد هو أهم منتج بتروكيمياوي ينتج من الغاز الطبيعي. ويعدّ غاز التشييد المادة الأولية لمنتجات الأمونيا واليوريا والميثانول .

أ. الأمونيا (النشادر)

(١) تعدّ صناعة الأمونيا واليوريا من الصناعات الرئيسة للصناعات النيتروجينية، وتمثل صناعة الأسمدة الأزوتية أهم منتجاتها.

(٢) بعد الحرب العالمية الثانية، كان الاستخدام الأساس للأمونيا هو صناعة حامض النيتريك، وذلك بواسطة أكسديتها، ثم ازداد الطلب على الأمونيا في صناعة الأسمدة. تمثل الأمونيا أهم مصدر نيتروجيني لنمو النبات، ولذلك كان يتم ضخ الأمونيا السائلة أو محلولها المائي المخفف في التربة. ويتم حاليًا التوسع في إقامة مصانع إنتاج الأمونيا بمعدلات كبيرة في دول العالم. وقد وصل إنتاجها عام ١٩٩٠ في الولايات المتحدة الأمريكية إلى ٣٠٠ بليون رطل.

(٣) تستخدم الأمونيا في تصنيع أنواع من الأسمدة النيتروجينية مثل نترات الأمونيوم وفوسفات الأمونيوم واليوريا.

(٤) تعدّ عملية "هابر" أهم عمليات إنتاج النشادر وأوسعها انتشاراً، إذ يتم فيها إمرار مخلوط من النيتروجين والهيدروجين بنسبة جزيئية ١ : ٣ فوق حفاز من أكسيد الحديد المنشط في حرارة ٤٧٥ - ٥٥٠°م، وتحت ضغط ٢٥٠ - ٣٠٠ جو.

(٥) إنتاج حامض النيتريك : يتم إنتاج حامض النيتريك بأكسدة الأمونيا بالهواء في وجود حفاز من البلاتين والروديوم.

من أهم استخدامات حامض النيتريك إنتاج سماد نترات الأمونيوم ونيترية البارافينات والأروماتيات

(٦) إنتاج الأمينات : تتفاعل الأمونيا مع الفورمالدهايد المائي لتكون الهكساميثيلين تترامين (هكسامين).

ومن أهم استخدامات الهكسامين صناعة لدائن الفينول - فورمالدهايد، وفي الصناعات الدوائية، وفي صناعة مفرق RDX بواسطة النترية.

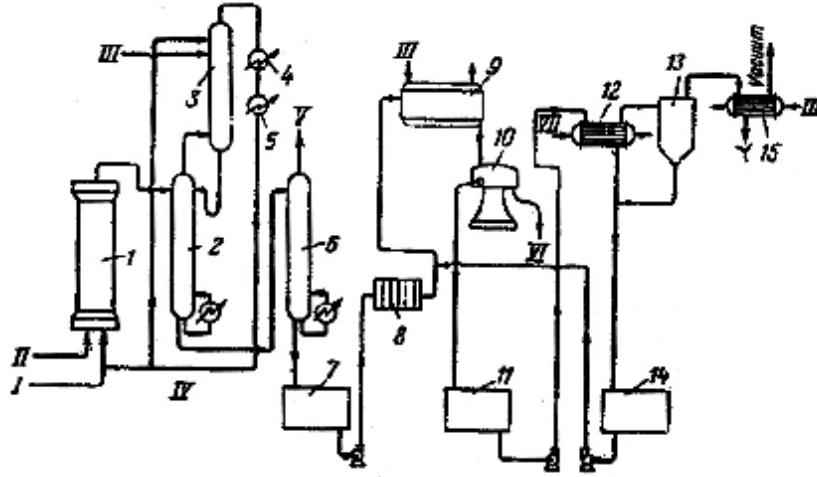
وتتفاعل الأمونيا، أيضاً، مع هاليدات الألكيل لتكون أمينات أولية وثنائية وثلاثية. وفي الصناعة توجد عملية مستمرة لصناعة أحادي ميثيل الأمين، وثنائي ميثيل الأمين، وثلاثي ميثيل الأمين، بالتفاعل المباشر بين الأمونيا والميثانول في مفاعل نازع للماء، مثل السليكا والألومينا تحت ضغط ٦ - ١٢ جو، وحرارة ٣٨٠ - ٤٥٠°م.

ب. اليوريا

يتم صناعة اليوريا بتفاعل الأمونيا مع ثاني أكسيد الكربون، وتنتج اليوريا على مرحلتين :

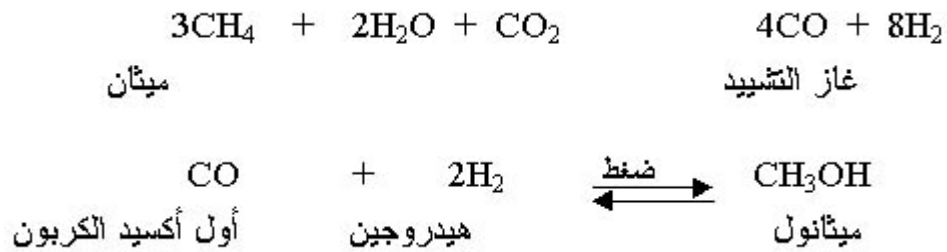
- (١) المرحلة الأولى: يتكون فيها كاربامات الأمونيوم، والتفاعل هنا طارد للحرارة، ولذلك يحتاج التفاعل لحرارة منخفضة، وضغط مرتفع نسبياً، ولذلك تستخدم حرارة ١٨٠ - ٢٠٠°م، وضغط ١٨٠ - ٢٠٠جو، وتكون نسبة التحول إلى الأمونيا في الدورة الواحدة ٣٥-٤٠%، أما نسبة الأمونيا إلى ثاني أكسيد الكربون في التغذية فتصل إلى حوالي ٣:١.
- (٢) المرحلة الثانية: تتحلل فيها كاربامات الأمونيوم إلى يوريا وماء عند ٢٠٠°م. والتفاعل هنا ماص للحرارة. **الشكل الرقم (٨) يوضح مخطط لعلمية إنتاج اليوريا.**

مخطط لعملية إنتاج اليوريا



ج. الميثانول

(١) يصنع الميثانول من غاز التشييد منذ عام ١٩٢٣ بالطريقة نفسها التي ينتج بها اليوم. وتوجد مصانع الميثانول عادة بجوار مصانع اليوريا، وذلك لأن مصنع الميثانول يستخدم ثاني أكسيد الكربون الناتج من طريقة هابر للأمونيا. في هذه الحالة يتم تفاعل ثاني أكسيد الكربون مع الميثان والبخار فوق حفاز النيكل، لينتج كميات إضافية من أول أكسيد الكربون والهيدروجين، ثم السير قدمًا لاتحادهما لتكوين الميثانول، الذي يستلزم ضغطًا مرتفعة جدًا حتى لا يرتد وينعكس التفاعل الأخير:



(٢) أقيم أول مصنع لإنتاج الميثانول من غاز التشييد عام ١٩٢٤ في ألمانيا بواسطة شركة باسف (BASF)، وقد استخدم في هذه الصناعة الضغوط العالية ٣٥٠٠-٥٠٠٠

باسكال، وحفاز النحاس والزنك؛ وفي السنوات التالية، طورت الحفازات لتخفيض الضغوط وتقليل تكاليف التشغيل. وفي الوقت الحالي، ظهرت حفازات متطورة من أكسيد النحاس والزنك، خفضت ضغوط التشغيل إلى ٥٠٠-١٥٠٠ بسكال في ٩٠% من مصانع الميثانول.

(٣) مازالت عملية تصنيع الميثانول مكلفة، وتجرى البحوث حاليًا لاكتشاف حفاز يسمح بتحويل الميثان مباشرة إلى ميثانول دون أن يرتد التفاعل. وما زال الأمل معقودًا لتحقيق تقدم في هذا المجال.

(٤) يشمل تصنيع الميثانول ثلاث خطوات رئيسية :

(أ) الإصلاح البخاري للغاز الطبيعي، وإضافة ثاني أكسيد الكربون لتعديل نسبة أول أكسيد الكربون إلى الهيدروجين لتكون ٢ : ١ .

(ب) الضغط من ٥٠٠ إلى ١٥٠٠ بسكال

(ج) محول حفزي لتكوين الميثانول.

(د) تنقية الميثانول وتقطيره.

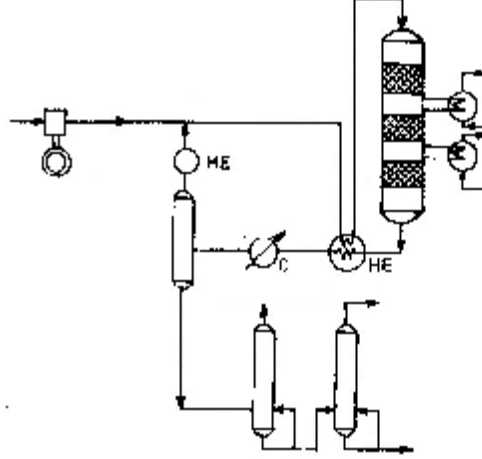
ولحماية الكباسات في المصنع يتم تزويدها من الأمام بخط من الماء. يتم تسخين الغاز المكبوس، ومروره خلال مفاعل به رفوف عليها الحفازات، وفيما بينها مبدلات حرارية. التفاعل هنا طارد للحرارة، ونظرًا لحساسية التفاعل للحرارة يتم إزالة الحرارة بسرعة .

ويحتوى مخرج التفاعل على ٥ - ٢٠% ميثانول فقط، إذ أن عملية التحويل تتم في اتجاه واحد ببطء جدًا. بعد التبريد وخفض الضغوط يزال الميثانول السائل وتنقيته بالتقطير .

باقي غاز التشييد غير المتفاعل يتم تدويره إلى المفاعل مرة أخرى، كما هو موضح في

الشكل الرقم (٩)

مصنع إنتاج الميثانول



يتم الحصول على الميثانول بنقاوة ٩٩% وينقل داخل حاويات مغلقة. حوالي ٤٠-٥٠% من الميثانول يتم تحويله إلى فورمالدهايد بأكسدته بالهواء



يعدّ الفورمالدهايد مكوناً مهماً في صناعة اللدائن الأمينية والفينولية .

(٥) النمو المتزايد في استخدام الميثانول ليس في اتجاه صناعة البتروكيماويات، ولكن في اتجاه وقود السيارات، وذلك إما بتحويله إلى ميثيل رباعي بيوتيل الأثير MTBE ، الذي يضاف للجازولين لرفع رقم الأوكتين أو يضاف الميثانول مباشرة للجازولين.

(٦) يضاف الميثانول بنسبة ١٠% إلى الإيثانول لأسباب سياسية حتى لا يستخدم الأخير في صناعة المشروبات الروحية، ذلك لأن الميثانول يسبب دوارة وقيئاً وعمى إبصار وغيوبة، ومن ثم يحد من تداول الإيثانول كمادة مسكرة.

2. مواد ناتجة من البارافينات :

تعدّ الهيدروكربونات البارافينية من أحد المكونات الرئيسة للنفط، وهي بمثابة المواد الأولية الكبرى لتحضير البتروكيماويات. وتعدّ البارافينات المصدر الرئيس لتحضير الأوليفينات بواسطة عمليات التكسير الحراري ونزع الهيدروجين.. وقد سبق الإشارة إلى عملية تحويل الميثان إلى غاز التشييد، وكذلك عملية تحويل البارافينات (ميثان، إيثان، بروبان) إلى أسيتيلين .

ويأتي بعد استعراض للتفاعلات المهمة للهيدروكربونات البارافينية : الأكسدة والكلورة والنترتة، والسلفو أكسدة والسلفو كلورة، وجميع هذه التفاعلات تنتج مواد كيماوية بالغة الأهمية، وحتى الآن لم تدخل هذه الصناعة في برامج البتروكيماويات بالمنطقة العربية .

أ. أكسدة البارافينات

(١) لم تلق عمليات أكسدة البارافينات إلا الاهتمام القليل، نتيجة بعض الصعوبات الفنية. وأولها ضرورة إجراء التفاعلات خارج حدود انفجار مخلوط الهيدروكربونات والهواء، ويستلزم ذلك استخدام كميات كبيرة من الهيدروكربونات أو من الهواء. وفي حالة استخدام فائض كبير من الهيدروكربونات يستلزم ذلك إعادة تدوير كميات كبيرة منها. وكذلك استخدام كميات كبيرة من الهواء مما ينتج عنه فقدان للنواتج الثانوية المتطايرة من مخارج الغازات.

ولذلك استبدل الهواء بالأكسجين حتى يسهل إزالة كميات كبيرة من الغاز الخامل (النيتروجين) المستخدم طحال هذه العملية الصناعية. وكلت هذه العملية بالنجاح .

المشكلة الثانية في أكسدة البارافينات هي تنوع نواتج الأكسدة، وفقدان كمية من الهيدروكربونات المستخدمة في صورة أول أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكربون. كما أنه عندما تتكون منتجات عديدة يستلزم ذلك فصل المنتجات النقية، وذلك يتطلب تكاليف باهظة .

تتأثر أكسدة البارافينات بأية تغيرات طفيفة في العمليات الصناعية، مثل الحرارة، وزمن التفاعل، ووجود حفازات، مما يصعب فيه إعادة التامة للعمليات الصناعية السابق تنفيذها .

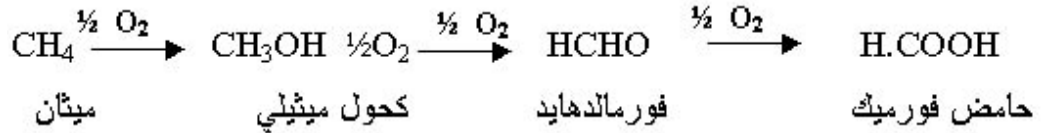
ب. هناك بعض القواعد العامة الخاصة بأكسدة البارافينات، وهي :

(١) تتفاعل البارافينات مع الأوكسجين صناعيًا في حرارة ٢٥٠°م، وأعلى من ذلك.

(٢) الميثان هو الأكثر صعوبة في الأكسدة، كما أن عمليات الأكسدة تسهل كلما طالت السلاسل الكربونية للبارافينات.

(٣) تتم الأكسدة من خلال ميكانيكية الشوارد الحرة.

(٤) نواتج أكسدة البارافينات هي الكحولات، والألدهيدات، والحموض العضوية



(٥) عادة ما يحدث تكسير للسلاسل الكربونية والبارافينات العليا، وينتج عنها نواتج أكسجينية ذات سلاسل كربونية أقل.

(٦) لمنع الأكسدة الزائدة للبارافينات يلزم انخفاض في سرعة التفاعل وكذلك في زمن التلامس

(٧) تستخدم في الأكسدة حفازات من أكاسيد المعادن مثل خامس أكسيد الفانديوم.

(٨) إضافة بيروكسيدات لتوليد الشوارد الحرة تخفض حرارة التفاعل التي تحدث فيها الأكسدة كما أنها تزيد من سرعة التفاعل.

ج. كلورة البارافينات

يتم كلورة البارافينات في الحالة السائلة، أو الغازية مع وجود حفاز أو بدونه. وللأشعة فوق البنفسجية تأثير كبير في إثارة تفاعلات الكلورة، كما أنها تسمح باستخدام حرارة أقل انخفاضاً. تشمل الحفازات الفعالة في كلورة البارافينات: اليود، وثالث كلوريد الفوسفور، وثالث كلوريد الأنثيمون .

وتبدأ عملية الكلورة بميكانيكية الشقوق الحرة عند كلورة الميثان في وجود الأشعة فوق البنفسجية، إذ تسبب هذه الأشعة تفكك جزئي الكلور إلى ذرتين، كلور تعمل كل ذرة منهما على حث تفاعل متسلسل .

وعند كلورة الميثان يتكون أولاً كلوريد الميثيل CH_3Cl ، الذي يتفاعل مع ذرة كلور أخرى، وينتج كلوريد الميثيلين CH_2Cl_2 ، الذي يتحول إلى كلور وفورم $CHCl_3$ ، ثم في النهاية إلى رابع كلوريد الكربون CCl_4 . هناك صعوبة في التحكم في تفاعل الكلورة. ولذلك يتم تصميم عمليات الكلورة في الصناعة، بغرض تحضير منتجات أحادية الكلور باستخدام كميات كبيرة من البارافين .

هناك محاذير في استخدام مخاليط الهيدروكربون والكلور، لأنها تميل للتفاعل بانفجار، ولذلك يلزم الاهتمام بعدم إجراء هذا التفاعل في حدود الانفجار .

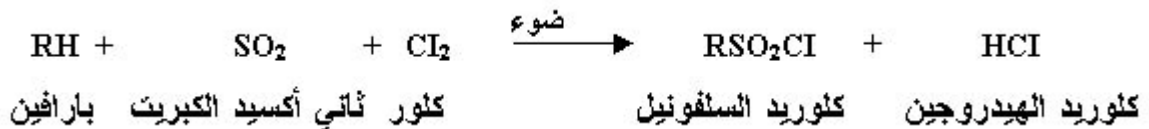
د. نترته البارافينات

في الماضي كان الإهتمام بالنيتروبارافينات معملياً حتى عام ١٩٣٥م عندما اكتشفت طريقة لتحضيرها بالنترته المباشرة للهيدروكربونات البارافينية في الحالة الغازية. في حالة نترته بارافين النونان في الحالة السائلة تم الحصول على ناتج بنسبة ٧٦% يحتوي على مركبات أحادية النيترو ومركبات متعددة النيترو. غير أن عمليات النترته كانت مصحوبة بقدر كبير من الأكسدة، وتحول كميات كبيرة من حامض النيتريك (المستخدم في النترته) إلى نيتروجين، وبالتالي فقدان قدر كبير من الحامض، علاوة على تكون كميات كبيرة من مركبات متعددة النيترو. وقد أمكن التغلب على ذلك بإجراء التفاعل في الحالة الغازية في حرارة ٤٠٠ -

٥٠٠م. أهم النيتروبارافينات نيتروميثان CH_3NO_2 ونيتروإيثان $CH_3CH_2NO_2$ التي تستخدم في تحضير الأمينات .

هـ. سلفوكلورة البارافينات

تتفاعل البارافينات مع ثاني أكسيد الكبريت والكلور، أو مع كلوريد السلفوريل في وجود الضوء أو مواد باعثة للشقوق الحرة لإنتاج ألكيل كلوريد السلفونيل بكميات كبيرة. ويسمى هذا التفاعل تفاعل ريد Reed Reaction.



ومثل تفاعلات الكلورة والنترتة نجد أن تفاعلات السلفو كلورة تنتج خليطاً من أيزوميرات كلوريد السلفونيل نظراً لأن هذا التفاعل يتم عشوائياً على طول السلسلة الكربونية للهيدروكربون البارافيني، كما أن عملية كلورة أخرى تتم في السلسلة الكربونية نفسها .

باستخدام الأشعة فوق البنفسجية الصادرة من المصابيح الزئبقية أو بتعريض التفاعل للضوء الشديد المتوهج، يزداد تفاعل السلفوكلورة، ويقل تفاعل كلورة السلسلة الكربونية. وتقليل تفاعل الكلورة يجرى تفاعل السلفوكلورة في حرارة الغرفة، وباستخدام ثاني أكسيد الكبريت بزيادة ١٠ - ٣٠ %.

يمكن أن يتم تفاعل السلفوكلورة، أيضاً، باستخدام أشعة جاما. كما يمكن أن يتم تفاعل السلفوكلورة في غير وجود الضوء باستخدام حفازات عضوية مثل الديازوميثان ومركبات الأزو والبيروكسيدات العضوية .

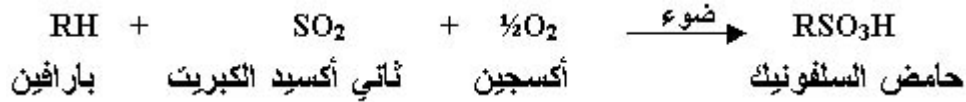
من الناحية العملية لا يمكن منع تكوين مركبات السلفوكلورة الثنائية والعديدة، ولكي يتم تقليلها يجرى التفاعل جزئياً .

يتم تفاعل سلفوكلورة البارافينات الطبيعية بسلاسة ومعدل عالٍ. وفي حالة الأيزوبارافينات تزداد نسبة الكلورة الثانوية في السلسلة الكربونية .

بارافينات كلوريد السلفونيل الناتجة من تفاعل السلفوكلورة تسمى ميرزولات. Mersolates. ويتم تصبيها بالصودا الكاوية للحصول على منظفات صناعية أنيونية. $RSO_3 Na$

و. سلفو أكسدة البارافينات

اكتشفت سلفو أكسدة البارافينات بواسطة العالم بلاتز Blatz ، الذي تمكن من مفاعلة البارافينات مع ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين في وجود الضوء والحفازات العضوية مثل البروكسيدات للحصول على حموض السلفونيك. يتم سلفو أكسدة البارافينات السائلة في الظروف العادية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية أو أشعة جاما أو البيروكسيدات. وتتم هنا عملية السلفنة في أي موقع على السلسلة الكربونية .

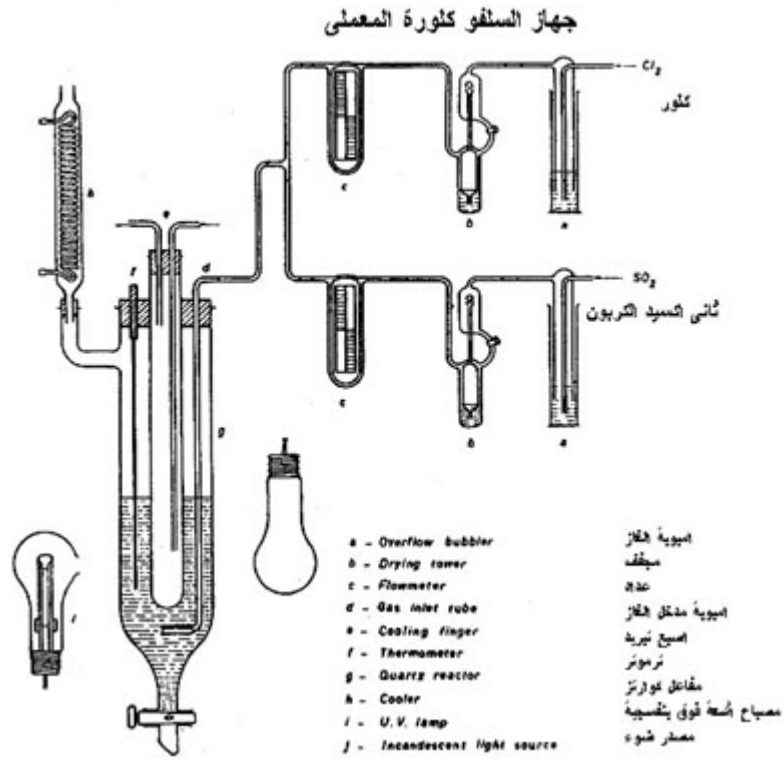


يتم تصبين حموض السلفونيك للبارافينات بواسطة الصودا الكاوية للحصول على منظفات صناعية أنيونية. $RSO_3 Na$

نجح الباحث المصري الدكتور/ عبد الفتاح محسن بدوي، أستاذ البتروكيماويات بمعهد بحوث البترول المصري، في تطبيق عمليات السلفوكلورة، والسلفو أكسدة على بارافينات من خام زيت مرجان المصري، وقد أشاد العالم الألماني كونيك Konnecke بهذا البحث ووصفه بأنه عمل دقيق بذلت فيه عناية فائقة .

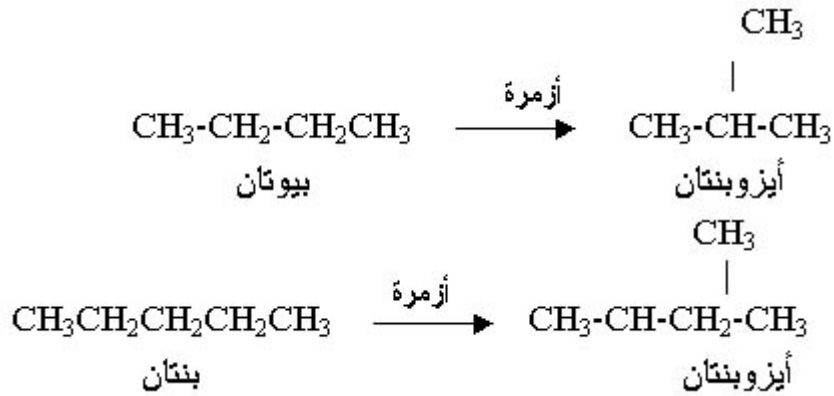
الشكل الرقم (١٠) يوضح عملية سلفوكلورة بارافين مرجان التي أجراها الباحث

المصري معملياً .



ز. أزمرة البارافينات

(١) هذه العملية من أهم استعمالاتها أزمرة البيوتان العادي والبنتان العادي إلى الأيزوبيوتان والأيزوبنتان على التوالي:



(٢) المعروف أن البيوتان المتفرع (الأيزوبيوتان) يستعمل كمادة تغذية لعملية الألكلة Alkylation. ألكلة الأيزوبيوتان والأيزوبيوتين تعطي الأيزوأكتان صاحب الرقم

الأوكثيني ١٠٠ هذا بالإضافة إلى أن الأيزوبيوتان يضاف إلى الجازولين المستعمل كوقود للسيارات لرفع بخريته Volatility، ورقمه الأوكثيني. أما الأيزوبنتان فإنه صاحب رقم أوكثيني مرتفع، ويعدّ من مكونات الجازولين الجيد، الذي يستعمل كوقود للسيارات والطائرات، فإذا استعملت عملية الأزمرّة للبارافينات ذات ذرات الكربون E ٥ فإن الهدف سيكون إنتاج وقود له رقم أوكثيني مرتفع. كذلك يمكن أزمرّة البننتان العادي ليعطي الأيزوبنتان الذي يعدّ المادة الأولية في إنتاج الأيزوبرين، والذي يمكن بلمرته لينتج مطاط الأيزوبرين.

(٣) يستعمل في الأزمرّة حفاز ثالث كلوريد الألومنيوم اللامائي AICI₃، وقد تستعمل حفازات أخرى مثل برومين الألومنيوم أو ثاني كلوريد الزنك. وتجرى عملية الأزمرّة في الحالة السائلة أو البخارية. وفي الحالة السائلة تستخدم درجات حرارة منخفضة من - ٢٠ إلى ٥٠°م، بينما تستعمل في الحالة الغازية درجات حرارة تتراوح ما بين ١٦٠ إلى ٢٠٠°م. وحينما يكون الهيدروكربون العادي المراد أزمرته محتويًا على خمس ذرات كربون فأكثر فإن عملية الأزمرّة يلزمها استعمال ضغط أعلى من الضغط الجوي، وذلك لكبح جماح تفاعل التكسير؛ لأن التكسير يزداد بازدياد عدد ذرات الكربون في سلسلة الجزيء بميكانيكية أيون الكربونيوم

3 . مواد ناتجة من الأوليفينات

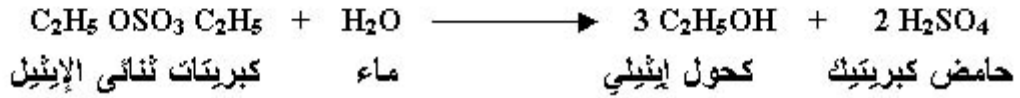
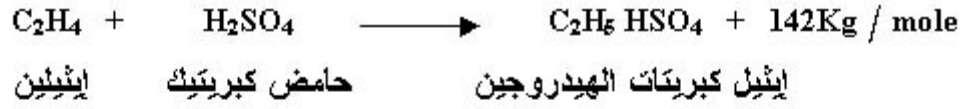
لا توجد الأوليفينات في النفط أو الغاز الطبيعي، ولكنها تتكون كناتج ثانوي بواسطة التكسير الحراري لمقطرات النفط. ويتم إنتاج الأوليفينات بكميات كبيرة عند عمليات تصنيع الهيدروكربونات من أول أكسيد الكربون والهيدروجين. وتعدّ هذه العمليات مصدرًا مهمًا للأوليفينات الناتجة من ذلك لها روابط مزدوجة طرفية تجعلها مرغوبة في الاستخدام ككيماويات وسيطة لعدة صناعات .

هناك عدة تفاعلات رئيسة مهمة للأوليفينات: الهيدرة، الأكسدة، الكلورة، البلمرة، وذلك لكي تكون كيماويات تجارية مهمة من الكحولات والأكاسيد العضوية والمركبات الكلورية والبوليمرات .

أ. الإيثانول $C_2H_5 OH$

(١) ينتج الإيثانول أساساً بواسطة تخمر المولاس في عدة دول. وفي بعض الدول ينتج الإيثانول بواسطة هيدرة الإيثيلين في وجود حفاز. وعملية الهيدرة تتم إما في الحالة السائلة أو الحالة البخارية.

هيدرة الإيثيلين في الحالة السائلة: ويتم فيها دفع الإيثيلين في حامض الكبريتيك المركز، الذي يمتصه في تفاعل طارد للحرارة. في الخطوة التالية يتم تحلل المخلوط الناتج ليتكون إيثانول وحامض طبقاً للتفاعل الآتي :



يعمل حامض الكبريتيك في هذا التفاعل كحفاز، ويتم التفاعل في درجة الحرارة العادية، ويزيد الضغط امتصاص الإيثيلين في حامض الكبريتيك. يتم تفاعل الامتصاص داخل برج التفاعل، وينتهي بخروج النواتج إلى وحدة التحلل ليتكون الإيثانول .

في التفاعل يمتص حامض الكبريتيك تركيز ٩٥% حوالي ١,٢ جزئي إيثيلين لكل جزئي حامض، والوقت اللازم للتفاعل هو أربع ساعات. في الصناعة يكون زمن الامتصاص في 98% حامض كبريتيك مركز حوالي ١ - ١,٥ ساعة، ويكون للضغط الجزئي للإيثيلين تأثير على التفاعل بحيث يحتفظ بالضغط عند ٢٠ بار .

المرحلة الثانية من التفاعل تلي الامتصاص، وفيها تبدأ عملية التحلل. يحتاج الامتصاص هنا إلى حرارة أعلى تصل إلى ٩٠ - ١٠٠°م، وزمن التفاعل يكون أطول إذا كان التخفيف عالياً. يتم معادلة المخلوط وتقطيره في برج التقطير، ويكون أول ناتج في قمة البرج هو

خليط من الأثير وكحول إيثيلي 60% وماء. ولتركيز الكحول يستخدم برجين أو ثلاثة أبراج للتقطير. أما متبقي الحامض في البرج فيتم تركيزه وإعادة تدويره. عادة ما يتم الحصول على كحول إيثيلي تركيز 95% في هذه العملية. أما الكحول الإيثيلي المطلق فيتم الحصول عليه بواسطة تقطير أزيتروبي مع البنزين .

(٢) الهيدرة المباشرة للإيثيلين: توجد بعض المصاعب الفنية في التعامل مع حامض الكبريتيك في الطريقة السابقة، منها تنقية الإيثانول. وقد تطورت هذه الطريقة باستخدام الهيدرة المباشرة للإيثيلين. أحسن حفاز للهيدرة المباشرة هو حامض الفوسفوريك المحمل على قاعدة سليكا - ألومينا

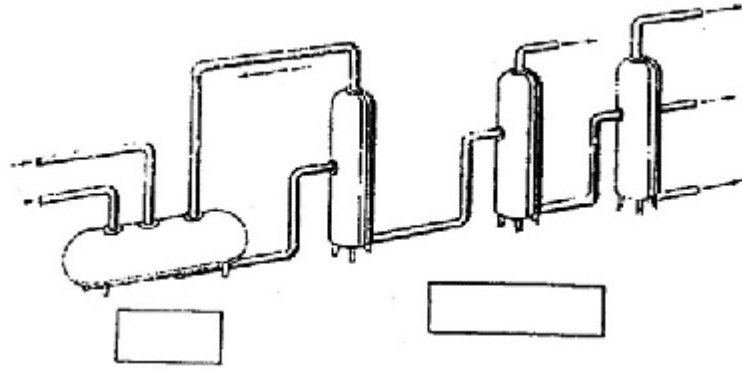
تلعب نسب المواد المتفاعلة والضغط والحرارة دوراً مهماً في تحديد الناتج. وأحسن ناتج يتم في زمن تلامس 18 - 20 ثانية، وتكون نسبة الماء إلى الإيثيلين حوالي 0,6 - 0,7. ويكون الناتج نسبة ضئيلة من الإثير والأدهيد. ولكن أعلى نسبة ناتج تكون عادة في اتجاه الكحول النقي .

لتصنيع الكحول الإيثيلي في هذه العملية يتم هنا تسخين خليط من الإيثيلين والبخار، ثم يدفع هذا الخليط إلى مفاعل يحتوي على حفاز محمل فوق طبقة ثابتة. ثم يتم السماح لمواد التفاعل بالتبادل الحراري، إذ يتم بعدها إزالة باقي غازات الإيثيلين من الكحول السائل بواسطة فاصل غازي، بعد ذلك يتم دفع الإيثانول نحو التقطير، إذ تمزج الغازات مع الماء لاستخلاص أبخرة الإيثانول، ثم يتم التقطير المشترك مع محلول الإيثانول في الماء للحصول على إيثانول تركيز 95% كما هو موضح في الشكل الرقم (١١) .

جلايكول الإيثيلين Ethylene glycol إلى صناعة أكسيد الإيثيلين كما هو موضح في الشكل الرقم (١٢) .

الشكل الرقم ١٢

إنتاج أكسيد الإيثيلين وجلايكول الإيثيلين



(٣) تبدأ صناعة أكسيد الإيثيلين بخليط من الإيثيلين تركيز ٩٥% وأكسجين جاف يتم إمراره فوق حفاز الفضة في مفاعل متعدد الأنابيب. يصل ضغط التفاعل إلى حوالي ١ - ٣ مللي بسكال، والحرارة حوالي ٢٠٠-٣٠٠ م°. يتم هنا امتصاص الأكسجين على أسطح الفضة، إذ يثار التفاعل بالشقوق الحرة.

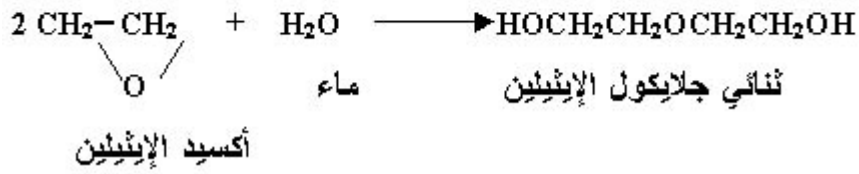
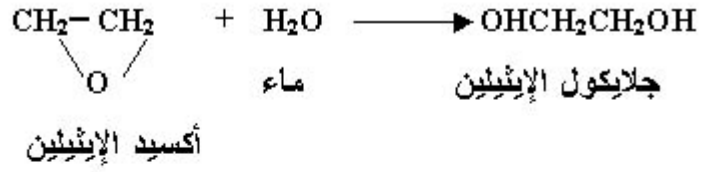
وينفجر خليط الإيثيلين والهواء إذا زاد تركيز الإيثيلين من ١,٧ إلى ٧٨% حجمًا عندما تنخفض الحرارة من ٥٤٠ م° إلى ٤٦٠ م°. وجود الأكسجين يزيد من حدود الانفجار للإيثيلين.

(٤) في العملية الصناعية هالكون Halcon يتم إنتاج أكسيد الإيثيلين بخليط من ١٥% إيثيلين مع ٧% أكسجين، والباقي نيتروجين. تقوم شركة شل Shell لإنتاج أكسيد الإيثيلين باستخدام خليط من ٣٠% إيثيلين مع ٨% أكسجين (الحفاز عادة يكون ٨% فضة منشطة بواسطة السزيوم والبوتاسيوم المحملة على حبيبات الألومينا). يستخدم هنا غاز حامل أو نيتروجين لتخفيف تيار الأكسجين، وذلك بتعديل إعادة دوران الغازات، والتي يكون التركيز فيها عاليًا.

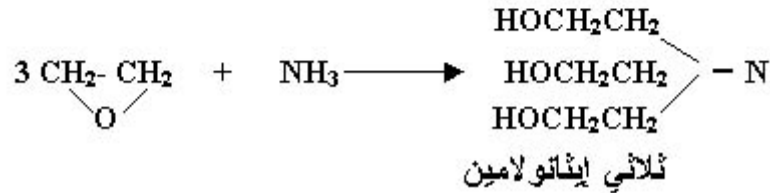
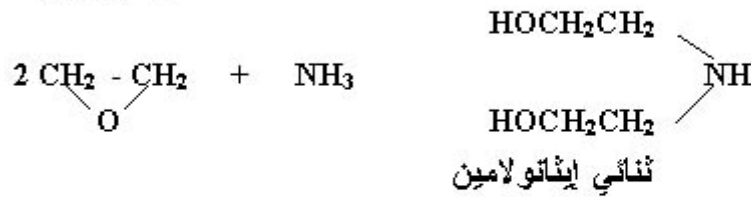
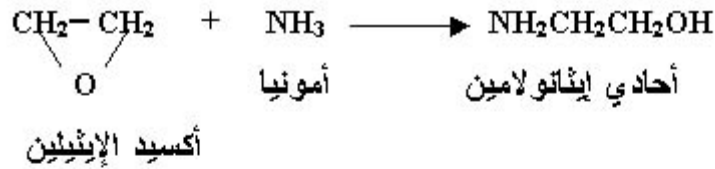
قام باعداده من الشبكة الإلكترونية المهندس : مهند الكاطع

الصناعة التي تعتمد على الهواء يستخدم فيها النيتروجين للتخفيف. أما الصناعة التي تعتمد على الأكسجين فيستخدم فيها الميثان.

(٥) جلايكول الإيثيلين : يتم صناعة أحادي وثنائي وثلاثي جلايكول الإيثيلين بتحلل أكسيد الإيثيلين في الماء تحت درجة حرارة ٧٠°م تحت الضغط الجوي، وطبقاً لنسب الماء كالاتي:



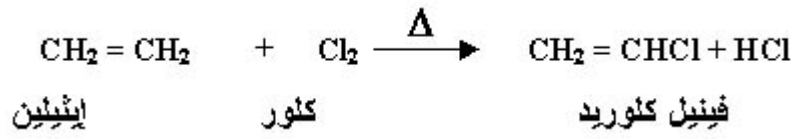
(٦) الإيثانولامينات: يتفاعل أكسيد الإيثيلين مع الأمونيا لينتج مخلوطاً من أحادي وثنائي وثلاثي إيثانولامين كالاتي



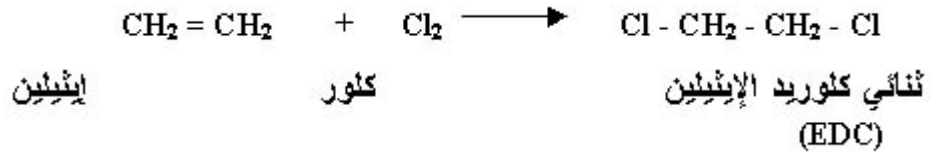
جميع الإيثانولامينات تستخدم في امتصاص ثنائي كبريتيد الهيدروجين، وثنائي أكسيد الكربون علاوة على استخدامها في صناعة المنظفات الصناعية والمذيبات .

ج. كلورة الإيثيلين

(١) التفاعل العادي بين الإيثيلين والكلور يتم بإضافة الكلور إلى الرابطة المزدوجة، ولكن في الحرارة العالية يقوم الكلور باستبدال الهيدروجين. ففي حرارة فوق ٤٠٠°م، نجد أن الإيثيلين مع الكلور بنسبة جزئية ٥ : ١ يتحول إلى فينيل كلوريد.



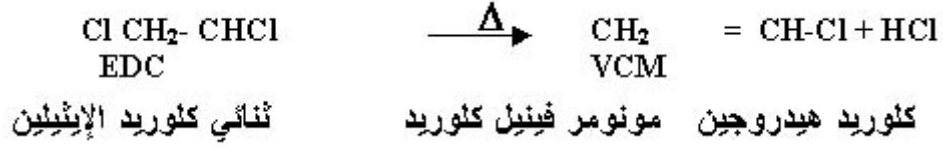
أما كلورة الإيثيلين بالإضافة، فتعطي ثنائي كلوريد الإيثيلين (EDC Ethylene Dichloride)، وهو مذيب معروف.



(٢) هذا التفاعل يتم في حرارة منخفضة، ويتم عادة في الحالة السائلة، وفي وجود مذيب خامل. التفاعل هنا طارد للحرارة، ولكي يتم منع تكوين منتجات عالية يفضل تبريد خليط التفاعل لمنع ارتفاع الحرارة أكثر من ٢٥°م. تستخدم كلوريدات الفلزات مثل كلوريد الحديدك FeCl₃ كحفاز للتفاعل ليمنع حدوث التفاعل بالاستبدال، ويجعله يتم بالإضافة في حرارة منخفضة.

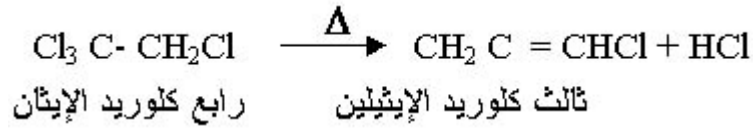
(٣) في الصناعة يتم الإنتاج التجاري لثنائي كلوريد الإيثيلين بإجراء التفاعل في الحالة الغازية بين الإيثيلين والكلور في مفاعل أنبوبي باستخدام كلوريد الألومنيوم AlCl₃ أو كلوريد الحديدك FeCl₃ كحفاز. درجة الحرارة تتراوح ما بين ١٥°م في المدخل إلى ١٣٥°م في المخرج، ويتم التفاعل في ضغط الجو، ثم يتم فصل ثنائي كلوريد الإيثيلين بالتقطير الجزئي للحصول عليه بصورة نقية ودرجة غليان ٨٣,٧°م.

يستخدم ثاني كلوريد الإيثيلين EDC كمذيب، وكمادة وسيطة لإنتاج مونومر فينيل كلوريد Vinyl Chloride Monomer VCM، وذلك بتسخين ثاني كلوريد الإيثيلين في حرارة ٦٠٠°م ليفقد جزيء كلوريد هيدروجين مكونا VCM كآلاتي :



يتفاعل مونومر فينيل كلوريد مع الكلور بالإضافة ليكون ١، ١، ٢ - ثلاثي كلوريد الإيثان، وبكلورة أخرى يكون رابع كلوريد الإيثان، ثم خامس كلوريد الإيثان، وأخيراً سادس كلوريد الإيثان .

رابع كلوريد الإيثان في حرارة ٦٠٠°م يفقد جزئي كلوريد هيدروجين مكوناً ثالث كلوريد الإيثيلين المذيب الصناعي، المعروف والمستخدم في عمليات التنظيف الجاف للملابس، وفي إزالة الشحوم من المعادن .



استطاعت شركة دي بونت الأمريكية إزالة كلوريد الهيدروجين من رابع كلوريد الإيثان في حرارة ٣٠٠°م، وذلك باستخدام كلوريد الباريوم BaCl₂.

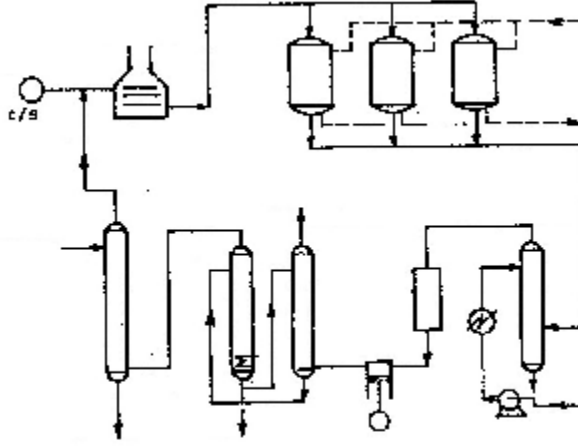
تحضير ثالث كلوريد الإيثيلين من الإيثيلين، يحتاج إلى ستة ذرات كلور، في حين أن تحضيره من الأسيتيلين يحتاج إلى أربع ذرات كلور فقط، ولذلك يفضل استخدام الطريقة الأخيرة في الصناعة .

(٤) مونومر فينيل كلوريد VCM : يتم تحضير VCM في الصناعة بالعمليات المشتركة للأوكسي كلورة، والكلورة المباشرة للإيثيلين، كما هو موضح في الشكل الرقم (١٣)

يتم الحصول على أغلب البيوتاديين في الصناعة بالإزالة الحفزية للهيدروجين من البيوتالين الطبيعي، الذي ينتج من التكسير الحراري للهيدروكربونات عالية الوزن الجزيئي، أو بواسطة نزع الهيدروجين من البيوتان الطبيعي n-butane، وهذه العملية تتم في مرحلة واحدة على طبقات ثابتة أو سائلة كما هو موضح في الشكل الرقم (١٤)

الشكل الرقم ١٤

إنتاج البيوتاديين من البيوتان

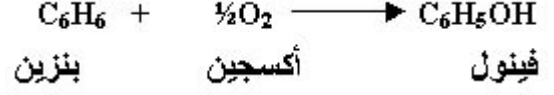


3 مواد ناتجة من الأروماتيات :

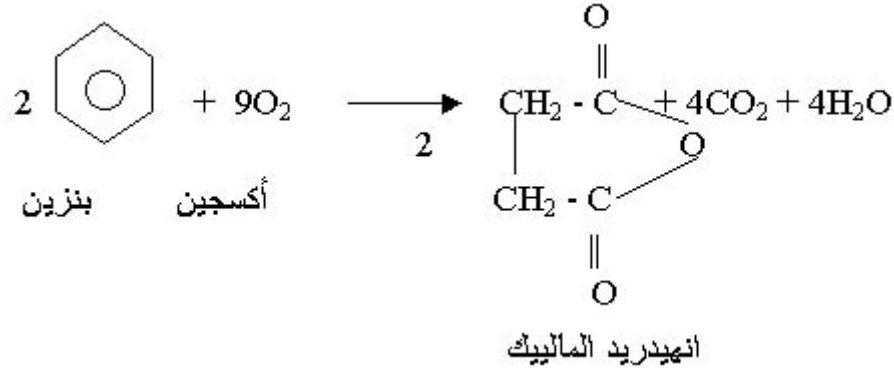
عدم ثبات الإلكترونات المرتبطة بحلقة البنزين تجعل الهيدروكربونات الأروماتية تتميز بخصائص كل من المركبات المشبعة، والمركبات غير المشبعة، مما يجعل حلقة البنزين تتفاعل مثل البارافينات بواسطة الإحلال تحت ظروف معينة، وتتفاعل بالإضافة مثل الأوليفينات تحت ظروف خاصة .

أ. أكسدة الأروماتيات

البنزين: يتم أكسدة البنزين إلى فينول دون فتح الحلقة كالاتي :



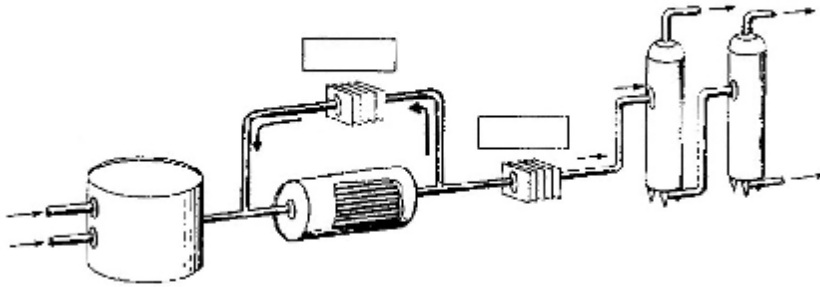
يستخدم في الأكسدة حفازات مثل أكسيد الفاناديوم V_2O_5 ، وأكسيد التنجستين WO_3 ، وأكسيد الموليبدنيوم MoO_3 والبلاتين. ويتم التفاعل في حرارة $300-400^\circ\text{C}$ م تحت ضغط مرتفع $150-200$ بار، مع استخدام الهواء أو الأكسجين. هذا التفاعل ليس له أهمية صناعية، ولكن تفاعلات فتح حلقة البنزين لتكون أنهيدريد الماليك هي الأكثر أهمية، ويتم ذلك بأكسدة البنزين بالهواء، وهي من أقدم الطرق الكيماوية، وما زالت تطبق حتى الآن كالاتي :



يتم إجراء هذا التفاعل في مفاعل باستخدام أكاسيد الفاناديوم والموليبدنيوم في حرارة 380°C م وتحت ضغط طبيعي، ويصل الناتج إلى $65-70\%$ كما هو مبين في الشكل الرقم (١٥) .

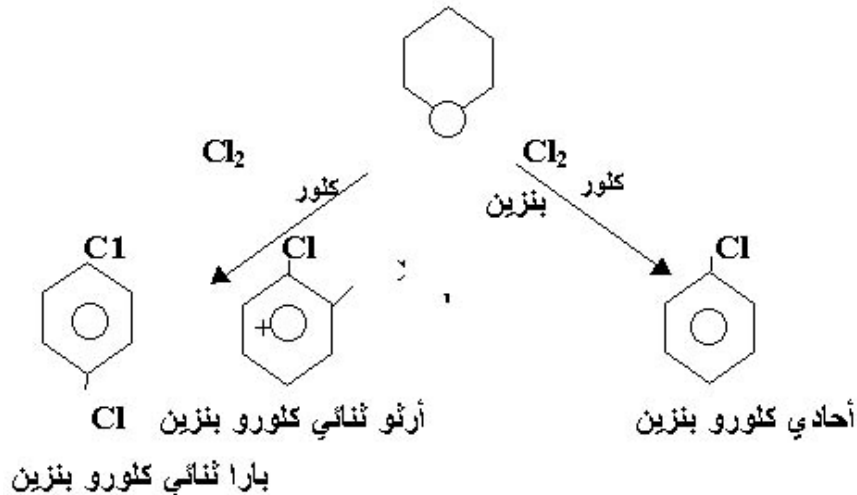
الشكل الرقم ١٥

مصنع إنتاج أنهيدريد المايبك



ب. كلورة البنزين

(١) يعدّ أحادي كلورو بنزين من مركبات البنزين المعروفة، ويتم تحضيره بواسطة عمليات متقطعة أو عمليات مستمرة. أما في ثاني كلورو بنزين، فيكون وضع ذرتي الكلور في الوضع أرثو أو الوضع بارا، وذلك عند زيادة عملية الكلورة، والتي تعتمد على زمن التفاعل والحرارة والعامل الحفاز.



قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

(٣) ظروف التفاعل

الحرارة ٨٠-١٠٠°م

الضغط عادي

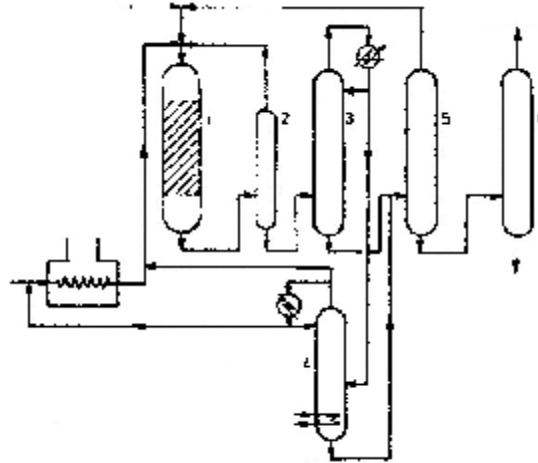
العامل الحفاز كلوريدات الألومنيوم، الحديد، القصدير

ويتم إنتاج ٨٠% من أحادي كلورو بنزين في تفاعل الإحلال الموضح بعاليه، وباقي الناتج يتكون من ثنائي كلورو بنزين. الاستخدام الرئيس لأحادي كلورو بنزين هو في صناعة الفينول والإيثيلين، والاستخدامات الأخرى تشمل صناعة البولي كلوروبنزين والنيترو بنزين .

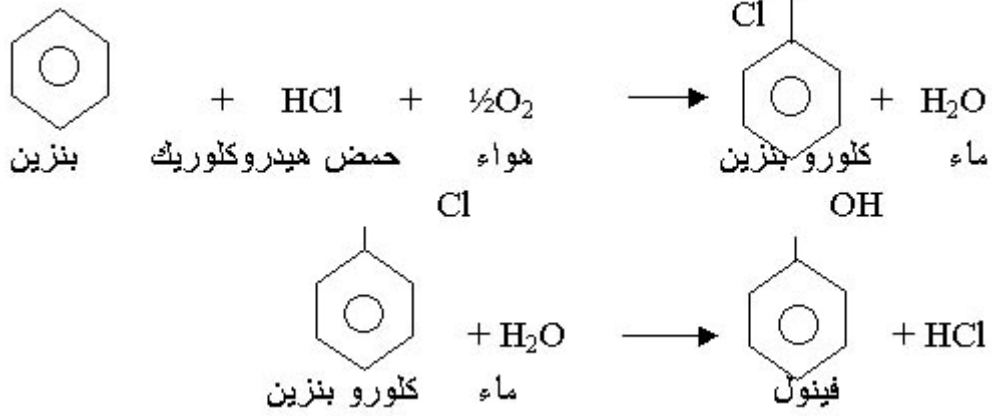
ج. الفينول

يتم إنتاج الفينول عادة بواسطة طريقة راشيغ Raschig Process ، إذ يتم تحضير الكلورو بنزين من البنزين وحامض الهيدروكلوريك والهواء، وفوق كلوريد النحاس كحفاز يتلوها تحلل الكلورو بنزين إلى الفينول بواسطة البخار كما هو موضح في الشكل الرقم (١٦)

الشكل ١٦ إنتاج الفينول من البنزين



قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

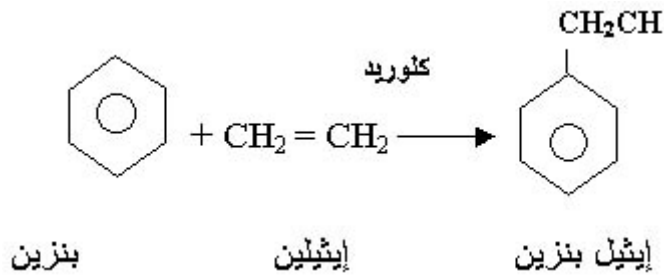


د. أكلة الأروماتيات

أكلة الأروماتيات ذات أهمية كبرى لتحضير إيثيل البنزين، وتحضير دوديسيل بنزين .

(1) إيثيل البنزين

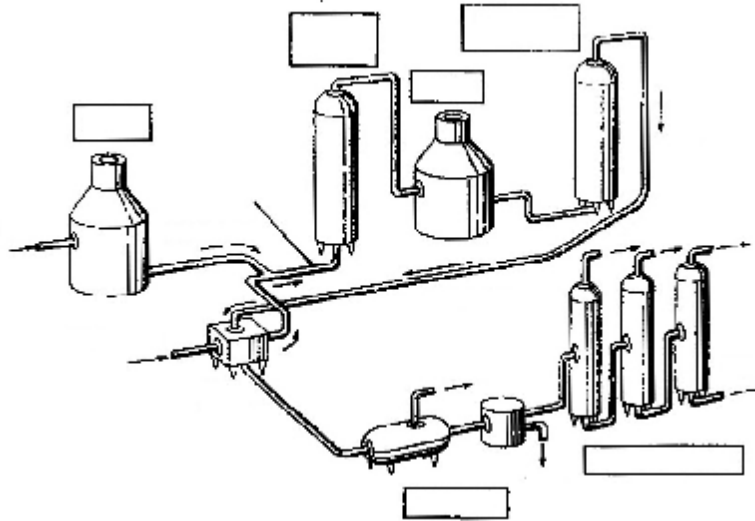
يتم تحضير إيثيل البنزين بتفاعل الإيثيلين مع البنزين في وجود كلوريد الألومنيوم أو حامض الفوسفوريك كعامل حفاز. يتم إدخال خليط من البنزين الجاف والإيثيلين (بنسبة جزيئية ١ : ٠,٦) في داخل برج الأكلة تحت ضغط جوي. يتم إضافة كمية قليلة من كلوريد الإيثيل ethyl chloride إلى الإيثيلين كمصدر لكلوريد الهيدروجين لتنشيط العامل الحفاز (كلوريد الألومنيوم). يتم التغذية بحبيبات كلوريد الألومنيوم من أعلى البرج بمعدل ثابت. ويلزم هنا رطل كلوريد الألومنيوم لإنتاج ٧٥-١٠٠ رطل إيثيل بنزين. يتم غسل إيثيل البنزين بواسطة ٥٠% هيدروكسيد صوديوم، ثم يقطر ويستخدم في تحضير الإستايرين .



(2) الإستايرين :

يستخدم إيثيل البنزين كمادة وسيطة لتحضير الإستايرين. ويتم ذلك بعملية إزالة الهيدروجين من إيثيل البنزين باستخدام عامل حفاز مكون من أكاسيد الزنك والكروم والحديد والماغنسيوم فوق فحم منشط أو ألومينا. يتم هنا تسخين إيثيل البنزين في حرارة 520°C ، ويخلط في مفاعل مع بخار عالي السخونة حرارته 710°C (٢,٥ رطل بخار لكل رطل إيثيل بنزين)، ثم يمرر المخلوط في مفاعل يحتوي على العامل الحفاز، ويحتفظ بحرارة المفاعل عند 630°C ، إذ يتكون الإستايرين بنسبة 35-40% كما هو موضح في الشكلين رقمين 17، 18 .

الشكل الرقم ١٧ مصنع إنتاج الإستايرين



الشكل ١٨ - مصنع بوليسار (Polysar) لإنتاج مونومر الأيستاييرين

(3) دوديسيل بنزين

يعدّ فلوريد الهيدروجين حفازًا ممتازًا لألكلة البنزين في حرارة ٥-١٠ م° .

دوديسيل البنزين من الكيماويات الوسيطة المهمة في تحضير المنظفات الصناعية، وذلك بواسطة عمليات السلفنة والتعادل .

هـ. نترتة الأروماتيات

(1) نترتة البنزين

يتم تحضير النيتروبنزين بواسطة النترتة المباشرة للبنزين بواسطة مخلوط من حامض النيتريك في مفاعل ثم يضاف إليه مخلوط مكون من ٥٥% حامض كبريتيك، ٣٥% حامض نيتريك، ٨% ماء، وذلك من تحت سطح البنزين في حرارة ٥٠-٥٥ م°، ويستغرق التفاعل ٢-٦ ساعات .

يتم دفع مخلوط التفاعل إلى حوض الفصل، إذ يتم سحب النيتروبنزين الخام وغسله لإزالة أي بقايا حموض ثم تجفيفه وتقطيره. أغلب النيتروبنزين المتكون يحول إلى أنيلين بواسطة الهدرجة الحفزية في وجود الحديد والماء.. كالاتي .

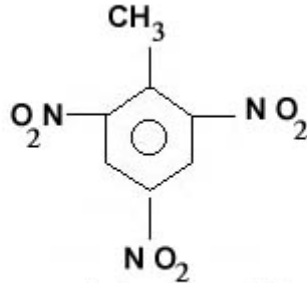


(2) نترتة الطولوين

نترتة الطولوين من العمليات المهمة لتحضير المفرق المعروف باسم ثلاثي نيترو الطولوين (ت ن ت) T.N.T Trinitro toluene. (ويتم ذلك في عدة خطوات. كل خطوة تتطلب حرارة عالية وحموضًا أكثر تركيزًا .

الخطوة الأولى في عملية النترتة تتم في حرارة ٣٠-٥٠ م° باستخدام مزيج مكون من حامض كبريتيك ٥٩% وحامض نيتريك 24% وماء ١٧% .

نواتج التفاعل المكونة من الأورثونيتروبولوين والبارا نيتروبولوين يتم نترتها مرة أخرى للحصول على ن ت ن باستخدام مزيج مكون من حامض نيتريك أعلى تركيزاً وماء أقل وحرارة ٧٠°م .



مفرق ثلاثي نيتروبولوين ن ت