

المشتقات البتر وكيميائية إعداد: أ.د. فاروق قنديل



البتر وكيميائيات

البتر وكيميائيات Petrochemicals مواد تشتق من البترول أو الغاز الطبيعي. توسع تعريف البتر وكيميائيات ليشمل مجالاً واسعاً من الكيميائيات العضوية الاليفاتية والعطرية والنافثينية، وكذلك الكربون الأسود ومواد لا عضوية مثل الكبريت والأمونيا.

تصنع البتر وكيميائيات أو تُفصل من القطرات fractions البترولية، ولكن معظمها يتشكل من الهيدروكربونات الأخف (C_1-C_4) كمواد خام. توجد هذه المواد عادة في الغاز الطبيعي، ولكن يمكن استرجاعها من الغازات المتشكلة من عمليات المصفاة refinery processes وبخاصة التكسير cracking.

غازات المصفاة قيمة جداً لأنها تحوي كميات معقولة من الأليفينات olefins الحاوية روابط ثنائية والأكثر فعالية من البارافينات paraffins المشبعة غير الفعالة. وهناك مواد أخرى هامة تُعد مواد خام يمكن الحصول عليها من خطوط الإنتاج في المصفاة مثل الهيدروكربونات العطرية (البنزن والتولين والكزيلين)، فالإصلاح الحفزي مثلاً Catalytic reforming يحول الهيدروكربونات غير العطرية الى عطرية بنزع هيدروجينها dehydrogenation وتحلقها.

تركزت عمليات التكسير الحراري thermal cracking (مثل التوكيك coking) بشكل مبدئي على الزيادة النوعية والكمية للغازولين gasoline ومنتجات الوقود fuels الأخرى، وتركزت أيضاً على إنتاج الغازات التي تشمل الأوليفينات ذات الازان الجزيئية المنخفضة ($CH_2=CH_2$) والبروبيلين ($CH_3-CH=CH_2$) والبوتيلين ($CH_3-CH_2-CH=CH_2$) والبيوتيلين ($CH_3-CH=CH-CH_3$). يُعد التكسير الحفزي مصدراً هاماً للحصول على البروبيلين والبيوتيلين ولكنه ليس مصدراً رئيسياً للإتيلين المادة الأساسية في بناء البوليميرات البتر وكيميائية.

يمكن الحصول على المواد الأولية اللازمة للصناعات البتر وكيميائية (الجدول 1)

الجدول ١. وسطيات هيدروكاربونية تستخدم كمصادر للمنتجات البتر وكيميائية			
نوع الهيدروكربون			
عدد ذرات الكربون	المشعبة	غير المشعبة	العطرية
١	الميثان		
٢	الايثان	الإيثيلين الاستيلين	
٣	البروبان	البروبين	
٤	بوتانات	ن- بوتانات ايزوبوتن البوتادين ايزوبنتانات	
٥	البنتانات	ايرومبيلينات ايروبرن	
٦	الهكسانات حلقي الهكسان	متيل بنتانات	البنزن
٧		مزيغ هبنتات	تولوين
٨		ثنائي ايزوبوتيلين	كزيلينات اتيل بينزن ستيرين كومين
٩		بروبيلين	
١٢		تترامير تري - ايزوبوتيلين	
١٨		دودو سيل بينزن	
١٨-٦		ن - اوليفينات	
١٨-١١		ن - بارافينات	

من البترول الخام بإحدى طريقتين. فهي يمكن ان توجد في الزيت الخام وتُعزل منه بطرائق فيزيائية كالتقطير والاستخلاص بالمحلات، أو باصطناعها اثناء عمليات التكرير. تصنع الهيدروكربونات الأوليفينية غير المشعبة والتي توجد في البترول الطبيعي عادة كمركبات وسطية خلال مراحل التكرير المتتابعة (الجدول 2).

الجدول ٢ . المصادر الرئيسية لوسطيات بتر وكيميائية	
المصدر	الهيدروكربون
الغاز الطبيعي	الميثان
الغاز الطبيعي	الايثان
عمليات التكسير	الاثيلين
الغاز الطبيعي ، الاصلاح الوسيطي ، عمليات التكسير	البروبان
عمليات التكسير	البروبيلين
الغاز الطبيعي ، عمليات الاصلاح والتكسير	البوتان
عمليات التكسير	البوتن (البوتانات)
التقطير	حلقي الهكسان
الاصلاح الوسايطي	{ البنزن التولوين الكزيلينات البنزن اتيل
الالكلة	ضروب الكيل البنزن
البلمرة	C ₉ <

الهدف الرئيسي في انتاج الكيمائيات Chemicals من البترول تحضير تشكيلة واسعة من مركبات كيميائية متنوعة تشمل: (1) كيمائيات من مركبات أليفاتية ، (2) كيمائيات من مركبات أولفينية، (3) كيمائيات من مركبات عطرية، (4) مركبات من الغاز الطبيعي، (5) كيمائيات من غاز الاصطناع (مزيج من H₂O و CO) ، (6) بتر وكيمائيات لا عضوية.

المركب البتر وكيميائي الأليفاتي مركب عضوي يملك سلسلة كربونية نظامية straight (خطية) مثل ن- البنتان (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃)، أو غير مشبعة. تدعى المركبات غير المشبعة بالأوليفينات وهي تشمل مواد أولية هامة كالإثيلين (CH₃CH=CHCH₃) والبروبيلين (CH₃CH=CH₂) و 1-البوتين (CH₃-CH₂-CH=CH)، وإيزوبوتيلين [(CH₃)₂C=CH₂] والبوتاديين (CH₂=CH-CH=CH₂).

تحول نسبة كبيرة من البتر وكيمائيات الرئيسية الى سلع بلاستيكية، أو مطاط صناعي، أو خيوط تركيبية. تعرف مواد كهذه بالبوليميرات، وهي مركبات ذات أوزان جزيئية مرتفعة

مكونة من وحدات بنوية متكررة. البوليميرات الأكثر شيوعاً هي البولي اتيلين والبولي فينيل كلورايد والبولي ستيرين، وكلها مشتقة من الإثيلين، والبولي بروبيلين المشتق من البروبيلين. إن مصدر الخيوط الاصطناعية بما فيها البوتاديين هي الإثيلين والبنزن والبروبيلين.

يُذكر من الخيوط الاصطناعية البولي استرات وهي تنتج من تكاثف إثيلين الغليكول وحمض تيري فتاليك (الذي يحضر من الكريلين)، والبوليميرات المذكورة هي الأوسع انتشاراً وهي تشكل نصف كميات الخيوط التركيبية المصنعة. النوع الثاني من الخيوط التركيبية النايلون. وهناك نوع آخر من الخيوط التركيبية هي الخيوط الأكريلية والنااتجة من الأكريلونتريل وهو المادة الرئيسية في اصطناعها وهو مشتق من البروبيلين، وهذه الخيوط تشكل الخيوط التركيبية الباقية.

أولاً: الأليفاتية:

الميتان ويتم الحصول عليه من البترول والغاز الطبيعي أو كمنتج في العديد من التحولات (عمليات التكسير)، وهو مصدر هام لمادة خام تُصنع منها البتر وكيميائيات الأليفاتية. (الجدول 3، الشكل 1).

الجدول 3

الجدول 3. الكيمياء الناتجة عن الميتان (الغاز الطبيعي)	
المشتقات الأساسية والمصادر	الاستعمالات
اسود الكربون	المطاط ، حبر الطباعة ، الدهانات
الميتانول	الفورم ألدهيد (صناعة الراتنجات) الاسترات الميتيلية (البولي استرات) الخيوط التركيبية، الأمينات ومحلات كيميائية أخرى
ضروب كلور والميتان	ضروب كلور و فلوروكربون لليرادات ، المرزات ، المنظفات

إن التقطير المجزأ للبارافينات ذات درجات الغليان المرتفعة من البترول بصورة نقية ليس سهلاً، وأكثر من ذلك فإن عدداً من المركبات المتشكلة في كل معالجة كيميائية تجعل فصل المنتجات بصورة نقية أمراً صعباً.

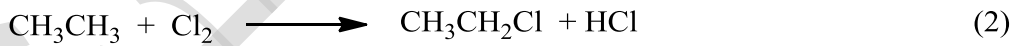
١. الهلجنة Halogenation.

أدت السهولة التي يدخل فيها الكلور والبروم الى جزيئات الفحم الهيدروجينية المختلفة الموجودة في البترول الى انتاج عدد كبير من المركبات الواسعة الانتشار. ان تفاعلات الهيدروكربونات المسيطرة هي تفاعلات إبدال الهيدروجين بالكلور والبروم وهي ناشرة للحرارة exothermic، ومن الصعب التحكم فيها، كما أنها ميالة للانفجار (المعادلة 1)



يستخدم في الكلورة الحرارية للميثان درجات حرارة في حدود (250-300 °C)، ولكن مع ازدياد الوزن الجزيئي للبارافين يمكن خفض درجة الحرارة. يتشكل دائماً مزيج من المشتقات الكلورة. وهناك جهود لتوجيه مسار التفاعل بشكل أكثر انتقائية وذلك بإختبار الحفاز المناسب والتمديد في غازات خاملة بحضور عملاء كلورة مثل خماسي كلوريد الانتيموان أو كلوريد السلفوريل أو الفوسجين.

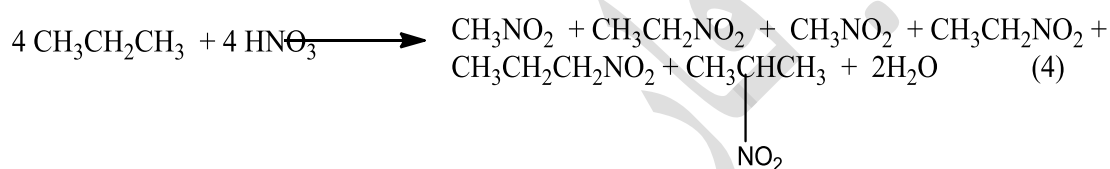
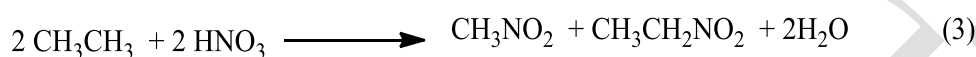
ومن الأمثلة على تفاعل الكلورة تحضير كلوريد الاثيل بكلورة الايثان (التفاعل 2).



كما يحضر كلوريد الإثيل بالأضافة المباشرة لكلوريد الهيدروجين الى الاثيلين (CH₂=CH₂) أو بتفاعل الإثيل الاثيل (CH₃CH₂OCH₂CH₃) أو الايثانول (CH₃CH₂OH) مع كلوريد الهيدروجين. لا تحدث كلورة ن- البننتان وايزو البننتان في الطور المائي أو الغازي تحت درجة الحرارة 100 °C بوجود الضوء أو الحفاز، ولكن التفاعل يجري بسلاسة وسهولة بفعل الحرارة فقط. تؤدي حلمة مزيج الكلوريدات الناتجة الى مزيج من الكحولات الأميلية (C₅) المتماكية، ماعدا الكحول الايزوأميلي. يعطي تفاعلها مع حمض الخل acetic acid اسيتات الأميل الموافقة التي هي شائعة الاستعمال كمحلات.

٢. النترجة Nitration:

تتفاعل الهيدروكربونات التي هي غالباً غازية وكذلك البنات النظامي والايروبنتان بسهولة في الطور الغازي مع حمض الأزوت معطية مزيجاً من نتر الألكانات، ويتراق تفاعل النترجة هذا مع تفاعلات ثانوية أهمها الأكسدة. المشتقات أحادية النتر فقط هي التي تتشكل مع البارافينات الدنيا عند درجات الحرارة العليا، وهي تتوافق مع تلك المتوقعة من تحطم الروابط C-C و C-H. فالإيتان مثلاً يُعطي نتر ميثان ونتر إيتان (التفاعل 3). أما البروبان فيعطي نتر الميثان ونتر الإيتان و 1- نتر البروبان و 2- نتر البروبان (التفاعل 4).



مشتقات نتر البارافينات الدنيا عديمة اللون وليست مسببة للتآكل وتستعمل كمحلات في العديد من تفاعلات الاصطناع. وهي تعطي بمعالجتها بحموض غير عضوية الماء وأملاح الحموض الدسمة والهيدروكسيل امين (NH₂OH)، كما أن تكاثفها مع الألهيدات (RCHO) يعطي نتر الكحولات [RCH(NO₂)OH].

٣. الأكسدة Oxidation :

من الصعب التحكم في أكسدة الهيدروكربونات لأنها تعطي مزيجاً معقداً من المنتجات من الصعب فصلها عن بعضها. ولذلك فإنه ماعدا الحصول على مزيج من المنتجات ذات خواص نوعية كالحموض الدسمة، فإن الهيدروكربونات الأعلى من البناتانات لا تستعمل في تفاعلات الأكسدة بسبب صعوبة فصلها الى مركبات نقية. فمثلاً عند أكسدة البروبان والبوتان في الطور الغازي بغياب الحفاز catalyst عند الدرجة 250 0C - 350 0C وتحت ضغط 50-3000

PSI (20.685-345 kpa) فإن العديد من المنتجات تتشكل بما فيها الحموض (C₁-C₄) والكيبتونات (C₃-C₇) وأكسيد الاتيلين والاسترات والأسيتالات.

وعلى العكس من أكسدة البارافينات فإن حلقي الهكسان انتقائي نوعاً ما في تفاعله مع الهواء عند 150-250 °C في الطور السائل وبوجود حفاز مثل اسيتات الكوبالت. ويكون حلقي الهكسانول هو المنتج الأولي، ولكن الأكسدة المطلوبة تعطي حمض الأديبيك. أما أكسدة حلقي الهكسان بفرق أكسيد الفاناديوم عند درجة الحرارة 450-0500 س فتعطي حمضي المالنك والغلوتاريك.

تحضر الحموض الكربوكسيلية من البترول وبخاصة من الشمع البارافيني من أجل استرتها الى دهون أو تعديلها للحصول على الصابون ويجري التحضير ببطء عند الدرجة 0110 س مع شمع درجة انصهاره 55⁰ س بعد 280 ساعة. أما عند درجات عالية من الحرارة فأن الأكسدة تجري بسرعة. تكون مراديد مزائج الكحولات والحموض عالية الأوزان الجزيئية أعظمية عند درجات حرارة 110-140⁰ س وتحت ضغط 140-150 psi (kpa 1034-414). أما عند درجات الحرارة الأعلى (140-160⁰ س) فتتشكل كمية أكبر من الحمض (المعادلة 5)



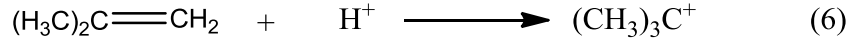
كحول حمض

عُرفت الحموض بدءاً من حمض الفورميك HCOOH حتى الحمض ذي السلسلة المؤلفه من (10) ذرات كربون CH₃(CH₂)₈COOH على أنها منتجات أكسدة الشمع البارافيني.

٤. الألكلة Alkylation:

يجري أحد تفاعلات الألكلة باستخدام الأوليفين C₄ المتشكل من عمليات تكسير البترول. يُعطي ايزو البوتان المضاف الى البوتينات (والأوليفينات ذات درجات الغليان المنخفضة) مزيجاً شديداً التفرع من الاوكتانات (مثل الهبتانات) بعملية تدعى الألكلة. يستخدم عادة في عملية الألكلة كمواد حفازة حمض الكبريت (85-100%) وفلوريد الهيدروجين

اللامائي. تكون المرحلة الأولى في هذه العملية تشكيل كربوكاتيون بانضمام بروتون الحمض الى الأوليفين (المعادلة 6). متبوعاً بإضافة الكربوكاتيون الى جزيء ثانٍ من الأوليفين فيتشكل كربوكاتيون ديميري.



تؤدي الزيادة في التفرع في الهيدروكربون المشبع إلى الحصول على أوكتان عالٍ. يعطي استخدام مزيج من البوتانات (إيزوبوتيلين و ١-بوتن و ٢-بوتن) في عملية الأكللة مزيجاً من الأوكتان المتماكبة لها رقم أوكتان يصل إلى (٩٢-٩٤). بعد استبعاد الإضافات الرصاصية إلى الغازولين، أصبح تحسين رقم الأوكتان التحدي الرئيسي أمام صناعة تكرير البترول، وإن عملية الأكللة تؤمن منتجات أوكتانية عالية.

٥. التفكك الحراري Thermolysis:

يعد التكسير الحراري العملية الرئيسية في توليد الإثيلين والأوليفينات الأخرى والتي هي اللبنات الأساسية في الصناعة البتر وكيميائية. إضافة إلى التكسير الحراري فان عمليات أخرى هامة تستخدم في توليد مصادر للهيدروكربونات التي تعد مواد أولية في الصناعة البتر وكيميائية ومن هذه العمليات الاصلاح الواسطي catalytic reforming والأكللة ونزع الأكللة والتمكيب isomerization والبلمرة polymerization. عند استخدام درجات عالية من الحرارة في عمليات التكرير (٥٠٠°س تقريباً) وأعلى من ذلك يكون التكسير الحراري مفضلاً. ولسوء الحظ قد تتفاعل بعض منتجات عملية التكسير مع بعضها بعضاً مشكلة منتجات ذات أوزان جزيئية أعلى مقارنة مع الأوزان الجزيئية للقيم التغذية feed stock، وهكذا فإن بعض المنتجات تؤخذ من وحدات التكسير كمنتجات مفيدة (مثل الأوليفينات الغازية، والغازولين وقطارات أخرى، أما المنتجات الباقية فهي رواسب التكسير وفحم الكوك).

ثانياً: الأوليفينات: الأوليفينات olefins

هي المركبات الأساسية التي يقوم عليها الاصطناع الكيميائي (الجدول ٤ و ٥ و ٦). تدخل هذه المركبات غير المشبعة في صناعة البوليمرات وأنواع المطاط المختلفة، كما أنها تتفاعل

مع مواد أخرى معطية تشكيلة واسعة من مركبات مفيدة كالكحولات والايوكسيدات والأمينات وهاليدات الألكيل. إضافة الى ذلك فإن الإيتان (المتوفر في الغاز الطبيعي ومنتجات التكسير) يعد مصدراً هاماً للحصول على الإيتلين، الذي يمد خطوط إنتاج هامة للحصول على منتجات بتر وكيميائية متنوعة.

يحضر الإيتلين عادة من تكسير غازات مثل الإيتان والبروبان والبوتان، أو مزيج منها والمتواجدة في الغازات المنبعثة من المصفاة. يتشكل الإيتلين والمركبات المرافقة له من التكسير ببخار الماء steam للهيدركربونات مثل الإيتان والبروبان والبوتان والنفثا والزيت الغازي gas oil في وشائع المفاعلات الأنبوبية tubular reactor الموضوعه في سخانات heaters درجات حرارتها عالية جداً.

الجدول 5. كيميائيات من البروبان والبروبيلين واستعمالاتها	
المشتقات الأساسية والمصادر	لاستعمالات
الكحول الايزوبروبيلي	الأسيتون محلات ، أدوية ، كيميائيات الكومين
فينول واسيتون	
اكريلونتريل خيوط الاكريليك	ممرونات نتريلية الاكريلونتريل، راتجات البوتادين-ستيرينة
بولي بروبيلين	قولة ، خيوط ، أقلام
أكسيد البروبيلين	بروبيلين غليكول ثنائي بروبيلين غليكول وبولي بروبيلين غليكول البولي يوريتان
أوكسو كيميائيات الكحول ايزو اوكتيلي بيوترالدهيدات (البروبيلين فقط)	استرات القتالات وسطيات من اجل ضروب البوتانول، ٢-اتيل هكسانول وحمض ن-البوتريك دوديسيل البنزن دوديسيل الفينول
دوديسين(تترامير) نونن(تريمير) ايبكلوروهيدرين بولي ايزوبرن	الكحول الدديسيلي ونونيل الفينول الجليسرول وراتجات الايبوكسي الممرونات

الجدول 6. كيمائيات من البوتان والبيوتلين واستعمالاتها	
المشتقات الأساسية والمصا	الاستعمالات
البوتادين	المطاط الستيري- البوتادين، والراتجات، بولي بوتادين أديبو نتريل المطاط النتريلي السلع البلاستيكية الاكربوننتريلي- البوتادين- الستيري
الكحول ثانوي البوتيلي المطاط البوتيلي	ميثل إيثيل كيتون الدوايب المطاطية (من الأيزوبيوتيلينات) مضيافات زيوت التزليق ورق الكالك، المواد اللاصقة المطاط،
البولي بوتات (من الأيزوبيوتيلين)	

تشمل العملية البديلة تكسير النفط وتكسير الزيت الخام والزيت الثقيل، وفي حالات كهذه فإن البوتان ($CH_3CH_2CH_2CH_3$) ومخزون التلقيح مثل النفط والزيت الغازي ينتج الإيتلين. أما البروبيلين ($CH_3CH=CH_2$) فينتج من التكسير الحراري والحفزي للنفط والزيت الغازي وأيضاً البروبان والبوتان.

1. الهدرسة Hydroxylation :

تتم الطريقة التي استخدمت مبكراً في تحويل الأوليفينات إلى كحولات بامتصاصها بحمض الكبريت لتشكيل استرات يتبع ذلك تمديدها ثم حلمتها ويتم ذلك عادة بتيار من بخار الماء أما في حالة الكحول الإيتيلي فإنه يمكن استخدام الإماهة الحفزية المباشرة للإيتلين، حيث يُمتص بسرعة في حمض الكبريت ذي التركيز 98-100% عند الدرجة 70-80°س فيتشكل كل من كبريتات أحادية وثنائية الإيتيل التي تتحلل بسرعة عند التمديد بالماء ثم التسخين.

أجريت الإماهة المباشرة للإثيلين الى الكحول الإيتيلي بفوق حمض الفسفور المحمل على التراب الدياتومي diatomaceous earth أو على أكسيد التنغستن المنشط promoted عند ضغط 100 psi (690 kpa) ودرجة حرارة 300 °س. تتطلب الإماهة المباشرة للإثيلين أن يكون نقياً جداً أكثر مما تتطلبه عملية الإماهة بعملية الامتصاص بواسطة الحمض. ويكون التحول في كل مرة منخفضاً ولكن المرود يرتفع باعادة التدوير recycling يمكن إماهة البروبيلين والبوتلين مباشرة من الكحولات الأولى التي حضرت صناعياً الكحول الايزوبروبيلي من البروبيلين. يمتص حمض الكبريت البروبيلين بصورة أسرع مما هي في الإثيلين، ولكن يجب الحذر لتجنب تشكل بوليمر وذلك بحفظ المزيج بارداً نسبياً مع إستعمال حمض الكبريت بتركيز 85% تحت ضغط 300-400 psi (2068-2758 kpa) وكذلك التمديد بزيت خامل. يحضر الاسيتون بسرعة من الكحول الايزوبروبيلي إما بالأكسدة الحفزية أو بنزع الهيدروجين dehydrogenation فوق حفاز معدني (غالباً النحاس). أما الكحول ثانوي البوتيلي فيتشكل عند امتصاص 1- أو 2- البوتن بحمض الكبريت تركيزه 70-80% متبوعاً بالتمديد ثم بالحلمة. يحول الكحول ثانوي البوتيلي إلى متيل إيتيل كيتون بالاكسدة الوساوية أو بنزع الهيدروجين. هناك عدة طرائق لتحضير الكحولات الأعلى. احدى هذه الطرائق عملية أوكسو OXO التي تتضمن إضافة مباشرة لإحادي أكسيد الكربون (CO) والهيدروجين (H) لأوليفين ما عبر الرابطة الثنائية معطية الأدهيد الموافق (RCHO) والذي يرجع بدروه الى الكحول RCH₂OH. يمكن اجراء عملية الهيدروفورملة hydroformylation (عملية OXO) بإمرار الأوليفين مع غاز الاصطناع (أول أكسيد الكربون: هيدروجين 1:1) عند درجة الحرارة 200-275 °س وتحت ضغط 1500-4500 psi (10.342-31.027) فوق حفاز معدني (غالباً الكوبالت).

يشترك في الاستجابة لهذا التفاعل الأوليفينات وتكون الأوليفينات الحاوية الزمرة الطرفية (-CH=CH₂) أكثر فعالية. لا يعد تفاعل الهيدروفورملة نوعياً لأن أول أكسيد الكربون والهيدروجين ينضمان للرابطة الثنائية من كلا جانبيها. يعطي البروبيلين مزيجاً من 60% من البيوتر الدهيد النظامي و 40% من ايزو البيوتر أدهيد. تعطي الأليفينات الطرفية R-CH=CH و غير الطرفية RCH=CHR مثلاً

1- و 2- البنتن. CH₃CH₂CH₂CH=CH₂ و CH₃CH₂CH=CHCH₃ النسبة نفسها من

الأدهيدات (C_6) الخطية والمتفرعة بسبب التمكيب. يتم الانضمام الى الأليفينات المتفرعة البسيطة عند الكربون الطرفي فالإيزوبوتيلين يعطي ٩٥% ايزو فاليرو أدهيد و ٥% من ثلاثي ميتيل أسيت أدهيد. إن أكثر تطبيقات الاصطناع نجاحاً تجارياً إصطناع الكحول الايزو أوكتيلى من ديمر C_3H_4 الناتج من المصفاة والكحول الديسيلي من تريمير البروبيلين والكحول التري ديسيلي من تترامر البروبيلين.

تؤدي حملة كلور هيدرين الإيتلين ($HOCH_2CH_2Cl$) أو أوكسيد الإيتلين الحلقى (ايوكسيد الإيتلين) إلى تشكل إيتلين الغليكول ($HOCH_2CH_2OH$). تعزى أهمية هذا المركب إلى استخدامه كمزيج مضاد للتجمد antifreeze في مشعات السيارات radiators وفي تبريد محركات الطائرات. تستخدم كميات معتبرة من إيتلين الغليكول في الحصول على ثنائي نترو إيتلين الغليكول المستخدم كديناميت وفي خفض درجة التجمد وبالطريقة نفسها يحضر بروبيلين الغليكول بحملة كلور هيدرين البروبيلين أو أكسيده.

يمكن اشتقاق الغليسرين $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$ من البروبيلين بكلورته عند درجات حرارة عالية فيتشكل كلوريد الألكيل، يلي ذلك حملة الكحول الأليلي الناتج ومن ثم تحويله بمحلول مائي للكلوريد الى كلورو هيدرين الغليسول الذي يحلمه الى الغليسرين (الغليسول).

٢. الهلجنة:

يتفاعل الكلور والبروم مع الأوليفينات بالإضافة عند درجات الحرارة العالية فثنائي كلوريد الإيتلين ($ClCH_2CH_2Cl$) مثلاً يحضر من الإيتلين بهذه الطريقة، أما عند درجات حرارة أعلى قليلاً فيكون التفاعل استبدالاً substitution. ففي تفاعل كلورة الإيتلين يغير رفع درجة الحرارة بمقدار ٥٠ °س المنتج من ثنائي كلوريد البروبيلين $[CH_3CH(Cl)CH_2Cl]$ الى كلور الأليل ($CH_2=CHCH_2Cl$).

٣. البلمرة:

بلمرة polymerization الإيتلين عند ضغط ١٥٠٠-٣٠٠٠ psi - 20684 kpa (10342) ودرجة الحرارة ١١٠-١٢٠ °س وبوجود حفاز أو مبادر initiator مثل محلول

١% من فوق أكسيد البنزوثيل في الميتانول بوليمراً يتراوح وزنه الجزيئي في المجال 2000-3000. أما البلمرة تحت الضغط 15000-3000 psi (103.422-206.843 kpa) وعند درجة حرارة (١٨٠-٢٠٠°س) فتعطي شمعاً درجة انصهاره ١٠٠°س ووزن الجزيئي ١٥٠٠٠-٢٠٠٠٠، ولكن التفاعل لايعطي بوليمراً خطياً حيث يوجد تفرعات في السلسلة. وأما البلمرة عند ضغوط أقل وفوق حفازات مكونة من ألكيلات الألمنيوم (R_3Al) بوجود رباعي كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$)، وأكاسيد الكروم (CrO_3) والنيكل (NiO) والكوبالت (CoO) المدعمة على الفحم الفعال charcoal والمولبديوم - والألومينا المنشطة ($MoO_2-Al_2O_3$) فإنها تعطي في الوقت نفسه منتجات بوليمرية ذات بنى أكثر خطية.

يمكن تصنيع البولي بروبيلينات بطرائق مشابهة. كما يمكن معالجة مزيج من المونوميرات مثل الإثيلين-البروبيلين و الإثيلين-البوتلين لاعطاء بوليمرات تشاركية Copolymers عالية الوزن الجزيئي بمرونة جيدة. تستخدم البوليمرات المنخفضة الوزن الجزيئي مثل الديميرات والتريميرات والتتراميرات كمكونات للغازولين. تحضر هذه المركبات عادة فوق حفازات حمضية. يستعمل البروبيلين تريمر (دي ميتيل هبتات) والتترامير (تري ميتيل نونات) في ألكلة الهيدروكربونات العطرية لإنتاج المنظفات detergents (ألكيل بنزن سلفونات)، كما تستعمل كمخزونات تغذية في صناعة أوكسو- الكحولات الحاوية $C_{10}-C_{13}$ ذرة كربونية.

يؤلكل الفينول بتريمير لإنتاج نونيل الفينول وهي المادة الكيميائية الوسيطة المستخدمة في الصناعة كمنظفات تزليق زيتية lubricant oil detergent وللحصول على منتجات أخرى.

يعطي الايزوبوتيلين أيضاً سلسلة من المنتجات القيمة، ويستعمل ثنائي وثلاثي ايزوبوتيلين في صناعة إضافات جيدة لوقود محركات السيارات والطائرات، كما يمكن استخدامه أيضاً كعوامل ألكلة للفحوم الهيدروجينية العطرية والفينول، وكمواد في اصطناع المركبات الأوكسو-كحولية. تستعمل البولي ايزوبوتيلينات ذات اللزوجة viscosity 10000 ثا/م^٢ أو (saybolt Universal seconds) SUS 55000 (عند درجة الحرارة 30°س) كمحسنات في زيوت التزليق. يشارك ١-البوتن ($CH_3CH_2CH=CH_2$) و ٢-البوتن ($CH_2-CH=CH-CH_3$) في تفاعلات البلمرة بالطريقة نفسها المستخدمة في بلمرة البوتاديين ($CH_2=CH-CH=CH_2$) الذي هو منتج نزع الهيدروجين والذي يتبلر بلمرة

تشاركية مع الستيرين (23.5%) لتشكيل المطاط GR-S (ستيرين-بوتاديين) ومع الأكريلونتريل (25%) لتشكيل مطاط GR-N (النتريت nitrite). يمكن لمشتقات حمض الأكريليك (أكريلات البوتيل وأكريلات الإثيل وأكريلات-٢-أثيل هكسيل وأكريلات المثيل) أن تتبلر بلمرة تجانسية homopolymerization باستخدام مبادرات فوق أكسيدية، أو تتبلر بلمرة تشاركية مع مونوميرات أخرى لتوليد راتجات resins أكريلية.

١. الأكسدة:

إن عملية أكسدة الأوليفينات الأكثر أهمية أكسدة الاثيلين بالهواء باستخدام الفضة حفازاً عند درجة الحرارة ٢٢٥-٣٢٥°س معطية أكسيد اثيلين نقي بمرود يتراوح بين ٥٥ و ٧٠%. تحضر أكاسيد الأوليفينات الأعلى من البروبيلين والبوتاديين والأوكتن والدوديسن والستيرين عبر الكلور هيدرين أو بالأكسدة بفوق حمض الخل. أما الأكرولين ($CH_2=CH_2-CHO$) فيحضر بأكسدة البروبيلين بفوق أكسيد النحاس المدعم أو بتكاثف الأسيت ألدهيد مع الفورم ألدهيد عندما يمرر الأوكرولين والهواء فوق حفاز مثل موليبيدات الكوبالت فيتشكل حمض الأكريليك. وإذا تفاعل الأوكرولين مع الأمونيا والأكسجين فوق أكسيد المولبدن يتشكل الأكريلونتريل. وبصورة مشابهة يتحول البروبيلين الى الأكريلونتريل. من الصعب التحكم بأكسدة الأوليفينات الأعلى، ولكن عند درجة حرارة (٣٥٠-٥٠٠°س). يتشكل حمض المالثيك من الأميلين (٢-مثيل-٢-بوتن) بوجود حفاز من خماسي أكسيد الفاناديوم. أما المرود الأعلى فيمكن الحصول عليه من الهكسن والهبتن والأوكتن.

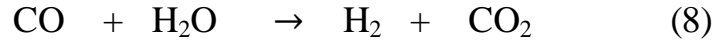
ثالثاً: العطريات Aromatics:

تعد المركبات العطرية مواد أولية قيمة من أجل تحضير تشكيلة واسعة من المنتجات الكيميائية. تؤدي عمليات الاصلاح في الصناعة البترولية الى الحصول على البنزن والتولوين والكزولين وإثيل البنزن وهي متاحة اقتصادياً من مصادر بترولية. المصدر الهام للحصول على هذه المركبات القطارة (القطفة fraction) السائلة الغنية بالعطريات الناتجة من تكسير النفط والأوليفينات الأخرى. تفصل العطريات عادة بالاستخلاص أو بالتقطير الايزوتروبي أو

بالاستخلاص المذيبى (بمزائج من ماء- غليكول، أو غاز ثنائى أكسيد الكبريت السائل) أو بالامتزاز adsorption يوجد النفثالين وضروب متيل النفثالين في القطارات الناتجة من التكسير الحفزي. مخزون التغذية الرئيسى للعطريات هو البنزن (C_6H_6) والتولوين ($C_6H_5CH_3$) والكزيلين ($CH_3C_6H_4CH_3$) والمركب العطري ثنائى الحلقة النفثالين ($C_{10}H_8$) [الجدول ٧، الشكل ٣]. يستخدم البنزن في تصنيع الستيرين ($C_6H_5CH=CH_2$) المكون الرئيسى في السلع البلاستيكية البولي ستيرينية، كما يستعمل في صناعة الدهانات paints والراتجات الأبيوكسيدية والصبوغ glues والمواد اللاصقة. ويستخدم التولوين بصورة رئيسية في تحضير المحلات والاضافات الى الغازولين وصناعة المتفجرات. أما الكزيلين فيستخدم في صناعة المواد البلاستيكية والخيوط الصناعية وتكرير الغازولين. ويستخدم النفثالين في صناعة المبيدات الحشرية insecticides. يستعمل التولوين في صناعة ثلاثي نترولولين (TNT) المادة الشديدة الانفجار. تؤدي أكلة التولوين بالبروبيلين متبوعاً بنزع الهيدروجين الى متيل الستيرين الذي يمكن استخدامه في تفاعلات البلمرة. أما أكلة التولوين بتترامير البروبيلين فتعطي منتجاً ملائماً للسافنة لاستخدامه في المواد الفعالة سطحياً المستخدمة في صناعة المنظفات. يتأكسد أورثو الكزيلين بحمض الأزوت إلى بلاماء الفتاليك ويتأكسد ميتا-الكزيلين الى حمض إيزو الفتاليك، أما بارا الكزيلين فيتأكسد إلى حمض تيري فتاليك. تستخدم المركبات الحمضية الثلاثة في صناعة الخيوط والسلع البلاستيكية والملدنات plasticizers. يصنع بلاماء الفتاليك بالأكسدة الهوائية للنفثالين عند درجة الحرارة ٤٠٠-٤٥٠ °س في الطور الغازي عند ضغط 25 psi (172 kpa) فوق سرير من خماسي أكسيد الفاناديوم (V_2O_5) كحفاز، وبطريقة مشابهة يحضر حمض تيري فتاليك من بارا-الكزيلين.

الجدول 7. كيميائيات الهيدروكربونات الاليفاتية والعطرية واستخداماتها	
الكيميائيات	الاستعمالات
بنزن	ستيرين ، حلقي الهكسان لفينول، الكيالات المنظفات بلا ماء المائيك الانيلين، DDT
تولوين	نزع الاكيل الى البنزن محلات، TNT تولوين ثنائي ايزوسيانات غازولين السيارات والطائرات
كزيلينات	بارا- كزيلين ميثا - كزيلين اورتو - كزيلين محلات وكيميائيات غازولينات
اتيل بنزن	ستيرين
حلقي الهكسان	وسيطيات النايلون استعمالات غير نايلونية حمض الادبيك)
نفتالين	بلا ماء الفتاليك مبيدات حشرية بيتاخفتول

إذا عولج هذا المزيج لاحقاً ببخار الماء عند الدرجة ٥٠٠ °س فوق حفاز يتحول أحادي أكسيد الكربون الى ثنائي أكسيد الكربون وزيادة في الهيدروجين (المعادلة ٨)



يعد إرجاع احادي أكسيد الكربون بالهيدروجين التفاعل الأساسي في العديد من الاصطناعات، بما فيها صناعة الميثانول وصناعة الكحولات ذات درجات الغليان المرتفعة. يجري اصطناع الهيدروكربونات بتفاعل فيشر-تروبش Fischer-Tropsch (المعادلة ٩) عند درجة الحرارة ٢٠٠-٣٥٠ °س والتي هي عالية كفاية من أجل مشاركة غاز الماء water gas في التفاعل بوجود الحفاز.



المنتجات الرئيسية هي الأوليفينات الى جانب بعض المركبات العضوية الحاوية على الاكسجين والتي تتغير بنيتها بتغير الحفاز أو درجة الحرارة أو الضغط أو نسبة أحادي أكسيد الكربون إلى الهيدروجين.

إن معظم الهيدروكربونات المتشكلة أليفاتية ويشكل الميثان النسبة الأكبر منها. إلا أن الهيدروكربونات الأعلى وزناً جزيئية تتناقص بازدياد الوزن الجزيئي. يكون تشكل الايزوبارافينات أكثر سيطرة فوق أكسيد الزنك ZnO أو ThO₂ عند درجات الحرارة ٤٠٠-٥٠٠ °س، وعند ضغوط عالية تتشكل الشموع البارافينية فوق حفاز من الروثينيوم عند درجات حرارة منخفضة (١٧٠-٢٠٠ °س) وعند ضغوط عالية (10342 kpa, 1500 psi). ونسبة معينة من CO و H₂. أما المنتج الأكثر تفرعاً فيمكن الحصول عليه فوق حفاز من الحديد، وهذا عامل هام في إختيار أنواع الوقود المستخدمة في المحركات ذاتية الحركة. ومن ناحية أخرى فان وقود الديزل العالي النوعية (وهو ذو خواص بارافينية) يمكن تحضيره فوق حفاز من الكوبالت. وجدت في المنتج كمية قليلة من الهيدروكربونات تغطي مجالاً واسعاً من الاستخدامات possibility ففي المجال C₉-C₆ يوجد البنزن والتولون وإثيل البنزن والكزيلين و ن-بروبيل، وإيزو بروبيل البنزن/ وقد تم التأكد من وجود اتيل البنزن وثلاثي متيل البنزن، كما يوجد في المنتجات مشتقات النفثالين والانتراسين.

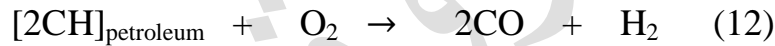
خامساً. غاز الاصطناع:

ان غاز الاصطناع synthesis gas مزيج من أحادي أكسيد الكربون (CO) والهيدروجين (H₂) والذي هو المادة الأولية المستخدمة في اصطناع طيف واسع من الكيمائيات (الشكل ٤). هناك العديد من حفازات التكرير تقوم بتنشيط تفاعل الاصلاح البخاري steam reforming



والتي تقود إلى غاز يحتوي على الكثير من الهيدروجين وأحادي أكسيد الكربون وقليل من المنتجات الهيدروكربونية غير المشبعة مقارنة مع المنتج الغازي الناتج من العملية غير الحفزية. يؤثر الحفاز أيضاً في سرعات تفاعلات التفسير الحراري التي تؤدي الى مراديد عالية من الغاز ومنخفضة من القطران tar والكربون.

يمكن الحصول على غاز الاصطناع من الزيت الثقيل بأكسدة جزئية عبر عملية أكسدة تؤدي الى تشكل أحادي أكسيد الكربون والهيدروجين (التفاعل ١٢)



تتألف المرحلة الأولية الجزئية من الأكسدة من تفاعل لقيم التغذية feedstock مع كمية من الاكسجين غير كافية لحرقتها كلياً مؤدياً الى مزيج من أحادي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد الكربون والهيدروجين وبخار الماء.

يصنف أسود الكربون Catbon black كمركب بتروكيميائي غير عضوي ويصنع غالباً بحرق المادة الكربونية(العضوية) بوجود كمية محددة من الهواء. تتراوح المصادر الكربونية المستخدمة في اصطناع أسود الكربون من الميثان الى الزيوت البترولية العطرية الى قطران الفحم. ويستعمل أسود الكربون في انتاج المطاط الصناعي.

يحضر الكبريت الذي يعد مركباً بتروكيميائياً لاعضويةً بأكسدة سلفيد الهيدروجين(التفاعل (١٤)).



يعد سلفيد الهيدروجين أحد مكونات الغاز الطبيعي وهو أحد الغازات المنبعثة من مصفاة النفط وخاصة الغازات الناتجة من عملية نزع الكبريت الهيدروجيني hydrodesulfurization. يحول معظم الكبريت الى حمض الكبريت الذي يستخدمه الصناعيون في صناعة الأسمدة fertilizers وكيميائيات أخرى، ومن الاستخدامات الأخرى للكبريت انتاج ثنائي كبريت الفحم (CS₂) والكبريت النقي وعجينية الورق pulp كما يستخدم في صناعة الورق.

أ.د. فاروق قنديل