((الفصل الثالث))

أهم الصناعات البتروكيمياوية

تهدف عمليات التكسير في الصناعات النفطية إلى زيادة نسبة المشتقات الخفيفة على حساب المشتقات الاخرى لتكوين مزيج من المشتقات السائلة المتدرجة في وزنها الجزيئي ودرجات الغليان . أما في مجال الصناعات البتروكيمياوية فالهدف هو الحصول على مركبات كيمياوية محددة نقية بدرجة عالية لجعلها صالحة للاستعمال كمواد أولية لصناعات كيمياوية مهمة . ويعتبر الاثيلين و البروبيلين والبيوتينات على انواعها والاستيلين من هذه المواد والتي تعتبر مواد أولية مهمة في تصنيع وإنتاج الكثير من المواد المفيدة في مختلف المجالات .

أولا: الأثيلين Ethylene : الاثيلين غاز عديم اللون قابل للاشتعال في الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة ويعد من اهم النواتج الاولية لعمليات التكسير والذي يستخدم في العديد من الصناعات الكيمياوية المهمة حيث يستعمل في صناعة اوكسيد الاثيلين واثيل البنزين وكلوريد الاثيل وثنائي كلوريد الاثيل والكحول الاثيلي والبولي اثيلين . ويمكن الحصول عليه صناعيا من احدى الطرق الآتية :

1. **التكسير الحراري للايثان** : تستخدم هذه الطريقة في البلدان التي يتوفر فيها الغاز الطبيعي وتتم عن طريق امرار الايثان مع بخار الماء في انابيب تصل درجة حرارتها إلى (830مْ) ولفترة زمنية قصيرة جدا حيث تتكون الجذور الحرة بفعل الحرارة العالية تتشطر الآصرة بين ذرتي الكربون للايثان ويتكون جذر المثيل الحر الذي يهاجم جزيئة الايثان لتحويلها إلى جذر الاثيل الحر الذي قد

يفقد ذرة هيدروجين لتكوين الاثيلين وجذر هيدروجين حر فيهاجم هذا الجذر الاثيل الحر مكونا الاثيلين والهيدروجين وكما موضح في المعادلة الآتية :

$$CH_3 - CH_3 \longrightarrow 2CH_3^{\bullet}$$

$$CH_3^{\cdot} + H{:}CH_2 - CH_3 \longrightarrow CH_4 + {}^{\cdot}CH_2 - CH_3$$

$$CH_3\,CH_2^{\cdot} \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H^{\cdot}$$

$$H^{\cdot} + H{:}CH_2 - CH_3 \longrightarrow {}^{\cdot}CH_2\,CH_3 + H_2$$

2. **التكســـير الحراري للنفثا** : النفثا هو جزئ متطاير من البزول يغلي في مدى درجة غليان الكازولين وهي على نوعين خفيفة (150 – 120 مْ) والثقيلة لغاية 200 مْ وتســـتخدم هذه الطريقة في البلدات التي لا يتوفر فيها الغاز الطبيعي وتجري عن طريق امرار بخار الماء والنفثا داخل انابيب مســـخنة إلى درجة حرارة تصـــل إلى 750 – 830 مْ ونتيجة الحرارة العالية تتكون الجذور الحرة وكما موضح في المعادلات ادناه ليكون الناتج النهائي هو الاثيلين.

$$CH_3(CH_2)_8CH_3 \longrightarrow {}^{\cdot}CH_2CH_2CH_2CH_3 + {}^{\cdot}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$${}^{\cdot}CH_2CH_2{:}CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + {}^{\cdot}CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$${}^{\cdot}CH_2\,CH_2{:}CH_2\,CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + {}^{\cdot}CH_2\,CH_3$$

$${}^{\cdot}CH_2\,CH_3 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + {}^{\cdot}H$$

$${}^{\cdot}CH_2\,CH_3 + {}^{\cdot}H \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2$$

اهم استخدامات الاثيلين

1. **الكحول الاثيلي** : ينتج الكحول الاثيلي بطريقتين الاولى باســـتخدام حامض الكبريتيك وتســـمى طريقة التميؤ (التحلل المائي) وذلك بمفاعلة الاثيلين مع حامض الكبريتيك ومن ثم مع الماء عند درجة 60 – 90 مْ وضـــغط 17 – 35 جو يتفاعل الحامض مع الاثيلين لبعض كبريتات الاثيل الحامضـــية وكبريتات ثنائي الاثيل كما في المعادلات الآتية :

$$CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2SO_4H$$
$$CH_3CH_2SO_4H + CH_2 = CH_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_2SO_4$$

والخطوة التالية هي إضافة الماء (تحلل مائي) للحصول على الكحول الاثيلي

$$CH_3CH_2SO_4 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$
$$(CH_3CH_2)_2SO_4 + H_2O \longrightarrow 2CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$

من مســـاوئ هذه الطريقة تكون نواتج عرضـــية عبارة عن كميات كبيرة من حامض الكبريتيك المخفف المسبب للتاكل,لذالك يجب السيطرة على الكميات المتحررة منه.

أما الطريقة الثانية فتسمى بطريقة العامل المساعد حيث يستخدم حامض الفوسفوريك كعامل مســـاعد ويجري التفاعل عند درجة حرارة 300 مْ وضـــغط 70 جو وبوجود كميات كبيرة من الماء

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2 \xrightarrow{+HOH} CH_3CH_2O^+H_2$$
$$CH_3CH_2O^+H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

وللكحول الاثيلي اسـتخدامات كثيرة حيث يسـتخدم في تحضـير الكثير من المركبات العضوية مثل كلوريد الاثيل والاستالديهايد كما يستخدم كمذيب في صناعة المنظفات

ومواد التجميل والعطور ومواد النكهه والمبيدات المطهرات والكثير من الصـــناعات الأخرى .

2. **<u>البولي اثيلين</u>** : حيث يســتخدم الجزء الاكبر من الاثيلين المنتج عالميا لتصــنيع مادة البولي اثيلين بنوعيها واطئ الكثافة وعالي الكثافة عن طريق عمليا بلمرة الاثيلين .

$$n\ CH_2=CH_2 \xrightarrow{\text{بلمرة}} (-CH_2-CH_2-)_n$$

اثيلين — بولي اثيلين

تعتمد نوعية البوليمر الناتج على ظروف التفاعل من ضـــغط درجة حرارة وكذلك العوامل المساعد المستخدمة ويمكن معرفة خواص كل من النوعين من خلال الجدول اعلاه :

ت	البولي اثيلين واطئ الكثافة	البولي اثيلين عالي الكثافة
1	كثير التفرع وغير بلوري	بوليمر خطي وذو بلورية عالية
2	كثافته واطئة 0.91 – 0.92غم/سم^3	كثافتة عالية 0.94 – 0.96غم/سم^3
3	يستخدم ضغط عالي 1500 – 3000 وحرارة 150 – 300مْ وعامل مســـاعل مثل O_2 والبيروكسيدات	يستخدم ضغط واطئ 3.4 – 13.4 جو وحرارة 180مْ وعامل مســـاعد الكيلات وهاليدات معدنية
4	يمتاز بالمرونة العالية وقابلية الشـــد العالية	يمتاز بالمرونة وقابلية الشد القليلة

3	5	ينصهر عند درجة 93مْ	ينصهر عند درجة 135مْ
.3	6	يمتاز بعزله الكهربائي الجيد وعدم تأثره بالمواد الكيمياوية غير المؤكسدة	يمتاز بالمقاومة العالية وعمر خدمة اطول
	7	يحتاج التفاعل إلى تبريد لأنه باعث للحرارة	يحتاج إلى تبريد أقل
	8	يستخدم في صناعة افلام البولي اثيلين الرقيقة المستخدم في التغليف والتعبئة وفي اغراض البناء والزراعة وصناعة الادوات المنزلية وفي التغليف وعزل الاسلاك الكهربائية وفي انتاج الانابيب البلاستكية ولعب الاطفال واجزاء السيارات	يستخدم في صناعة العبوات المختلفة التي تتطلب مقاومة كبيرة وفي عمليات التعبئة المختلفة

<u>اوكسيد الاثيلين</u> : يمكن الحصول عليه من الاثيلين بطريقتين :

أ- طريقة الكلوروهيدرين : حيث تتم مفاعلة الاثيلين مع الكلور عند درجة حرارة 50مْ فتكون أولا الكلوروهيدرين ثم يعامل مع الجير الحي أو الصودا الكاوية فيتكون أوكسيد الاثيلين .

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HOCl + HCl$$

$$CH_2 = CH_2 + HOCl \longrightarrow ClCH_2CH_2OH$$

$$ClCH_2CH_2OH + Ca(OH)_2 \rightarrow \underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2 - CH_2} + CaCl_2 + H_2O$$

$$\quad\ O$$

ب- أما الطريقة الثانية فهي عن طريق اكسدة الاثيلين بالهواء أو الاوكسجين عند درجة حرارة 250 – 300مْ بوجود عامل مساعد يتكون من الفضة المحمولة فوق اوكسيد الالمنيوم

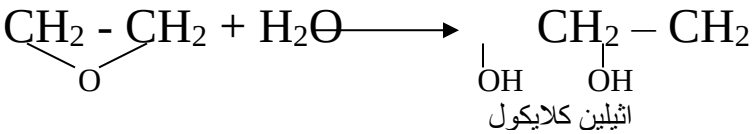
$$CH_2 = CH_2 + {}_{1/2}O_2 \xrightarrow{Ag/Al_2O_3} \underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2 - CH_2}$$

$$\quad\ O$$

اوكسيد الاثيلين

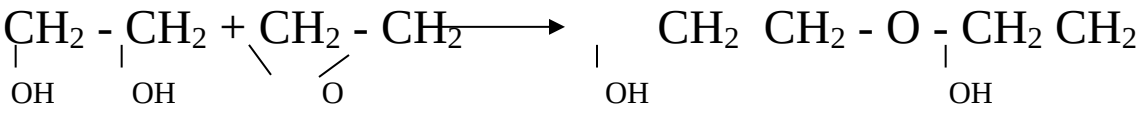
وتعتبر الطريقة الثانية هي المفضلة صناعيا بسبب قلة المركبات الوسطية ورخص كلفتها . يستخدم اوكسيد الاثيلين في انتاج الكلايكول وثنائي اثيلين كلايكول وثلاثي اثيلين كلايكول وامينات الايثانول .

4. **<u>الاثيلين كلايكول</u>** : وهي من المواد الاكثر تصنيعا من اوكسيد الاثيلين ويستخدم الاثيلين كلايكول كمادة مضادة لتجمد الماء في راديترات السيارات ويستخدم في انتاج مادة البولي اثيلين ترفثالات المستخدمة في انتاج الياف البوليستر الصناعية . ويمكن الحصول على الاثيلين كلايكول صناعيا من مفاعلة اوكسيد الاثيلين مع الماء وكما في المعادلات

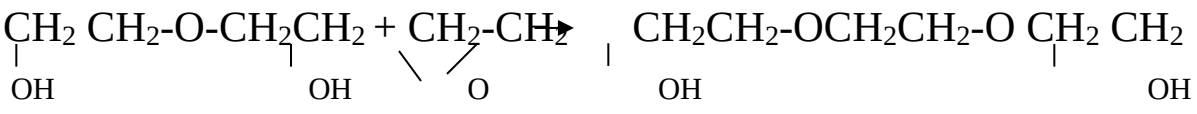


اثيلين كلايكول

ومن النواتج العرضية لهذه الطريقة الحصول على ثنائي وثلاثي اثييلن كلايكول ولتقليل نسبة هذه المواد بإضافة كمية اضافية من الماء ويتم تنقية الناتج الرئيسي بعملية التقطير

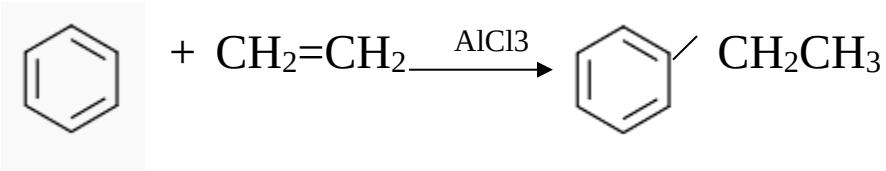


ثنائي اثيلين كلايكول

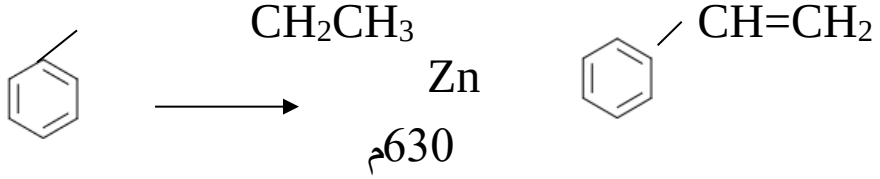


ثلاثي اثيلين كلايكول

<u>الســـتايرين</u> : يعتبر الســـتايرين من المواد المهمة في صـــناعة المواد البلاســـتيكية والمطاط الصـــناعي عن طريق بلمرة الســـتايرين وهو بوليمر عديم اللون وذو عزل حراري عالي. ويستخدم ايضـا لأنتاج مطاط الستايرين – بيوتاداين عن طريق بلمرة الستايرين مع البيوتاداين المستخدم في صـناعة اطارات السيارات . إن مادة الاثيل بنزين هي المادة الرئيســية المســتخدمة في انتاج الســتايرين ويمكن الحصــول علي الاثيل بنزين من خلال الكله البنزين بالاثيلين وتتلخص الطريقة بمزج الاثيلين الحاوي على كميات قليلة من كلوريد الاثيل الذي يعمل كمصـــــدر لكلوريد الهيدروجين مع البنزين حيث يســخن المزيج إلى حدود 100مْ بوجود كلوريد الالمنيوم كعامل مســاعد ويستخدم عادة زيادة من البنزين إلى الاثيلين لتقليل البنزين متعدد الاكليل الذي يتكون عرضيا



وعند اكتمال التفاعل يتم فصـــل العامل المســـاعد وتتم تنقية الاثيل بنزين بالتقطير هنالك عدة طرق للحصـول على الستايرين من الاثيل بنزين ومن اهم هذه الطرق هي عملية إزالة الهيدروجين بوجود عامل مســـاعد في الطور البخاري وعند درجة حرارة 630مْ وبوجود الزنك كعامل مساعد وينقى الناتج بالتقطير .



+H2