((الفصل الرابع))

المواد الاروماتية كخامات للصناعات البتروكيمياوية

وتشمل هذه المواد البنزين والتولوين والزايلين ومختلف المواد الاروماتية التي تستخدم في الصناعات البتروكيمياوية .

صناعة البنزين : وهو من اهم المركبات الاروماتية ويمكن الحصول عليه من :

1. **عملية التقطير الاتلافي للفحم الحجري** : حيث تتكون كمية من المواد القيرية الثقيلة التي تحتوي على الزيوت الخفيفة الحاوية على نسبة عالية من البنزين مع كميات قليلة من التولوين والزايلينات التي يتم فصلها وتنقيتها.

2. **طريقة التكسير الحراري للنفثا** : وهي عملية تكسير حراري بوجود عامل مساعد للمواد الهيدروكاربونية حيث يتكون الكازولين حيث يتكون اوليفين مناسب(يحتوي على 6 ذرات كاربون على الاقل) يتحول الى المركب الاروماتي في خطوات لاحقة (كما شرحناها سابقا) .

3. **عملية اعادة التشكيل الحفازي للنفثا** : ويسمى ايضا catalytic rearrangement of naphthaوهي من العمليات المهمة لتحويل الجزيئات النفثية إلى مواد اروماتية تستخدم في الصناعات البتروكيمياوية .

4. **طريقة الازالة الالكيلية للتولوين** : تستخدم هذه الطريقة لانتاج البنزين لأن استهلاكه في الصناعات البتروكيمياوية اكبر من التولوين ولغرض زيادة انتاج

البنزين تتم عملية تحويل كميات كبيرة من التولوين إلى البنزين . وتتم هذه العملية بطريقتين أما حراريا أو باستعمال العوامل المساعدة .

حراريا : يتم خلط التولوين مع الهيدرجين في مفاعل يسخن إلى حدود (590 – 760مْ) وتحت ضغط (3.3—6.7) جو ثم ينقى البنزين المتبقي بالتقطير وتتم عن طريق ميكانيكية الجذور الحرة والمعادلات الآتية توضح ذلك :

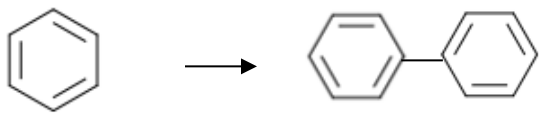
$$C_6H_5CH_3 + H_2 \longrightarrow {}^{\cdot}C_6H_5 + CH_4$$

$$^{\cdot}R + H_2 \rightleftharpoons RH + {}^{\cdot}H$$

$$^{\cdot}H + {}^{\cdot}C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons (C_6H_6CH_3) \rightleftharpoons C_6H_6 + {}^{\cdot}CH_3$$

$$^{\cdot}CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + {}^{\cdot}H$$

اما الطريقة الثانية فتجري باستعمال عامل مساعد مناسب وغالبا ما يكون حامض ضعيف وذلك لتجنب التفاعلات الايونية المؤدية إلى زيادة كميات الكاربون المتكون . ويستخدم عادة اوكسيد الكروم المحمول على الالومينا ومادة الزيولايت كعوامل مساعدة وتستخدم ظروف حرارية واطئة قد يؤدي زيادة الضغط إلى زيادة سرعة التفاعل مما قد ينتج مركبات اروماتية متكثفة مثل ثنائي الفنيل .



$+H_2$

التولوين : وهو مثيل بنزين ويكون سائل عديم اللون ذو رائحه مميزه يلتهب بدخان ذو صفات مشابهه للبنزين مع بعض الاختلاف الذي تسببه مجموعة المثيل التي تكسبه بعض صفات البارافينات ومعظم الانتاج العالمي للتولوين ياتي عن طريق اعادة التشكيل الحفازي ومن عمليات التكسير الحراري للنفثا اما النسبه المتبقيه فتاتي

من مصـــادر غير نفطيه كالفحم الحجري ومشـــتقاته يحول نصـــف الانتاج العالمي للتولوين الى البنزين باســـــتخدام عمليات ازالة مجموعة الالكيل اما الكميات الاخرى فتستخدم في انتاج الداي ايزوسيانات المستخدمه في انتاج البولي يوريثان كما يمكن اســـتخدامـه كمـذيـب في كثير من الاغراض وكـذلـك تنتج مـادة تراي نـايترو تولين(T.N.T) المســتخدم في صــناعة المتفجرات اوفي صــناعة حامض البنزويك الذي يستعمل في انتاج الفينول.

صـناعة الزايلينات: والزايلينات ثلاث ايزومرات هي(الاورثو_زايلين) و (الميثا_زايلين) و (البارا_زايلين) , وتنتج بين الطرق المســتخدمه في انتاج البنزين والتولوين ولتقارب درجات غليانها فانها تحتاج الى شـــيء من الجهد لتفصـــل بعضـــها عن البعض الاخر(144,4مْ,139,1مْ,138,4مْ) يستخدم عمود التجزئه لفصـل الاورثو_زايلين اما بقيـة الايزومرات فتفصـــــل عن طريق البلوره التجزيئيـه حيـث ان درجـة انجمـاد مركب(البارا_زايلين) هي (−13,3مْ) بينما درجة انجماد (الميثا زايلين هي (_47,9مْ) وعند خفض درجة الحراره ســـوف ينجمد ويتم فصـــله عن الميثا_زايلينالذي بدوره لاينجمد الابدرجة حراره اقل من 50مْ. يســـتخدم مركب الاروثو_زايلين في انتاج الملدنات وراتنجات البوليســـتر مركب الميثا- زايلين يســـتخدم لانتاج حامض الايزوفثاليك بينما مركب البارا_زايلين يستخدم في انتاج الياف البوليستر.

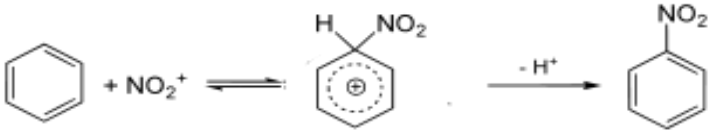
انتاج المركبات الاروماتيه الوســـطيه: تمتاز المركبات الاروماتيه بقابليتها للتفاعل تفاعلا استبداليا اوتعويضا مع الكثير من المجاميع الكيمياويه المختلفه ممايؤدي الى ا نتاج مواد جديده تختلف في صـــفاتها عن المركبات الاصـــليه وذات تطبيقات مهمه

ومفيده من التفاعلات المهمه التي تدخلها المركبات الاوروماتيه هي تفاعلات التعويض او الاستبدال الالكتروفيلي كتفاعلات النتيره والالكله والسلفنه وغيرها.

اولا:تفاعلات النتيره(النترجه): وهي من التفاعلات القديمه في الكيمياء العضـــويه الهدف منها انتاج مركبات وسطيه تستخدم في صناعة الاصباغ والمتفجرات وصناعة الايزوسيانات وتعتبر مجموعه او ايون النترونيوم(NO_2^+) هو المجموعه الالكتروليفيه وتعتمد معظم وحدات النترجه على اســـتخدام حامض الكبريتيك المركز كعامل مؤين لحامض النتريك وذلك لرخص ثمنه .

$$HNO_3+2H_2SO_4 \longrightarrow NO^+_2+H_3O^++{}^2HSO_4^-$$

ويســـمى مزيج الحـامضـــين(مزيج الحـامض) او(مزيج النترتـه) ويجـب اختيـار تركيزحامض الكبريتيك اعتمادا على فعالية المواد المسـتخدمه في التفاعل حيث تؤدي دائما لتكوين تركيز مناســـب من ايون (NO_2^+) لاتمام التفاعل يرتبط آيون(NO_2^+) بالمركب الاروماتي وفق ميكانيكية تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الاروماتي كما فيما يلي :

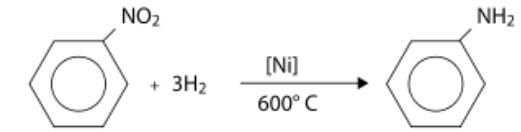


تمتاز معظم مركبات النترو بتحللها الانفجاري لذا يجب اتخاذ الاجراءات اللازمة للســـيطرة على هذه التفاعلات . حيث تجري معظم تفاعلات النترتة في اخف الظروف الممكنة من الحرارة وتركيز مزيج النترتة .

ومن اهم تفاعلات النتيرة ما يأتي :

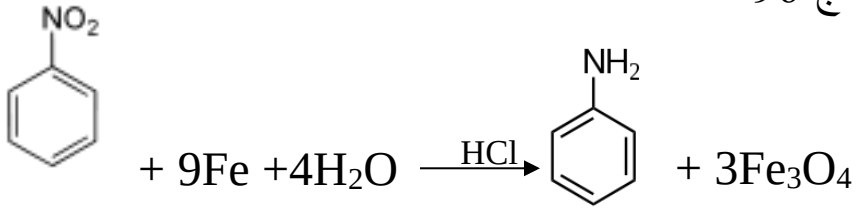
أ- **النتروبنزين** : يمكن الحصول عليه من عملية النتيرة المباشرة للبنزين باستعمال مزيج من حامض الكبريتيك والنتريك بطريقة الوجبة أو الطريقة المستمرة . ويستخدم مزيج بالتراكيز { 53 – 60% H_2SO_4 ، 29 – 32% HNO_3 ، 8%ماء } حيث يضاف هذا المزيج إلى البنزين في درجة حرارة 60مْ ويغسل الناتج بالماء للتخلص من الحامض الزائد ثم يقطر للحصول على الناتج بصورة نقية { يجب مراجعة ميكانيكية التفاعل في موضوع الكيمياء العضوية للسنين السابقة } يستخدم النتروبنزين في صناعة المتفجرات وفي تحضير العديد من المركبات العضوية المهمة اهمها الانيلين .

ب- **الانيلين** : هناك عدة طرق لانتاجه اهمها هدرجة النيتروبنزين بوجود عامل مساعد {نحاس} في الحالة السائلة و {كبريتيد النيكل المحمول على الالومينا} في الحالة البخارية وعند درجة حرارة 270مْ وتكون نسبة الناتج 98% .

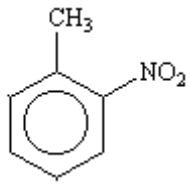


نترو البنزين أنيلين

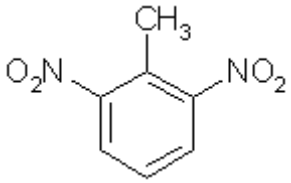
أما الطريقة الثانية فهي اختزال النايتروبنزين داخل مفاعل يحتوي على الحديد كعامل مساعد مضاف له الماء وحامض HCl بتركيز 30% لزيادة فعالية العامل المساعد وتكون حصيلة الناتج 96%



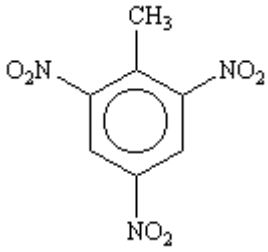
ج- **نيترة التولوين** : تجري هذه العملية صـــناعيا لانتاج احادي وثنائي وثلاثي نايتروثولوين حيث يستخدم الاول والثاني في صناعة التوليدينات والصبغات النسيجية بينما يقوم الثالث في المتفجرات .



mono-Nitro Toluene



Di-Nitro Toluene

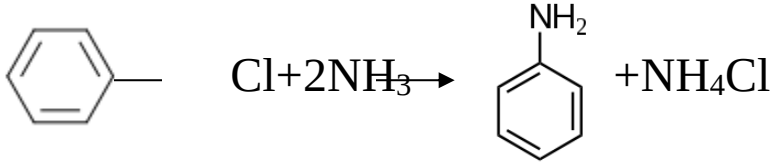


Tri – Nitro toluene (TNT)

تجري عملية النتيرة في ظروف مخففة لوجود مجموعة المثيل الدافعة للالكترونات المنشطة للحلقة الاروماتية وتستخدم تراكيز مزيج الحوامض {19% HNO_3 ، 58% H_2SO_4 ، 23% ماء } وعند درجة حرارة 55مْ وتنقى النواتج بالتقطير .

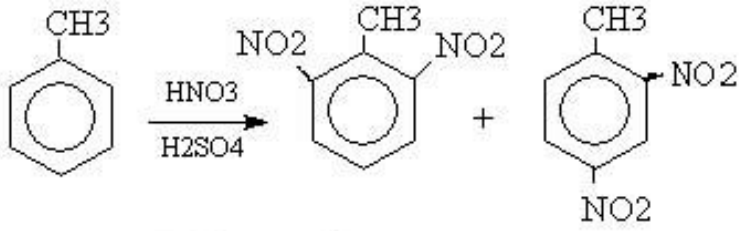
د- **نيترة الكلوروبنزين** : تحتاج هذه العملية لظروف اشـد من عمليات نيترة التولوين والبنزين بسبب وجود مجموعة Cl^- الساحبة للالكترونات والمخفضة لنشاط الحلقة الاروماتية .

من العمليات المهمة في هذا المجال هو الحصـــول على الانيلين عن طريق التحلل الامونياكي للكلوروبنزين بوجود كلوريد النحاسوز عند درجة 220مْ وضغط 60جو

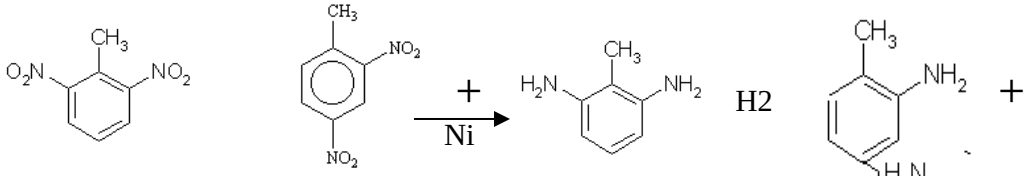


هـــ **ثنائي ايزوسيانات التولوين** : يتم الحصـول على ثنائي ايزوسيانات التولوين صناعيا عن طريق نيترة التولوين وخلال ثلاث مراحل هي :

1. **المرحلة الاولى** : هي انتاج ثنائي نايتروتولوين كما في المعادلة :



1. **المرحلة الثانية** : هي اختزال النواتج باستخدام النيكل كعامل مساعد



2. **المرحلة الثالثة** : هو مفاعلة ثنائي امينو التولوين مع الفوسجين للحصول على ثنائي ايزوسيانات التولوين من خلال سلسلة تفاعلات تجري في درجات حرارة ترتفع تدريجيا.