

الفصل العاشر وسيطات الأروماتيات

(١٠-١) مقدمة

تشكل المركبات الأروماتية وحيدة الحلقة ذات عدد الكاربون ٦، ٧، ٨ والمعروفة بـ (BTX) مواد أولية أساسية ذات قاعدة استهلاكية واسعة في الكثير من الصناعات البتروكيماوية. تعد صناعة البوليمرات المستهلك الرئيسي في هذا المجال، وأهم منتجاتها البلاستيكات والألياف التركيبية والراتنجات والمواد المرنة والملدنات. وفي الجانب الآخر تشترك نسبة قليلة من الأروماتيات BTX في إنتاج كيماويات وسيطة ومنتجات ذات أهمية بالغة مثل المنظفات ومبيدات الآفات ومواد صيدلانية واصباغ ومذيبات عضوية وغيرها. كما ولا يخفى استخدام الأروماتيات، خاصة القطفة التي تحوي على التواوين والزايلينات في تحسين كازولين المحركات.

لقد تم في الفصل الخامس تناول المصادر الرئيسية للمركبات الأروماتية وطرائق إنتاجها بنقاوة عالية. كما تم التطرق إلى العمليات الصناعية المتاحة لتحويل أي نوع من الأروماتيات المذكورة إلى نزع آخر، وحسب العرض والطلب كما هو الحال في عمليات نزع الألكه ونقل الألكه، والأزمنة لإنتاج مزيد من البترين أو الأوروثوزايلين والبارازايلين.

يتناول الفصل الحالي استعراض أهم المنتجات الكيماوية الوسيطة لكل من البترين والتولوين والزايلينات والنفثالين من حيث العمليات الانتاجية والاستخدام. وفي قسم المنتجات النهائية (الفصول ١٢-١٦) التطرق إلى إنتاج المنتجات النهائية على أساس المركبات الأروماتية.

(١٠-٢) وسيطات البترين

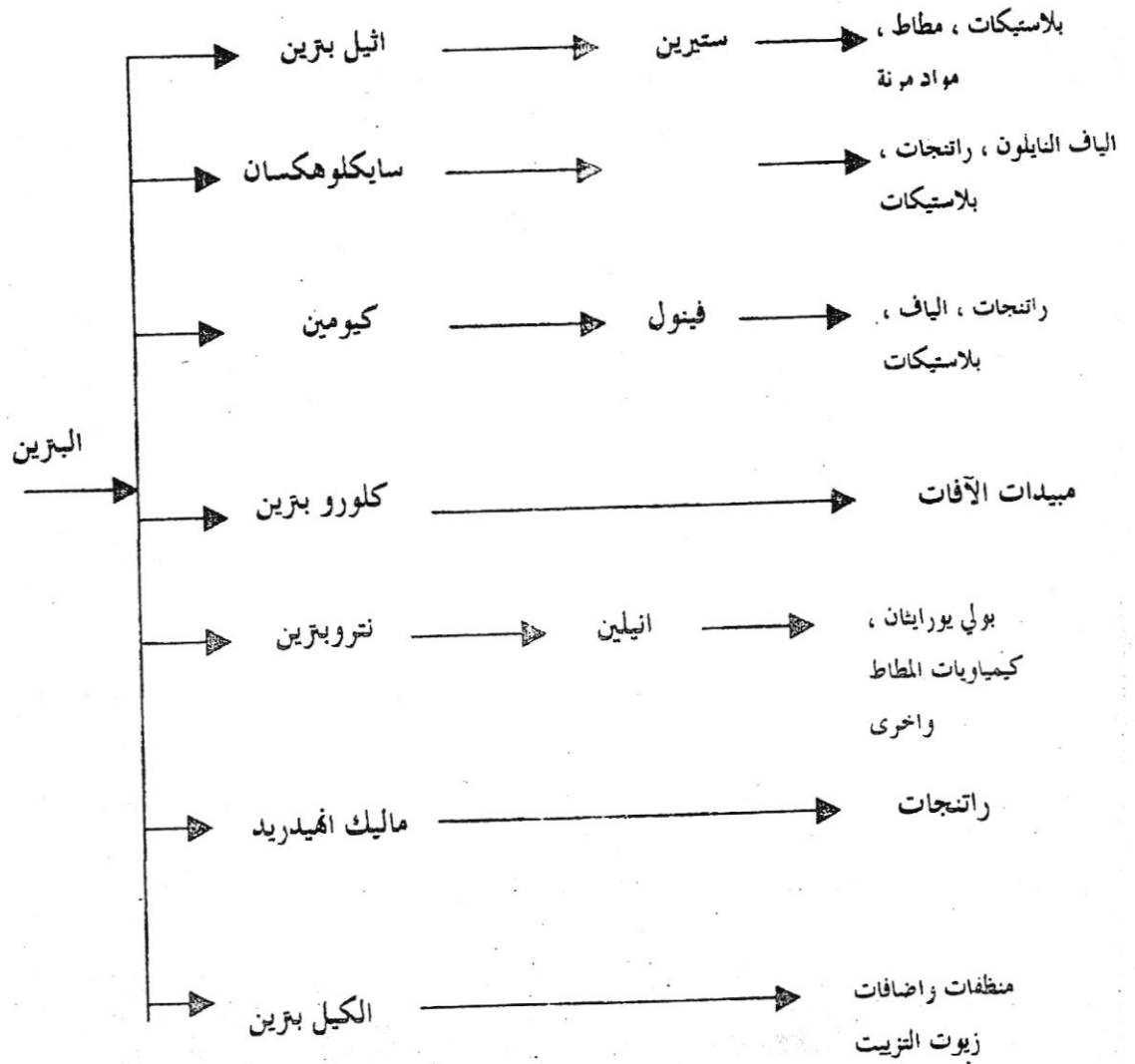
(١٠-٢-١) مقدمة

يعد البترين أكثر المركبات الأروماتية أهمية كمادة أولية أساسية للمنتجات البتروكيماوية. ويشكل حجر البناء للعديد من البلاستيكات والراتنجات والألياف ولكيماويات وسيطة أخرى، كما في الجدول ١٠-١ والشكل ١٠-١. لقد بلغ مجمل الاستهلاك العالمي للبترين في الصناعة البتروكيماوية نحو ١٩,٥ مليون طن عام ١٩٨٧ وارتفع إلى نحو ٢٧ مليون طن عام ١٩٩٧ ويقدر نحو ٢٨,٥ مليون طن في ٢٠٠٠.

الاثيل بترين الذي يحول عادة الى الستيرين وبالتالي الى بوليمرات الستيرين يعد اهم منتجات البترين ويستهلك اكثر من نصف الطاقات الانتاجية. يلي ذلك الكيوميين المادة الوسيطة للفينول والاسيتون والياف النايلون التي تعتمد على السايكوهكسان. وهناك منتجات تشكل اهمية بالغة في الحياة اليومية وتستهلك حصة اقل من البترين مقارنة بالمنتجات اعلاه. ومن امثلة ذلك النتروبترين والكلوروبترين والالكيل بترين وغيرها من البتروكيماويات والتي تستخدم سواء في صناعة المنظفات او الراتنجات والمواد المرنة ومبيدات الحشرات وكمواد صيدلانية ومساعدة متعددة. هذا وسيتم تناول انتاج الالكيل بترين المستخدم في صناعة المنظفات التركيبية في الفصل الثامن عشر.

(١٠-٢-٢) الاثيل بترين / الستيرين Styren

اكثر من نصف استهلاك البترين يذهب لانتاج الاثيل بترين (جدول ١٠-١ و ١٠-٢) ويحول الاخير اساساً الى مونيمر الستيرين. لقد بلغ الانتاج العالمي للستيرين نحو ١٤ مليون طن عام ١٩٨٥ ويقدر بنحو ٢٢ مليون طن لعام ٢٠٠٠. يتم انتاج الاثيل بترين من عملية الكلة Alkylation للبترين والاثيلين، بينما ينتج الستيرين على نطاق صناعي واسع من عمليات نزع الهيدروجين Dehydrogenation للاثيل بترين. لذا يعد مصنع الستيرين عمليات متكاملة تستخدم كل من الاثيلين والبترين كبتروكيماويات اساسية لانتاج الاثيل بترين كمرحلة اولى، يلي ذلك انتاج الستيرين وفصل وتدوير المنتجات العرضية.



شكل ١٠-١ المنتجات الرئيسية للبترين

الجدول (١٠-١): استخدام البترين (%٥) في انتاج البتروكيماويات الوسيطة

اليابان ٢٠٠٠	اوربا الغربية ٢٠٠٠	الولايات المتحدة الامريكية ٢٠٠٠	العالم ١٩٩٧	
٥٤	٤٥	٥٧	٥٥	اثيل بترين
١٢	٢٢	١٩	١٧	كيومين
٢٠	١٦	١٤	١٣	سايكلوهكسان
		} ١٠	٦	نتروبيزين
١٤	١٧		٤	الكيل بترين
			٢	كلورويترين
			٣	غيرها
			٢٧	الاستهلاك العالمي مليون طن

الاثيل بترين

تستخدم الكله المركبات الاروماتية صناعياً في مجالات متعددة وعلى نطاق واسع، من اهم منتجاتها البتروكيماوية المعروفة ما يأتي:-

- الاثيل بترين الذي يستخدم لانتاج الستيرين المادة المونوميرية المعروفة.
- الكيومين من الكله البترين والبروبيلين، ويؤكسد عادة الكيومين الى الفينول والاسيتون وهما مواد وسيطة ذات اهمية بالغة.
- الالكيل بترين الخطي من البترين والاولفينات العالية، وهذا من انواع المنظفات الرئيسية.

- منتجات الكله الفينول Alkylphenols والتي تجيد بدورها استخدامات متعددة كما في صناعة المنظفات اللايونية ورباعي بوتيل الفينول او اميل الفينول المستخدمة في انتاج الراتنجات، خاصة الانواع القابلة للذوبان في الزيوت. وهناك ٢،٦ ثنائي ايسوبوتيل-بارا-كريسول 2.6 Disiobutly-p-kresol المستخدم كمعوقات Inhibitors كما في البلمرة او الاكسدة الذاتية.

حفازات الالكله من نوع فريدل-كرافتس Friedel-Crafts ومن الانواع الايونية، إذ يتم التفاعل في الغالب بالطور السائل. يعد كلوريد الالنيوم الحفاز الكلاسيكي للالكله. شاع صناعياً استخدام ثلاثي فلوريد البورون BF_3 وعوامل محفزة صلبة مثل حامض

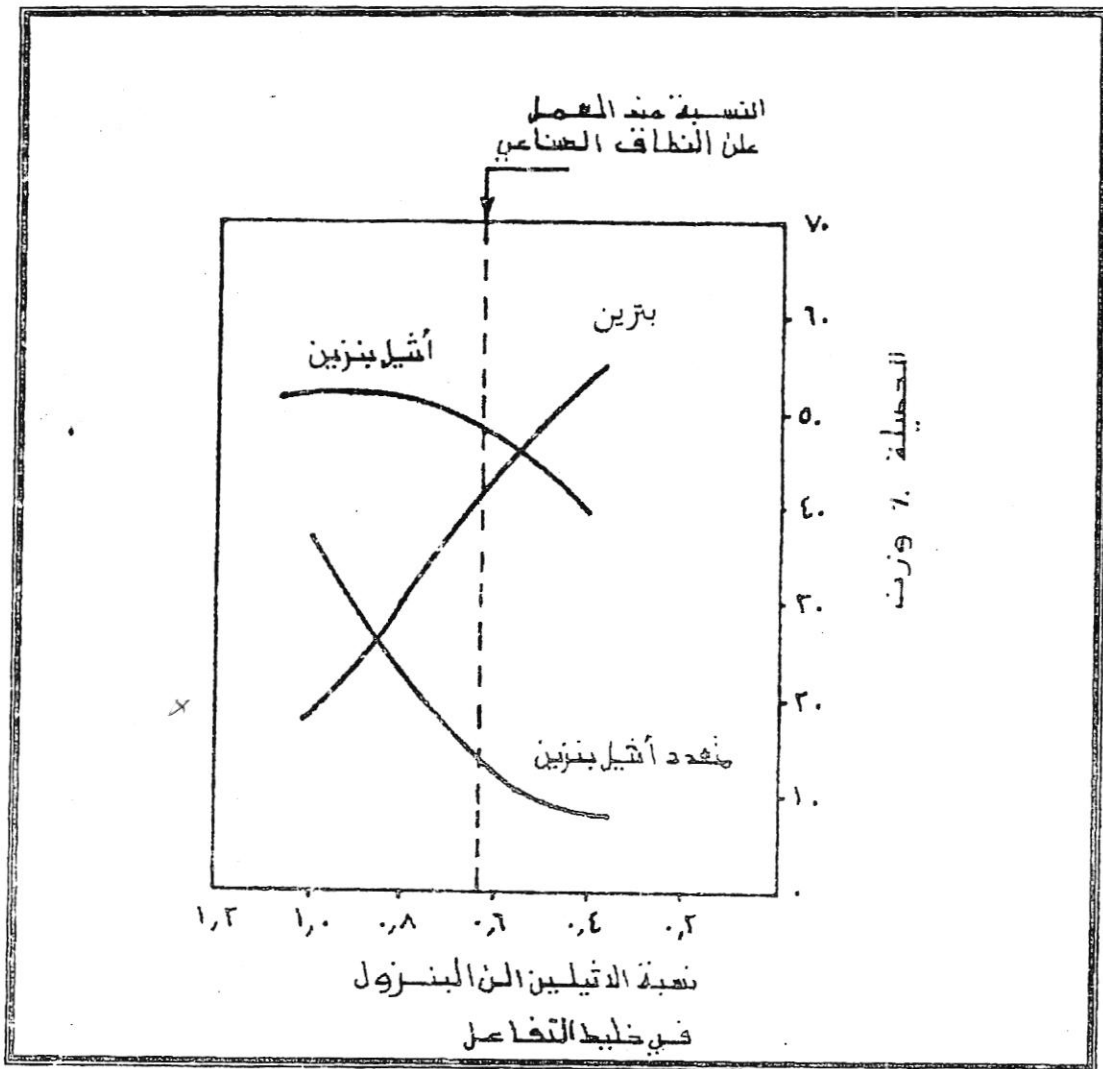
الفوسفوريك والزيولايت والمناخل الجزيئية والاخيرة تعمل بالطور الغازي. تعد تفاعلات الالكلة بصورة عامة باعثة للحرارة. يتكون الاثيل بترين عند الكلة البترين مع الاثيلين .



يجري التفاعل اما بالطور السائل او الغازي، وتبلغ حرارة التفاعل المنبعثة نحو ٢٦ ك سعرة / كغم وزن جزيئي واحد. يتم التفاعل عادة بسرعة عالية، وتتوقف سرعة التفاعل بالطور السائل على مدى اذابة الاثيلين بالبترين، أي بسرعة المزج. ويجري التفاعل عادة على النطاق الصناعي بدون مزج ميكانيكي، مما يتطلب وقتاً اكثر، ويتيح ذلك السيطرة على حرارة التفاعل.

تحدث اثناء الالكلة تفاعلات جانبية بتأثير الحفاز المستخدم، اهمها الكلة ناتج الاثيل بترين مع الاثيلين لانتاج ثنائي-او ثلاثي اثيل البترين. عملياً يجري العمل بوجود فائض من البترين للحد من هذه التفاعلات الجانبية. كما ويتم فصل متعدد الاثيل بترين وتدويره في عمليات تعرف بنقل الالكلة Transalkylation بوجود البترين حيث يحصل نقل مجاميع الاثيل الى البترين وتكوين الاثيل بترين.

ان تكون احادي ومتعدد الاثيل بترين يخضع لاتزان كيمائي، وهذا لا يتأثر بدرجات الحرارة ضمن المدى المعمول به، ويتأثر بنسبة البترين الى الاثيلين المستخدم في خام التغذية. في الشكل (١٠-٢) تأثير تغير نسبة الاثيلين الى البترين على تكوين متعدد الاثيل بترين الناتج، ويتضح ان حصيله متعدد اثيل بترين تنخفض بشدة عند زيادة نسبة البترين الى الاثيلين.



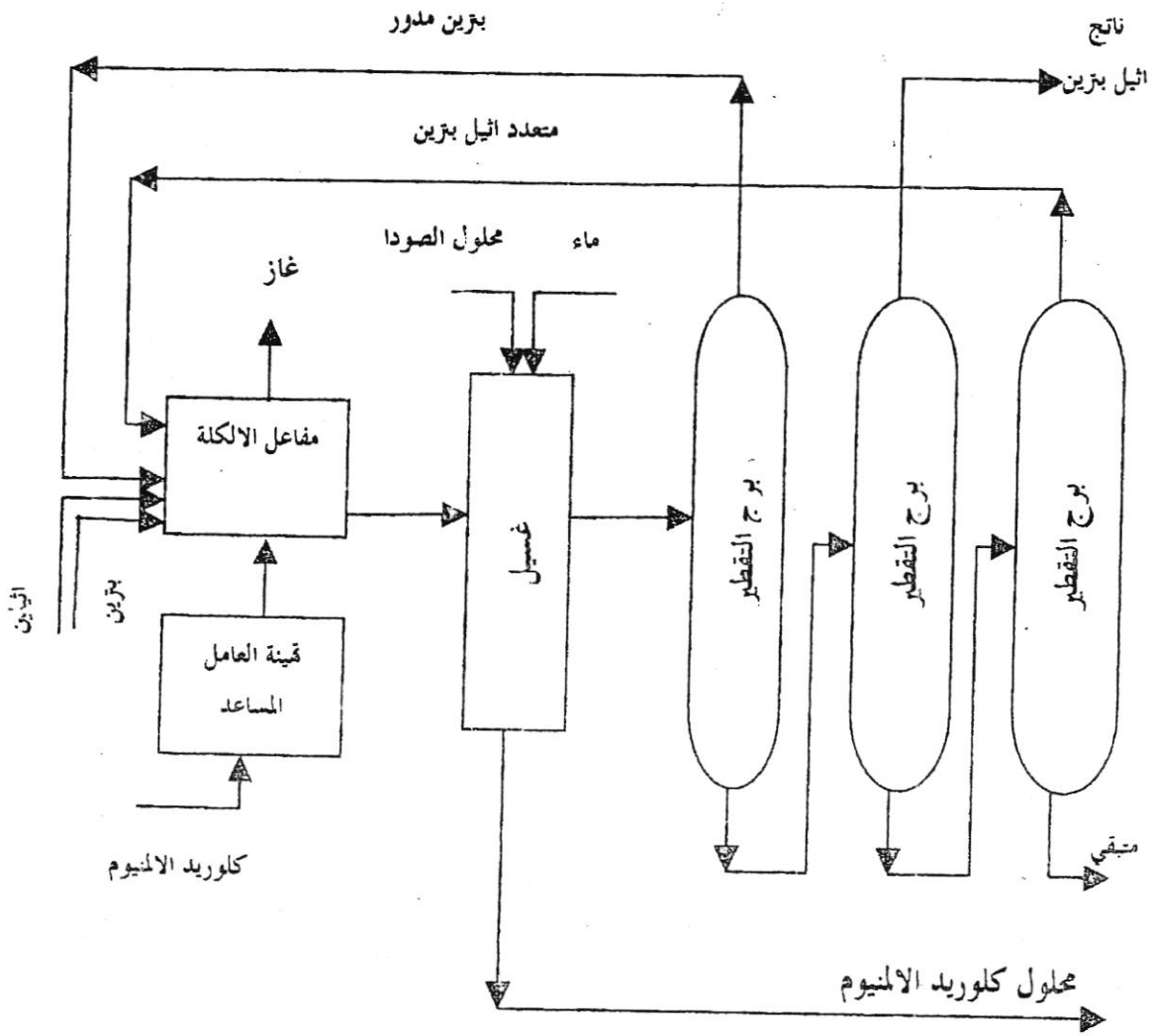
شكل (١٠-٢): تأثير نسبة الاثيلين الى البترين على حصيله منتجات الالكه.

يستطلب ان يكون خام التغذية جافاً وبنقاوة عالية، وهناك طرائق حديثة تستخدم خام الاثيلين بنسب تتراوح بين ١٠-١٠٠% شرط عدم وجود مركبات غير مشبعة فيه. تجري الكلة الطور السائل بوجود حفاز كلوريد الالنيوم أو فلوريد البورون BF_3 . يضاف الى كلوريد الالنيوم قليل من كلوريد الهيدروجين لتعزيز عمله، ويتم ذلك عن طريق اضافة قليل من كلوريد الاثيل الذي يتحلل بدوره عند ظروف التفاعل الى الاثيلين وكلوريد الهيدروجين. تتراوح صناعياً درجة الحرارة بين ٩٠-٢٠٠ م وضغط يكفي للعمل بالطور السائل، نحو ٤-٩ جو، وزمن تلامس نحو ٣٠ دقيقة بدون تحريك ميكانيكي. يزود خام التغذية بنسبة وزن جزئيه من الاثيلين تتراوح بين ٠,٣٥-٠,٥.

لكل وزن جزيئي واحد بترين. تتطلب النسبة العالية من البترين للتقليل من تكوين مركبات متعدد اثيل-بترين. يغسل ناتج التفاعل عادة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم والماء لازالة بقايا حامض الهيدروكلوريك. ثم يفصل الناتج بالتقطير الى البترين الغير متفاعل واحادي اثيل بترين ومتعدد اثيل بترين وبقايا ثقيلة في ثلاث ابراج تقطير. يدور البترين ومتعدد الاثيل بترين الى المفاعلات. بينما يزود الاثيل بترين الى وحدة انتاج الستيرين. ان ضخ متعدد اثيل بترين الى مفاعل الالكهله يحد من سرعة تكوين متعدد اثيل بترين جديد بسبب الاتزان الكيميائي. وفي بعض الوحدات يجري معاملة متعدد اثيل بترين مع البترين في مفاعل منفصل يعرف بمفاعل نقل الالكهله Transalkylation عند درجات حرارة نحو ٢٠٠ م بوجود حفاز كلوريد الالنيوم. وفي هذه الحالة يوحد الناتج مع ناتج مفاعل الالكهله الرئيسي لاغراض الفصل والتنقية. في الشكل (١٠-٣) مخططاً لوحدة الاثيل بترين تعمل بالطور السائل بوجود كلوريد الالنيوم كما في طريقة شركة مونسانتو Monsanto Co. يستخدم في هذه الطريقة خام الاثيلين بنقاوة تتراوح بين (٩٥-١٠٠%)، كما ان متعدد اثيل بترين يفصل ويدور الى مفاعل الالكهله، وتسترجع حرارة التفاعل على شكل بخار ماء. يجري فصل الحفاز من الناتج ويسترجع على شكل محلول مائي مناسب للاستخدام كعامل ترسيب في تصفية المياه.

معطيات تشغيلية (لكل كغم اثيل بترين)

٢٦٥,٠ كغم	ايثيلين
٧٤٠,٠ كغم	بترين
١٥٠,٠ سنت	عامل مساعد وكيمائيات
١٥٠,٠ ك سعره	طاقة فائضة (تصدير)



شكل (١٠-٣): الكله الطور السائل بوجود كلوريد الألمنيوم لانتاج اثيل بترين (طريقة مونسانتو).

الشكل (١٠-٤) يبين مخططاً مبسطاً للطريقة المعروفة (طريقة الكار) (Alkar Process) من قبل شركة (UOP). الطريقة تستخدم حفاز من معقد فلوريد البورون / الالومينا بوجود اجزاء من المليون من فلوريد البورون في خام التغذية للمحافظة على ثبوتية الحفاز. تعمل بعض الشوائب مثل الكحوليات والايثرات والماء على تسمم الحفاز. يتفاعل الماء مع فلوريد البورون الذي يترك المفاعل مذاباً في الناتج. تستخدم الطريقة خام الاثيلين بنقاوة (١٠%) او اكثر، والاتجاه الحديث يستخدم خام الاثيلين بنقاوة عالية. تم تطوير الطريقة عند نهاية الخمسينات وتطبيقها على النطاق الصناعي في بداية

فيه شيء من التعقيد، ويتطلب سيطرة تامة. وهناك موديلات رياضية للوحدات الجديدة وسيطرة مبرمجة لاختيار الظروف المثالية.

يتحقق عملياً خفض الضغط، عند استخدام بخار الماء الحمص كمخفف في حيز التفاعل، وكذلك عند العمل تحت ضغط جوي أو ضغط مخلخل. علاوة على خفض الضغط الجزئي للمواد المتفاعلة، الذي يساعد على تحسين حالة الاتزان الكيماوي لصالح تكوين الستيرين، يعمل بخار الماء كذلك على ازالة الكوك المترسب على سطح الحفاز، وتزويد الحرارة اللازمة للتفاعل. تتراوح درجات الحرارة الاعتيادية بين ٦٠٠-٦٦٠ م°. يتكون الحفاز الفعال من أكاسيد الفلزات، خاصة الحديد والحارصين والمغنيسيوم، ويستخدم في التفاعل أو أكسيد الحديد المعزز بأكاسيد الكروم واليوتاسيوم على شكل أقراص صلبة.

تبلغ نسبة التحول ٣٥-٤٥% للدورة، وحصيلة الستيرين نحو ٩٠%. يتكون الناتج بعد كل مرحلة (بالمائة وزناً) من ٤٠-٤٥ ستيرين، ١-٥ تولوين، ٥-١٠، ٢-٥ بترين، ٢، ٥-٥، ٠ مواد ثقيلة (قطران) والمتبقي (الموازنة) يمثل أثيل بترين.

يخسوي تيار الغاز المتحرر على هيدروجين غير نقي، الذي يستخدم كوقود او في تفاعلات كيماوية أخرى.

يؤثر اختيار الظروف التشغيلية ونسبة التحول المتحققة على الحصيلة واستهلاك الطاقة. ويعد انتاج الستيرين من الأثيل بترين بطريقة نزع الهيدروجين مكلفة للطاقة بصورة عامة. لذا يعد حفظ الطاقة عاملاً مهماً، ويتضمن ذلك أسترجاع الطاقة من بعض الوحدات على شكل بخار الماء وتسخين أولي للمادة الخام.

هناك أسلوبان لتزويد الحرارة اللازمة للعملية (التفاعل ماص للحرارة) واختيار نوع المفاعل المناسب:

-الاول، استخدام مفاعل على شكل فرن أنبوبي يسخن من الخارج مباشرة بواسطة غازات الاحتراق الساخنة. يمزج خام الأثيل بترين مع بخار الماء بنسبة وزنية متكافئة ويزود داخل الأنابيب الحاوية على الحفاز، ويجري العمل عند نحو ٦٠٠ م°. تبلغ نسبة التحول أكثر من ٤٠% للدورة وحصيلة جيدة للستيرين، تعد الطاقات الانتاجية بهذا المسلك محدودة.

-الثاني، الذي يعد أكثر انتشاراً يعتمد على استخدام كميات إضافية من بخار الماء الحمص عند ٧٠٠-٩٠٠ م°. يمثل الشكل (١٠-٥) أحد الاتجاهات لهذا المسلك.

يستخدم بخار الماء الى الأثيل بترين بنسبة وزنية نحو ٦، ٤ : ١. يجهز الأثيل بترين مع نحو ١٠% من كمية بخار الماء اللازمة عند ٢٠ م°، بينما تزود الكمية المتبقية من بخار الماء (نحو ٩٠%) عند ٧١٠ م°، ويدفع الخليط الى مفاعل نزع الهيدروجين ذات الطبقات الثابتة. تبلغ درجة حرارة التفاعل عندئذ نحو ٦٢٥ م°. زمن التفاعل اللازم نحو ٥، ٥ ثانية والتحول نحو ٣٧% لكل مرحلة. يحد بخار الماء بدرجة كبيرة من تكوين الكوك، ولا يتطلب تسخيناً اضافياً، كما أن هذا الأسلوب من التسخين يجتاز بمرونة أحسن عند التشغيل بطاقات إنتاجية كبيرة.

يميل الستيرين الى البلمرة، خاصة عند ارتفاع درجات الحرارة، لذا يتطلب قبل إجراء عمليات الفصل بالتقطير، إضافة مواد معوقة Inhibitors. يعد عنصر الكبريت معوقاً معروفاً في هذا المجال، ويضاف بكميات قليلة جداً، وهناك معوقات جديدة تستخدم لهذا الغرض. يتم فصل مكونات الناتج باستخدام منظومة تقطير تحت الضغط المخجل في أبراج ذات صواني مصفوية تحسن كفاءة الفصل. يبلغ فرق درجات الغليان بين الأثيل بترين (١٣٦ م°) والستيرين (١٤٥، ٢ م°) نحو ٩ م°، مما يتطلب برج تقطير كفاءة ونسبة راجع عالية، يعزل التولوين ويرسل البترين الى وحدات الألكلة لإنتاج الأثيل بترين، كما ويدور الأثيل بترين الى المفاعلات.

في ادناه شرح طريقة أمودجية لمعالجة وفصل ناتج إزالة الهيدروجين، كما مبين في الشكل ١٠-٥. يمرر ناتج التفاعل الخام على طبقات من عنصر الكبريت، حيث يذوب بعض الكبريت في الناتج ويعمل على عرقلة بلمرة الستيرين. يزود الخليط الى برج التقطير الأول الذي يعمل تحت ضغط مخجل نحو ١٨٠ ملم زئبق ونسبة راجع ١٤ : ١. في البرج المذكور يفصل البترين والتولوين على شكل قطعة واحدة. تبلغ درجة حرارة أعلى البرج نحو ٥٧ م°، والقعر نحو ٩٦ م°. تجري تجزئة خليط البترين-التولوين في برج تقطير بجوي ٤٠ صينية تحت ضغط اعتيادي. يتم تنقية التولوين الخام بالتقطير في برج عمودي بجوي نحو ٣٥ صينية.

يذهب الناتج السفلي للبرج الأول الى برج الأثيل بترين الأول الذي يعمل عند ضغط مخنخل نحو ٣٥ ملم زئبق. يفصل الأثيل بترين من الأعلى بمحتوى نحو ١% ستيرين ويدور الى مفاعل ازالة الهيدروجين. بينما يزود الناتج السفلي الى برج الأثيل بترين الثاني، حيث يفصل المتبقي من الأثيل بترين عن الستيرين الخام. يجري تنقية الستيرين الخام في برج يعمل بصورة متقطعة وتحت ضغط مخنخل نحو ٣٥ ملم زئبق. يجري زق مثبت في البرج الأخير مثل هيدروكينون او p-tert. Butyl Catechol على شكل محلول لثييت الستيرين. يخزن الستيرين بعد اضافة كميات ضئيلة من المثبات المذكورة. كما يجري عادة نوع بقايا الستيرين في المواد الثقيلة القطرانية قبل تصريفها.

في ادناه أمثلة لجمل حصيللة المصنع لانتاج الستيرين من البترين والأثيلين كما معن من قبل شركة Dow Chemical Co.

بترين الى الأثيل بترين	% ٩٥,٥
أثيلين الى بترين	% ٩٦,٨
أثيل بترين الى الستيرين	% ٩٠,١
ستيرين خام الى ستيرين نقي	% ٩٩,٤
جمل البترين الى الستيرين	% ٨٦,٥
جمل الأثيلين الى الستيرين	% ٨٦,٥

يحصل على الستيرين كنتاج عرضي في وحدات إنتاج أوكسيد البروبيلين بطريقة الهيدروبروكسيد (الفصل الثامن). تجري أكسدة البروبيلين بوجود الأثيل بترين، حيث يتأكسد الأخير آتيا الى الهيدروبروكسيد المناظر الذي يقوم بأكسدة البروبيلين الى أوكسيد البروبيلين وينتج في النهاية الستيرين. عمليا يقابل كل طن واحد أوكسيد البروبيلين نحو ٢,٥ طن ستيرين.

تحتوي قطعة الأروماتيات ك ٨ الناتجة من كازولين الانحلال الحراري نحو ٣٥% ستيرين، وتعد هذه الكمية ذات أهمية بالغة، الا أن عمليات الفصل المتيسرة كاستخلاص والتقطير الاستخلاصي غير مناسبة لهذا الغرض. وعند درجة البايروكازولين، يأخذ عادة بنظر الاعتبار هدرجة الستيرين الى الأثيل بترين، ويفصل الأخير بالتقطير الدقيق ويحول الى الستيرين بطرق نوع الهدرجة المألوفة. تعد هذه الطريقة غير مثالية ومكلفة مقارنة بعملية فصل الستيرين مباشرة من البايروكازولين. هناك طريقة تعرف باسم مقارنسة (Stex-Process) تتضمن استخلاص الستيرين باستخدام مذيب داي مثل استاميد (Dimethy acetamide) بوجود كميات ضئيلة من نترت الصوديوم وبوتيل كاتول

(p-tert butyl catechol). الطريقة مصحوبة بفقدان نحو (١٥%) من كمية الستيرين في البايروكازولين.

هناك طرائق متعددة لانتاج الستيرين سواء من الأثيل بترين، غير طريقة نزع الهيدروجين او من كيماويات اخرى. لاتزال مثل هذه الطرائق على النطاق التجريبي ولم تلاق رواج على النطاق الصناعي. من هذه الطرائق عملية نزع الهيدروجين المؤكسدة Oxidative dehydrogenation باستخدام ثاني اوكسيد الكبريت.

وهناك اكسدة الأثيل بترين الى خليط استيوفينون وكحول فينيل اثيل. يهدرج الاستيوفينون لاعطاء مزيد من تحول فينيل اثيل الذي يخضع لعملية ازالة الماء و انتاج الستيرين. بالامكان تحضير الستيرين بطريقة البلمرة الثنائية للبتوتادين الى فينيل سايكلو هيكسين 4-Vinyl-cyclohexene يلي ذلك نزع الهيدروجين وتكوين الستيرين.

الاستخدام

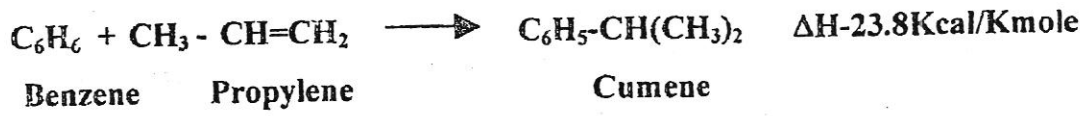
يعد الستيرين من المونوميرات الرئيسية لانتاج البوليمرات الموحدة او المشتركة والتي تشكل اهمية صناعية متزايدة (الفصول ١٣، ١٦). في الجدول ١٠-٢ تقدير توزيع الستيرين على المنتجات المختلفة في كل من الولايات المتحدة الاميركية واوروبا. أكثر من ثلثي هذا المونيمر يستخدم في انتاج بوليمرات البولي ستيرين بانواعها المختلفة. كما يستخدم في انتاج مطاط ستيرين-بتوتادين SBR والراتنجات المعروفة ستيرين-أكريلونتريل SAN وأكريلونتريل-بتوتادين-ستيرين ABS علاوة على أهميته في انتاج راتنجات البولي استر غير المشبعة.

جدول (١٠-٢): استخدام الستيرين في الولايات المتحدة الاميركية واوروبا (بالمائة وزناً)

المنتجات	الولايات المتحدة الاميركية	اوربا الغربية
بولي ستيرين بانواعه	٦٦	٧٢
مطاط ستيرين-بتوتادين SBR	١٠	١٠
راتنجات ABS/SAN	٧,٥	٨
بولي استر غير المشبعة	٧,٥	٧
مختلفة	٩	٣

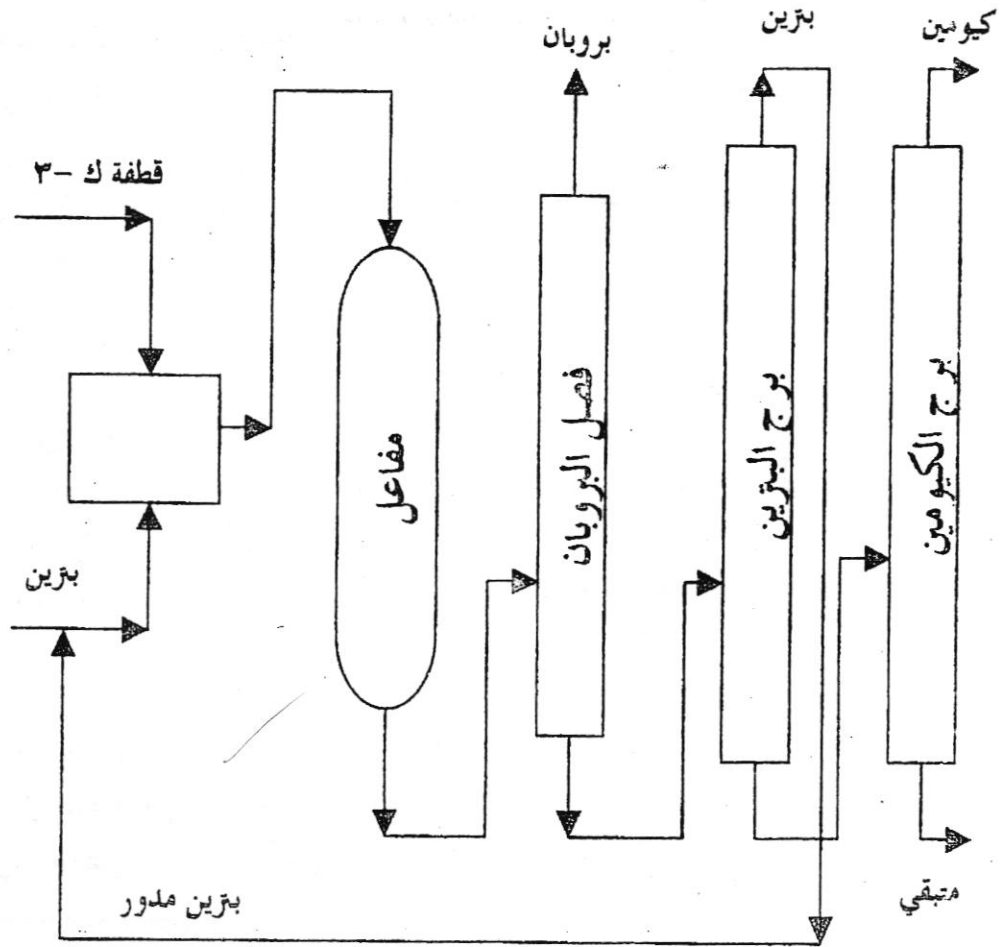
(١٠-٢-٣) الكيومين-الفينول (Cumene-Phenol)

ينتج الكيومين بصورة رئيسية بعملية الالكلة من البترين والبروبيلين بطريقة مشابهة لانتاج الأثيل بترين من البترين والاثيلين. تجري الكلة البترين مع البروبيلين بالطور الغازي او السائل.



تعد طريقة الطور الغازي اكثر انتشاراً في الوقت الحاضر. تستخدم الطريقة حفازاً من حامض الفوسفوريك الصلب المحمول على سليكا دياتومية Kieselguhr او حجر خفاف Pumic عند درجة حرارة نحو ٢٥٠ م° وضغط نحو ٢٥ جو. يتطلب ان يكون خام البترين بنقاوة عالية وعدم احتواء البروبيلين على المركبات الاولفينية المتناظرة. وبالإمكان استخدام قطفة ك٣ التي تحوي البروبان علاوة على البروبيلين. يستخدم فائض من البترين لتجنب تكوين مركبات متعددة البروبيل-بترين، خاصة وان تدوير هذه المركبات وتعرضها الى عملية نقل الالكلة غير وارد لعدم كفاءة الحفاز والظروف التشغيلية لذلك. تستخدم ابراج تقطير لفصل كل من البروبان والغازات الاخرى والبترين الذي يجري تدويره علاوة على ناتج الكيومين النقي. تبلغ الخصلة عادة بمردود ٩٦-٩٧% من البترين و ٩٠-٩٢% من البروبيلين.

في الشكل (١٠-٦) مخطط لطريقة UOP لانتاج الكيومين من البترين والبروبيلين بالطور الغازي واستخدام حفاز من حامض الفوسفوريك الصلب. يزود خليط البترين والبروبيلين الى مفاعل الطبقة الثابتة، حيث يتفاعل البروبيلين كلياً. يرسل خليط المفاعل الى منظومة التقطير للفصل والحصول على الكيومين بنقاوة ٩٩,٩%. يتطلب لانتاج طن واحد من الكيومين نحو ٥,٦٧ طن بترين ونحو ٥,٣٨ طن بروبيلين، إذ ينتج نحو ٥,٥٥ طن مركبات اروماتية ثقيلة كناتج عرضي.



شكل (١٠-٦): انتاج الكيومين بواسطة الكلة البتزين بالطور البخاري

تستخدم طريقة الطور السائل لانتاج الكيومين بوجود حامض الكبريتيك او كلوريد الالمنيوم عند ٥٠-١٠٠ م ونحو الضغط الجوي الاعتيادي او ضغط قليل للحصول على الطور السائل اثناء التفاعل. يستخدم خام البتزين بنقاوة عالية والبروبيلين بتركيز ٤٠% او أكثر مع البروبان. يسخن خليط البروبيلين-البروبان في المستحلب الدقيق للبتزين وحامض الكبريتيك ويزود الى المفاعل. يجري تدوير خليط التفاعل بالضغط باستمرار. يفصل خليط التفاعل في وعاء التركيز وتزود الطبقة الهيدروكاربونية العليا لعملية الفصل بالتقطير، بينما تدور طبقة الحماض (السفلى) الى المفاعل بعد ازالة جزء قليل منها وتعويضه بحامض جديد لتجنب تركيز الشوائب والمحافظة على الفاعلية المطلوبة.

يستخدم البترين بفانض مع البروبيلين ونسبة ٥ الى ١ تبلغ النسبة الحجمية للخام الهيدروكاربوني الى حامض الكبريتيك نحو ١ : ١. يتم التفاعل في زمن تلامس يتراوح بين ٢٠-٣٠ دقيقة.

بلغ الانتاج العالمي للكيومين نحو ٤,٦ مليون طن عام ١٩٩٧، يستخدم بصورة رئيسية كمادة أولية لانتاج الفينول بطريقة الاكسدة.

الفينول

تم الحصول على الفينول في السابق من قطران الفحم، ونظراً لاتساع القاعدة الاستهلاكية لهذه المادة اصبح هذا المسلك لا يغطي الطلب المتزايد، مما أدى الى ظهور طرائق تخليقيه على اساس بتروكيماوي تعمل بطاقات انتاجية كبيرة. تغطي الطرائق التخليقية اليوم اكثر من ٩٦% من انتاج الفينول في العالم. أما الطرق الصناعية المعروفة كما يأتي:-

١- أكسدة الكيومين الى هيدروبيروكسيد الكيومين وتفكك الاخير الى الفينول والاسيتون، الطريقة معروفة بأسم Hock Process.

٢- أكسدة محفزة لحامض البترليك المنتج من التولوين Dow Process.

٣- كلورة البترين، يلي ذلك تميؤ بالطور الغازي باستخدام بخار الماء Rashing Process.

٤- كلورة البترين، يلي ذلك تميؤ في وسط قاعدي.

٥- سلفنة البترين يلي ذلك انصهار السلفونات في وسط قاعدي.

علاوة على وجود طرائق اخرى لم تلاق تطبيقات صناعية، كما في أكسدة السايكلوهكسان الى السايكلوهكسانول. يلي ذلك ازالة الهيدروجين الى الفينول Design-scientific process ، وكذلك أكسدة البترين مباشرة الى الفينول.

تعهد طريقة الكيومين المسلك الرئيسي لانتاج الفينول عالمياً، وتغطي نحو ٩٠% من الانتاج. واخذت هذه الطريقة المطورة تحل بمكان الطرائق البديلة تدريجياً، خاصة وان لهذه الطرائق بعض السلبيات التي تحد من انتشارها. تتطلب العمليات التي تعتمد الكلوروهيدروكسيد الصوديوم طاقات كهربائية كبيرة. كما ان بعض الطرائق مصحوبة بحالات تآكل شديدة كما في طريقة سلفنة البترين.

تأثر اقتصادية طريقة الكيومين، التي تم تطويرها عام ١٩٤٨ من قبل شركة مونسانتو Monsanto بعاملين رئيسيين.

- امكانية تصريف الاسيتون الذي ينتج بموازاة الفينول.

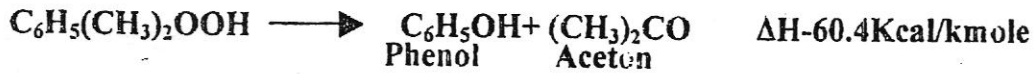
- تتطلب العملية تقنية معقدة نسبياً لفصل الفينول من ناتج الاكسدة.

- لقد حضيت الطريقة بجهود مكثفة لتطويرها وبلوغها الدرجة التقنية والتصميمية الحالية. وتعد اليوم الطريقة الرئيسية لانتاج الفينول والاسيتون على السواء. هذا وقد تم تشغيل اول معمل على النطاق الصناعي لانتاج الفينول بهذه الطريقة عام ١٩٥٢. تعتمد طريقة الكيومين لانتاج الفينول صناعيا على البزين والبروبيلين كمواد اولية اساسية وتتم على ثلاث مراحل:

١- انتاج الكيومين بواسطة الكة البزين والبروبيلين.

٢- اكسدة الكيومين بالهواء الى هيدروبيروكسيد الكيومين.

٣- انفلاق الهيدروبيروكسيد في وسط حامضي الى الفينول والاسيتون.



نظراً لكون تفاعلات الاكسدة والانفلاق باعثة للحرارة، مما يتطلب سيطرة تامة على الظروف التشغيلية واتخاذ الاجراءات اللازمة، خاصة في مثل هذه التفاعلات، لتجنب حصول التحلل الحراري للهيدروبيروكسيد، وهناك متطلبات للسلامة خاصة في هذه المصانع.

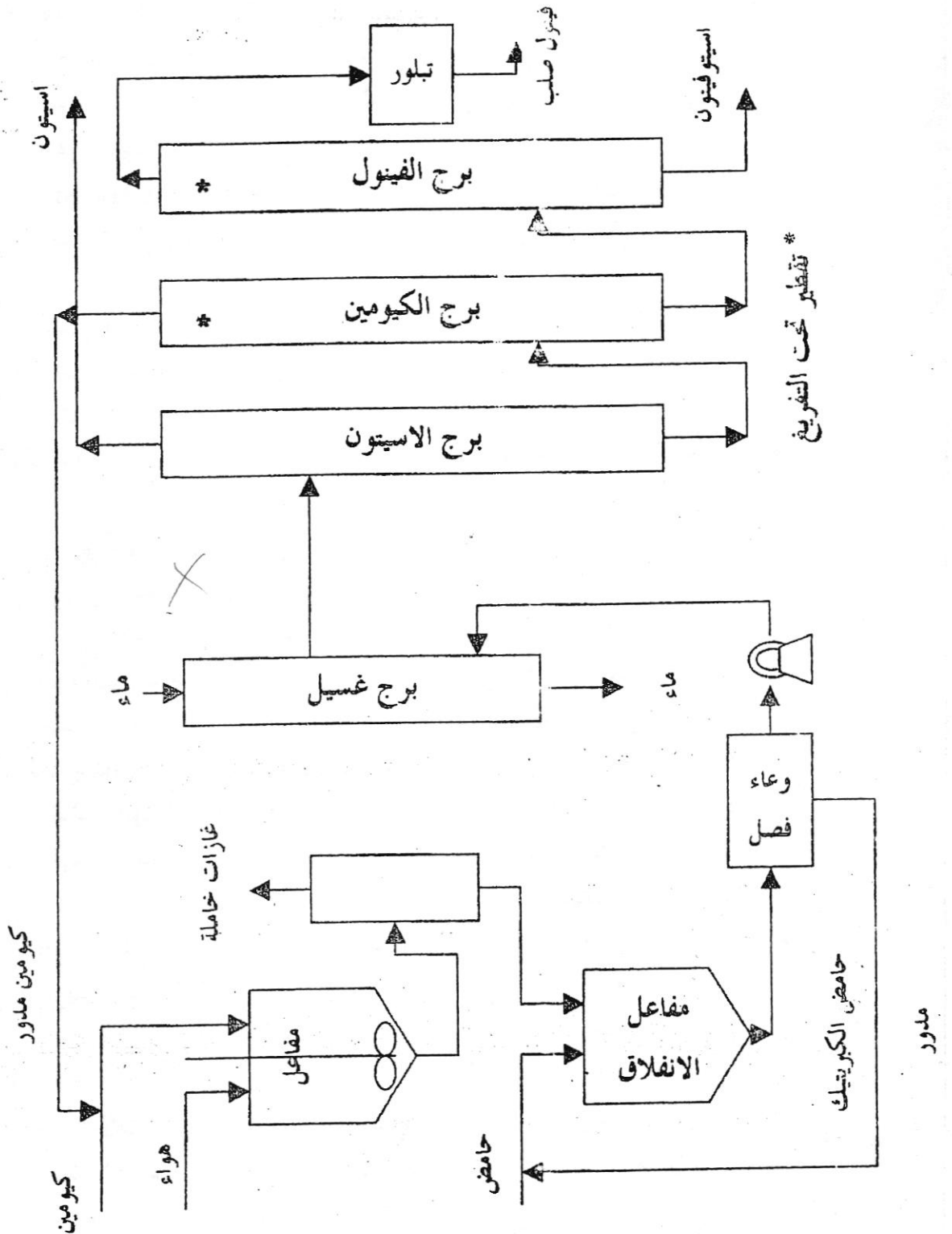
هناك اساليب متعددة لاجراء الاكسدة، تتميز اهما بالطريقة المعروفة (الرتبية) حيث تجري الاكسدة باستخدام مستحلب الكيومين. يزود الكيومين الحديد والمدور الى المستحلب في مفاعل الضغط بوجود ٢-٣ حجم محلول مخفف من كاربونات الصوديوم بتأثير عامل استحلاب Emulgator يعامل المستحلب مع الهواء عند ١١٥ م بوجود التحريك عند الضغط ٢-١٠ جو لحين الحصول على نسبة تحول ٣٠-٤٠% من الكيومين. كما ان الزيادة في نسبة التحول يرفع من التفاعلات الجانبية. الحفاز المستخدم عبارة عن املاح النحاس-المغنيز او الكوبلت. يستخدم الوسط القاعدي الضعيف لمنع تحلل الهيدروبيروكسيد المتكون بوجود ايون الهيدروجين. يهدرج عادة الكيومين المدور بوجود حفاز مثل النيكل، بهدف تحويل الفامثيل-ستيرين الناتج العرضي الى الكيومين، حيث يعمل هذا المركب كمعوق للاكسدة. كأحد وسائل السيطرة على درجة الحرارة، يترك قسم من الماء في المفاعل يتبخر. يركز في بعض الحالات ناتج التفاعل الى نحو ٨٠% هيدروبيروكسيد الكيومين عن طريق ازالة بعض الكيومين غير المتفاعل ويزود ناتج التفاعل الى مفاعل الانفلاق.

هناك الطريقة المعروفة بالأكسدة الجافة، اذ يزود الكيومين مع الهواء او الاوكسجين في مفاعل مبطن من الداخل بالنحاس، وتجري الاكسدة عند نحو ١٢٠ م° بوجود حفاز من جسيمات النحاس.

تتم عملية انفلاق الهيدروبيروكسيد بعد كلا حالي الأكسدة، مباشرة بوجود حامض الكبريتيك بتركيز ١٠% في مفاعل خاص يعرف بمفاعل الإنفلاق cleavage reactor يسمح بإزالة حرارة التفاعل. تتراوح درجة حرارة الإنفلاق بين ٦٠-٨٠ م° وضغط قليل دون / أو قليلاً فوق الضغط الجوي. يتكون نتيجة إنفلاق الهيدروبيروكسيد كل من الفينول والأسيتون كمنتجات رئيسية، علاوة على كميات قليلة من منتجات ثانوية، أبرزها أستوفينون الذي يتحول بعد ذلك إلى ألفا ميثيل-ستيرين، ثنائي ميثيل-فينيل كاريبنول ومركبات ثقيلة. تبلغ حصيللة الفينول من الكيومين ٩٢-٩٨% وحصيللة الأسيتون ٩١-٩٣%.

يجري فصل المنتجات، بعد ازالة الحامض في منظومة تقطير كفوءة. يفصل الأستوفينون تحت الضغط الاعتيادي ويستخدم ضغط مخنخل لفصل قطفة الهدرجة اللازمة للألفا ميثيل-ستيرين. متبقي برج الكيومين عبارة عن الفينول مع نحو ٦% مركبات أخرى، أبرزها أستوفينون. يفصل الفينول بالتقطير تحت ضغط مخنخل

في الشكل ١٠-٧ مخططاً مبسطاً لوحدة إنتاج الفينول بطريقة أكسدة الكيومين.



شكل (١٠-٧): مخطط لإنتاج الفينول والاستيرين من الكيومين.
 في ادناه استعراض لأبرز الطرائق الصناعية الأخرى لإنتاج الفينول.
 تعد طريقة المنصهر القاعدي لسلفونات البترين أول عملية تخليقية لإنتاج الفينول. يجري
 أولاً سلفنة البترين إعتيادياً إلى بترين حامض السلفونيك ويحول الأخير إلى ملح

الصوديوم. بعد ذلك يجري صهر سلفونات الصوديوم في الصودا الكاوية عند ٣٠٠-٣٤٠ م° وينتج ملح الصوديوم للفينول (فينولات الصوديوم). يجرى الفينول من محلول الفينولات بواسطة غاز ثنائي أكسيد الكربون أو ثنائي أكسيد الكبريت. هناك كميات قليلة من الفينول لازالت تنتج بهذه الطريقة.

هناك طريقة Rashig Process تعتمد على كلورة البترين أولاً إلى كلوروبترين C_6H_5Cl ، يلي ذلك انصهار في الصودا الكاوية عند (٣٢٠-٣٥٠ م°) ونحو (٢٧ جو). تم تطوير الطريقة عند اجراء الكلورة المؤكسدة للبترين باستخدام كلوريد الهيدروجين والهواء بوجود حفاز من النحاس / الالومينا عند نحو (٢٧٥ م°) يجري تقيؤ الكلوروبترين بواسطة بخار الماء عند (٤٥٠-٥٠٠ م°) بوجود حفاز من فوسفات الكالسيوم المعزز بالنحاس، حيث يحصل تحول نحو ١٢%.

طريقة صناعية أخرى تعرف Dow Process تعتمد على التولوين كمادة أولية أساسية، ويحتمل أن تأخذ دور صناعي في إنتاج الفينول، بسبب توفر التولوين عند إنتاج الأروماتيات. يتم أولاً أكسدة التولوين إلى حامض البترريك يلي ذلك أكسدة ثانية إلى الفينول وثنائي أكسيد الكربون. تتم الخطوة الأولى بوجود بروميد الكوبلت كحفاز عند ١٤٠-٢٠٠ م° ونحو ٢٧ جو ضغط مع كل من الهواء أو الأوكسجين. يعرض حامض البترريك للتفاعل مع الهواء أو الأوكسجين بوجود بخار الماء وحفاز من أيون النحاسيك عند ٢٣٠-٢٤٠ م° وضغط قليل فوق الضغط الجوي ليمطي الفينول وثنائي أكسيد الكربون. الحفاز المستخدم في الغالب عبارة عن بعروات النحاسيك (١-١٠ % وزناً) يضاف إليها نحو ٣% وزناً أو أكسيد المنيسيوم كعزز. يلي ذلك تقيؤ بالماء لتكوين الفينول وثنائي أكسيد الكربون. يعاد تجنيد النحاسيك بواسطة الأكسدة بالهواء بوجود حامض البترريك. تتكون مواد قطرانية نتيجة تكثيف الفينول وتفاعلات جانبية أخرى. تبلغ الحصيلة الإجمالية للفينول على اساس التولوين نحو ٨٠% ومن حامض البترريك نحو ٩٠%.

استخدام الفينول

في ادناه أهم المجالات التي يستخدم فيها الفينول كمادة أولية أو وسيطة :

١-راتنجات الفينول-فورمالديهيد Phenolic وتعد أكبر مستهلك للفينول (الفصل ١٤).

٢-ثنائي فينول بروبان (بس فينول Bisphenol A) ينتج عن تفاعل الفينول والأسيتون، ويستخدم في صناعة راتنجات الايبوكسي Epoxy والبولي كاربونات Polycarbonat (الفصل ١٤).

٣-كابرولكتام Caprolactam مونيمر النايلون-٦ (الفصل ١٧).

٤- حامض الأديك Adipic acid احد مونيمرات النايلون ٦٦ .
 ٥- حامض الساليسليك Salicylic acid من تفاعل الفينول مع الصودا الكاوية وتفاعل الناتج مع ثنائي اوكسيد الكربون، ويحمض للحصول على حامض الساليسليك الذي يستخدم في العقاقير والمستحضرات الطبية ومنها مركب الأسبرين المعروف .
 ٦- الكيالات الفينول Alkylphenols، عدد من المركبات ذات الاهمية الصناعية مثل نونيل فينول Nonyl phenol الذي يستخدم في كيماويات المطاط، ودودسيل فينول Dodecyl phenol لاننتاج المنظفات ومضادات الاكسدة ومضافات زيوت التزيت ومللدنات على شكل استرت الفوسفات. ويستخدم أيسوبوتيل فينول مع الفورمالين لاننتاج راتنجات قابلة للاذابة في الزيوت.
 ٧- استخدامات اخرى، اهمها انتاج 2,6-Xylenol بعملية الكلة الفينول بوجود الميثانول، ويعد هذا مادة اولية للبلاستيك الهندسي المعروف بولي اوكسيد الفيلين polyphenylene oxide وكمادة اولية لانتاج الانيلين وفي تحضير حامض البكريك Picric الذي يستخدم في صناعة المتفجرات والدواء والاصباغ، وتحضير خماسي كلورو فينول Pentachloro phenol الذي يستخدم كمادة واقية للاخشاب والجلود، وتحضير ثنائي كلورو فينو كسي حامض الخليك وثلاثي كلورو فينو كسي حامض الخليك المستخدمة كمبيدات الاعشاب علاوة على استخدام الفينول في تصفية زيوت التزيت كمذيب.

بلغ الاستهلاك العالمي للفينول نحو ٧,٥ مليون طن عام ١٩٨٥، اذا توزع لاستخدام في المناطق الرئيسية كالآتي (%).

الولايات المتحدة الامريكية	اوربا الغربية	اليابان	
٣٨	٢٨	٤٥	الراتنجات الفينولية
١٧	٢٧	-	الكابرولكتام
٢٢	٢١	٢٩	بس فينول-A
٢٣	٢٤	٢٦	مختلفة

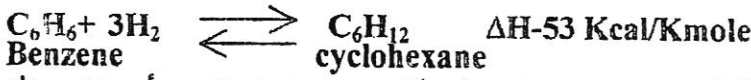
(١٥-٢-٤) السايكلوهكسان Cyclohexane

يستخدم السايكلوهكسان على نطاق واسع لانتاج وسيطات الياف وراتنجات النايلون وكمذيب، بذلك يعد من المركبات النفثينية ذات الاهمية البالغة في الصناعة البتروكيماوية. ويظهر السايكلوهكسان في طبقة النفط المتوسطة والبترين الطبيعي. لذا ينتج (تقليدياً) من هذه المصادر بالتقطير التجزيئي الدقيق. يحصل بالتقطير بسهولة على خليط يحوي نحو ٨٥% سايكلوهكسان والباقي مركبات برفينية ومثيل سايكلوبنتان،

حيث يستخدم الناتج كمذيب. وبالامكان الحصول على سايكلوهكسان بنقاوة عالية تصل الى ٩٩% باستخدام منظومة عمليات فيزيائية وكيميائية معقدة كالتقطير التجزيئي الدقيق والهدرجة والازمرة.

يحصل على نحو ١٥-٢٠% من السايكلوهكسان في الولايات المتحدة الاميركية من البترين الطبيعي، بينما يغطي بقية الانتاج، ويكاد كافة الانتاج في بقية أنحاء العالم، بطريقة هدرجة البترين.

تتم هدرجة البترين الى حد التشبع التام بتفاعلات باعثة للحرارة على نقيض تفاعلات ازالة الهيدروجين.



كما تشير المعادلة يعطي كل ٤ حجوم مواد متفاعلة حجم واحد ناتج، أي ان هناك انخفاض حاد في الحجم. كما ان التفاعل عكوسي ويتم بوجود الحفاز اما بالطور السائل او الغازي. ونظراً لكون تفاعلات هدرجة البترين الى السايكلوهكسان باعثة شديدة للحرارة، لذا عند تصميم المفاعل يراعى ازالة الحرارة الزائدة بصورة دقيقة واقتصادية. ويتطلب سيطرة دقيقة على الحرارة واختيار الظروف الملائمة خاصة عند درجات الحرارة اكثر من ٢٣٠°م إذ يبدأ الاتزان الترمودناميكي لغير صالح تكوين السايكلوهكسان.

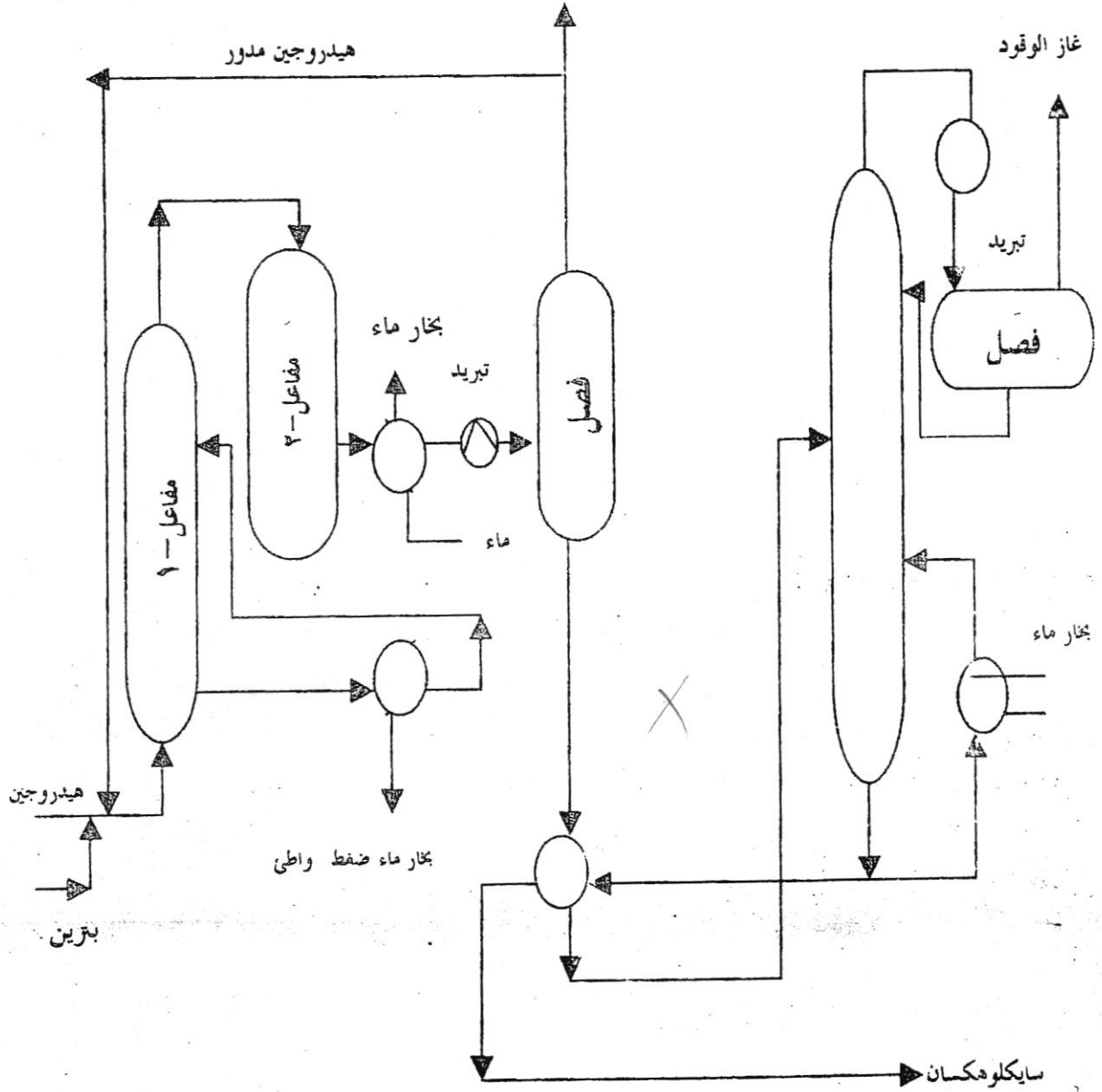
تجري هدرجة الطور السائل عند ضغط يتراوح بين ٢٠-٤٠ جو ودرجة حرارة بجدي ١٧٠-٢٣٠°م بوجود حفاز من النيكل محمولاً على الألومينا بشكل مستحلب في مذيب السايكلوهكسان، يتأثر الحفاز المذكور بشده اتجاه الكبريت، لذا يتطلب ازالته من خام التغذية. يتم في الغالب السيطرة على درجة الحرارة عند تدوير بعض السايكلوهكسان عبر مبادلات حرارية. يتم في بعض الطرائق تحول نحو ٩٥% في مفاعل رئيسي، ويكتمل التحول في مفاعل آخر يعمل عند ظروف عدم انتقال الحرارة

Adiabatic

في الشكل ١٠-٨ مخططاً بطريقة معهد البترول الفرنسي بالطور السائل، حيث تتم الهدرجة بصورة اساسية في المفاعل الاول، ويحافظ على الحفاز في المستحلب بالتهيج (التحريك) باستخدام مضخة خارجية. يتم التخلص من الحرارة الزائدة في المبادل الحراري، وينتج بخار ماء الضغط الواطي. وهناك مفاعل صغير اضافي يستخدم لتكملة التفاعل في حالة عدم اكتمال التحول في المفاعل الاول. بعد تبريد الناتج يتم فصل الهيدروجين الخام تحت الضغط العالي، ثم تعزل الغازات الخفيفة ومتبقي الهيدروجين في برج التثبيت. بالامكان تدوير الهيدروجين الخام وحسب نقاوته ولاعتبارات اقتصادية.

يفصل السايكلوهكسان بنقاوة عالية جداً نحو ٩٩,٨% وبمحصيلة اكثر من ٩٩%. يستخدم في طريقة الطور الغازي حفاز على اساس النيكل او البلاديوم او البلاتين مع الحوامل عند درجات حرارة عالية. تستخدم طريقة ستامي كاربون Stamicarbon

مفاعلات انبوية عند ضغط نحو ٣٥ جو ودرجة حرارة محدود ٣٧٠ م كحد أقصى.
 يستفاد من حرارة التفاعل في الانابيب لتوليد بخار الماء تحت ضغط واطئ. تبلغ درجة
 الحرارة عند مخرج المفاعل نحو ٢٦٠ م. طريقة اخرى للطور الغازي تستخدم عدة
 مفاعلات على التوالي مع تبريد وسطي للسيطرة على درجة الحرارة.
 غاز الوقود



شكل (١٠-٨): طريقة معهد البترول الفرنسي لانتاج السايكلوهكسان بالطور السائل.

في الشكل (١٠-٩) مخططاً لاجدى طرائق الطور البخاري كما معلن من شركة لوموس Lumus. وفي ادناه بعض المعلومات الانتاجية والخدمية لاجدى الطرائق من هاي توراي (Hytoray) اليابانية والتي تعمل بالطور الغازي. لانتاج طن واحد سايكلوهكسان يتطلب ما يأتي:-

المواد الخام:

البتزين ٠,٩٣ طن، الهيدروجين (٩٠%) ٩٠٠ م^٣ اعتيادي.

النتاج:

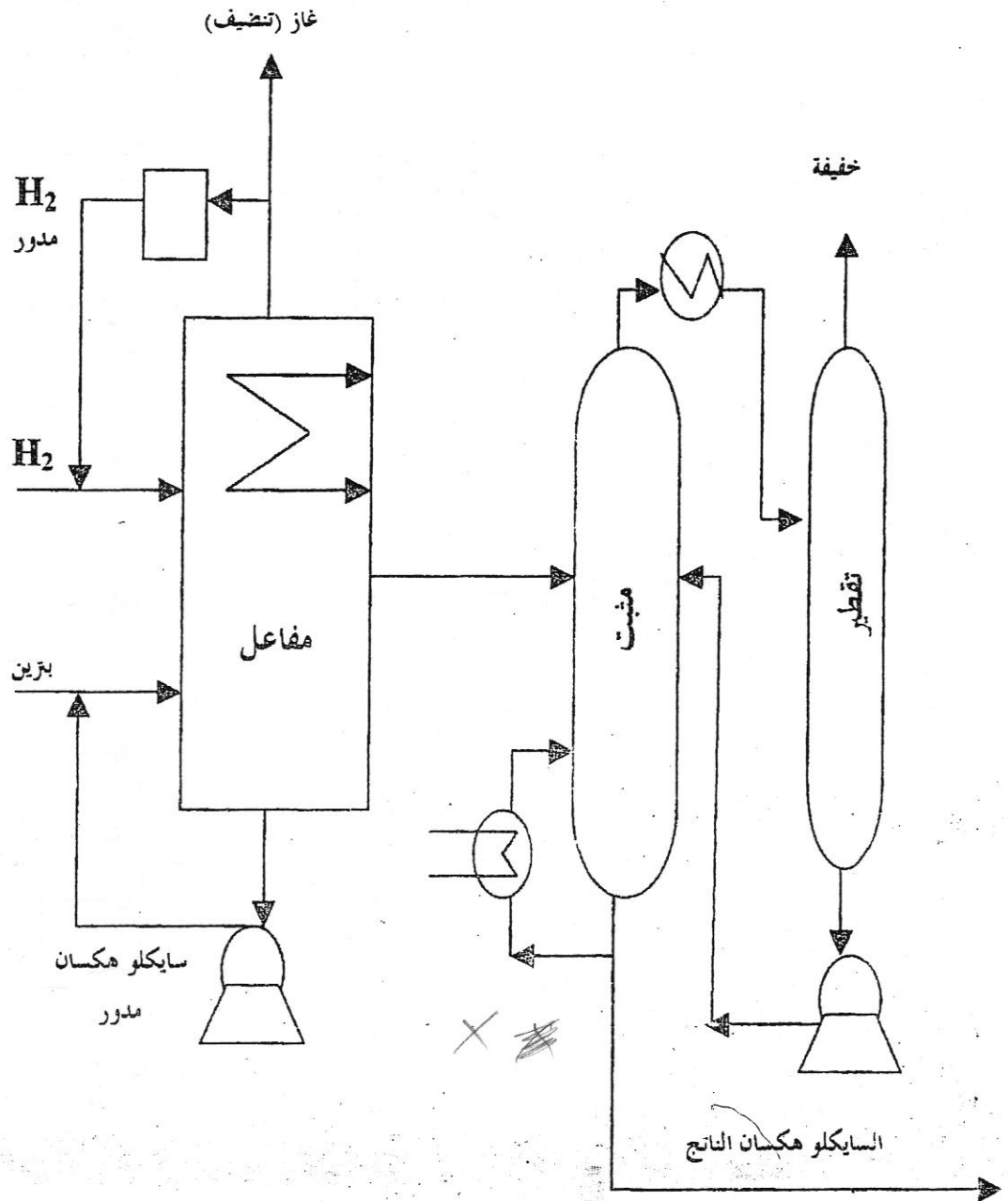
سايكلوهكسان ١ طن، غازات متحررة ١٣٧ م^٣ اعتيادي.

الخدمات:

بخار الماء (٥ كغم/سم^٢) ٥,١١ طن، بخار ماء (١٠ كغم/سم^٢) ٠,٤٠ طن.
بخار ماء (٢٠ كغم/سم^٢) ٠,١٠ طن، بخار ماء مسترجع (٢,٥ كغم/سم^٢) ٠,٩٤ طن.
ماء تبريد ٠,٨ طن، ماء مراجل ٥,٨٠، قدرة ٠,٨٠ ك واط ساعة.

الاستخدام:

يستخدم السايكلوهكسان بصورة رئيسية في انتاج البتروكيماويات الوسيطة اللازمة لصناعة الياق وراتجات النايلون ويشكل ذلك اكثر من (٩٠%). ويقدر انتاج السايكلوهكسان عام ١٩٨٧ نحو (٣,٠٦١) مليون طن، ويتوقع نحو (٤,٠٤٦) مليون طن عام ٢٠٠٠. كما يستخدم السايكلوهكسان كمذيب، خاصة في طريقة فليجس لانتاج بولي اثيلين عالي الكثافة، ولايثرات السليلوز والشحوم وكذلك استخلاص الزيوت.



شكل (١٠-٩): طريقة لومس لانتاج السايكلو هكسان من البترين.

(١٠-٢-٥) وسيطات النايلون

تشكل بوليمرات النايلون (٦ و٦٦) أهمية خاصة لانتاج الألياف والراتنجات المتخصصة. يعتمد تكوين النايلون (٦) على بلمرة الكابرولاكتام (Caprolactam)، بينما يعتمد انتاج النايلون (٦٦) على البلمرة التكثيفية لكل من حامض الأديك (Adipic Acid) وسداسي مثيلين-ثنائي أمين (HMDA) (الفصل ١٧). وبالامكان

أما الخطوات الرئيسية لإنتاج مونيمرات النايلون (٦٦) على أساس السايكلوهكسان هي:

١- إنتاج حامض الأديبك من أكسدة السايكلوهكسان عند ظروف شديدة (Vigorous).

٢- إنتاج سداسي مثيلين-ثنائي أمين من حامض الأديبك عن طريق اديونتريل.

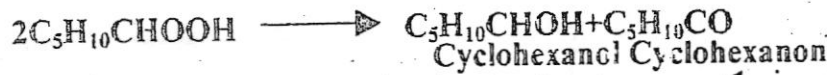
هناك مسارات أخرى لإنتاج مونيمرات النايلون (٦) والنايلون (٦٦) لا تعتمد على السايكلوهكسان. ينتج الكابرونكتام على أساس التولوين والفينول، كما في الشكل (١٠-١٠). كما تنتج مونيمرات النايلون (٦) على أساس البوتادين والاكريلونتريل علاوة على السايكلوهكسان كما في الشكل (١٠-١٣).

سايكلوهكسانون (Cyclohexanol / cyclohexanon)

يؤكسد السايكلوهكسان إلى خليط من السايكلوهكسانول / سايكلوهكسانون والمعروف بـ (AK-oil) أي (Alcohol-Ketone oil) بوجود كميات ضئيلة من الحفاز أو بدونها بميكانيكية الجذور الحرة، ويتكون سايكلوهكسيل هيدروبيروكسيد كمركب وسيط.



الهيدروبيروكسيد المتكون غير مستقر عند درجة حرارة التفاعل ويتحلل إلى سايكلوهكسانول وسايكلوهكسانون بنسبة ٦٥ : ٣٥ تقريباً.



التفاعل مصحوب بتكوين منتجات ثانوية مثل الحوامض والاسترات واوكسيد الكربون، وبكميات تختلف حسب نسبة التحول. تجري الأكسدة صناعياً بنسبة تحول نحو (١٠%) لكل مرحلة وبمحصيلة تتراوح بين (٩٠-٩٥%) على أساس السايكلوهكسان.

الحفازات الملائمة لهذه الأكسدة على أساس الكوبلت مثل النفثيات أو الاوكتالات، كما تستخدم خلاص الكوبلت مع حامض البوريك. تقع درجات الحرارة المناسبة بين (١٤٠-١٦٥ م°) وضغط (٨-١٢ جو).

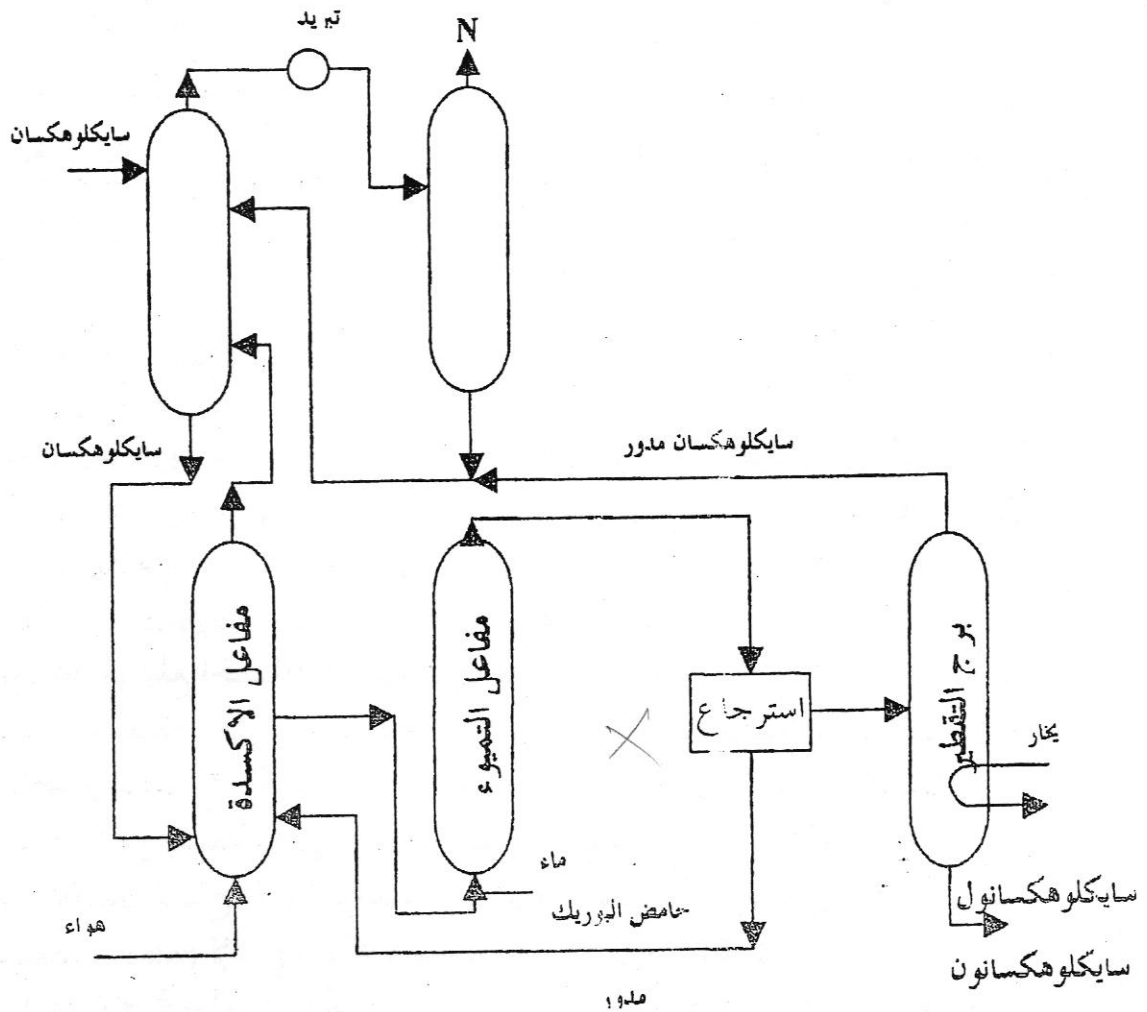
توجد في الوقت الحاضر عدة طرائق صناعية لأكسدة السايكلوهكسان إلى خليط نول / نون تتشابه فيها المراحل الأساسية للعملية. في بعض هذه الطرائق يجري غسيل الناتج الخام بالماء لإزالة الحوامض المتكونة عرضياً وصوبنة الاسترات يلي ذلك فصل السايكلوهكسان غير المتفاعل بالتقطير، ويفصل كل من نول / و نون عن بعضهما

بالتقطير الدقيق. هناك طرائق تستغني عن عمليات الغسيل بالماء وتقوم عوض ذلك باجراء مرحلة تحلل البيروكسيدات في مفاعل خاص ثم صوبنة الناتج الخام بالكامل قبل اجراء عمليات التقطير.

طريقة باشكروف الروسية (Bashkirov) تستخدم في الأكسدة حامض البوريك بنسبة (5%) من الخام الهيدروكاربوني. تجري الأكسدة بالطور السائل عند (155-175°م) بالهواء. يعمل حامض البوريك مع السايكلوهكسانول المتكون استر مما يحد من الأكسدة اللاحقة ويزيد من حصيلة الكحول عند الأكسدة. يجري تميؤ الاسترات ويدرو حامض البوريك. يتكون اثناء التفاعل الماء الذي يؤثر على الانتقائية ويتطلب ازالته. تتمثل ميزات هذا المسلك من الأكسدة في زيادة الانتقائية لتكوين السايكلوهكسانول بنسبة كبيرة. تتحدد نسبة التحول لكل مرحلة عند (10%) بينما تتراوح الحصيلة بحدود (90-95%) كما ان طريقة استخدام حامض البوريك في الأكسدة يؤدي إلى رفع الكلف الاستثمارية.

في طريقة (Stamicarbon N.V.) لانتاج الكاربولكتام تجري اكسدة السايكلوهكسان بالطور السائل مع الهواء-الاو كسجين عند (150-160°م) و (8-9) جو بوجود حفاز من املاح الكوبلت. وحسب الظروف التشغيلية تقع انتقائية نول/نون بحدود (76%). يستخدم غسيل بمحلول الصودا الكاوية لمعادلة الحوامض وصوبنة معظم الاسترات. يفصل سايكلوهكسان الغير المتفاعل ويدور، كما يجري فصل نول/نون بالتقاوة المطلوبة.

الشكل (10-11) يعطي مخططاً لطريقة (Scientific Design Co.) لانتاج خليط نول/نون من أكسدة السايكلوهكسان بوجود املاح الكوبلت وحامض الميتابوريك (Metaboric) كمنظومة حفاز. هنا يفترض أن ناتج الاكسدة المتكون، سايكلوهكسيل هيدروبيروكسيد يكون مع حامض الميتابوريك بيروكسي بورات (Peroxy boarte) الذي يتفاعل بدوره لتكوين سايكلوهكسيل بورات استر (Cyclohexyl borate ester). يفصل الحفاز بالتبلور والترشيح ويدور الى حمز الاكسدة. يستخدم خليط سايكلوهكسانول / نون (KA-Oil) بصورة رئيسية لانتاج وسطقات النايلون وهي الكابرولكتام وحامض الأديك. كما يعتبر مادة اولية لانتاج الفينول والأنيلين. ويستخدم سايكلوهكسانول في صناعة النسيج كمثبت ومذيب اصباغ وفي انتاج استر سايكلوهكسيل وفي صناعة الملدنات. ويستخدم السايكلوهكسانون كمذيب لطلاء اللك (Laquers) وازالة البقع ونزع الشحوم من الجلود وكمذيب في استخدامات اخرى.



شكل (١٠-١١): إنتاج السايكلوهكسانول / السايكلوهكسانون من أكسدة السايكلوهكسان طريقة (Scientific Design Co. INC).

الكابرولكتام (Caprolactam)

يعد الكابرولكتام المادة الأولية (مونيمر) لإنتاج الياف النايلون ٦. في الشكل (١٠-١٠) المسارات المختلفة لإنتاج الكابرولكتام، إذ يعد البترين عن طريق السايكلوهكسان والفينول علاوة على التولوين المواد الأولية الأساسية المستخدمة لهذا الغرض، كما في الجدول (١٠-٣). المسار الرئيسي من البترين يمر عبر السايكلوهكسان ثم السايكلوهكسانون واوكسيم (Oxime) سايكلوهكسانون. يقدر إنتاج نحو (٥٦٨%) من الكابرولكتام على أساس السايكلوهكسانون.

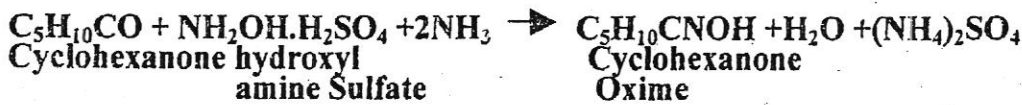
جدول (١٠-٣): المواد الأولية الأساسية لإنتاج الكابرولكتام في مناطق التصنيع الرئيسية (بالمائة وزناً).

المادة الأولية	الولايات المتحدة			العالم
	الأمريكية	أوروبا الغربية	اليابان	
سايكلوهكسان	٥٣	٥١	٩٦	٦٨
فينول	٤٧	٣٨	٤	٢٥
تولوين	-	١١	-	٥
طرائق أخرى	مناطق مختلفة في العالم			٢

يتم أحياناً تحويل سايكلوهكسانول إلى نون عن طريق نزع الهيدروجين. تجري العملية بالطور الغازي بوجود حفاز من الخارصين-الحديد عند نحو (٤٠٠ م°). كما وتستخدم طريقة الطور السائل لإزالة الهيدروجين بوجود حفاز من كروميت النحاس (Cupric Chromite) عند (٢٠٠ م°) وضغط اعتيادي في مذيب خامل ذي درجة غليان عالية، تبلغ الحصيلة الإجمالية للنون نحو (٩٥%).

هناك مسلك معروف منذ فترة طويلة لإنتاج السايكلوهكسانون من الفينول على مرحلتين لإنتاج الكابرولكتام. تجري هدرجة الفينول إلى سايكلوهكسانول عند (١٥٠ م°) وضغط نحو (١٥) جو بوجود حفاز من النيكل. يلي ذلك إزالة الهيدروجين لإنتاج السايكلوهكسانون. تم منذ سنوات تطوير طريقة من قبل شركة (Allied chemical) لإنتاج سايكلوهكسانون من الفينول مباشرة. تتم العملية بوجود حفاز من البلاديوم المحمول على الكربون عند (٢٠٠ م°) ويتكون النون بصورة رئيسية مع نحو (٣-٥%) من النول.

يعامل سايكلوهكسان مع فائض من سلفات هيدروكسيل أمين عند (٨٥-١٠٠ م°). يجري المحافظة على وسط تفاعل متعادل عند إضافة الأمونياك. يتكون أوكسيم سايكلوهكسانون الذي يتمتع بدرجة انصهار نحو (٩٠ م°)، ويفصل الناتج على شكل سائل زيتي.



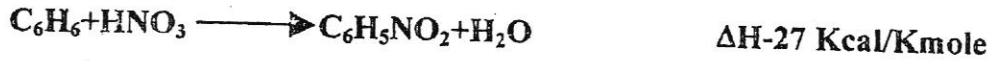
تفصل الطبقة العضوية من الناتج والتي تحوي على الأوكسيم المتكون. بينما يستخلص بقايا الأوكسيم من السائل اللاعضوي بالسايكلوهكسان، ثم يزود إلى وحدة التركيز لاسترجاع بلورات كبريتات الأمونيوم.

(Aniline) الأنيلين (٦-٢-١٠)

ينتج الأنيلين في ثلاثة مسالك رئيسية وكما يأتي:

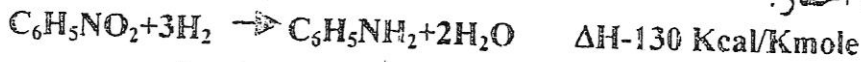
١- على أساس النتروبنزين (Nitrobenzene)

الخطوة الأولى في هذا الاتجاه هي نترنة (Nitration) البنزين عند (٦٠-٩٥ م) باستخدام خليط مألوف من حامض النتريك وحامض الكبريتيك، يتكون من (٥٣-٦٠%) حامض الكبريتيك، (٣٢-٣٩%) حامض النتريك ونحو (٨%) ماء.



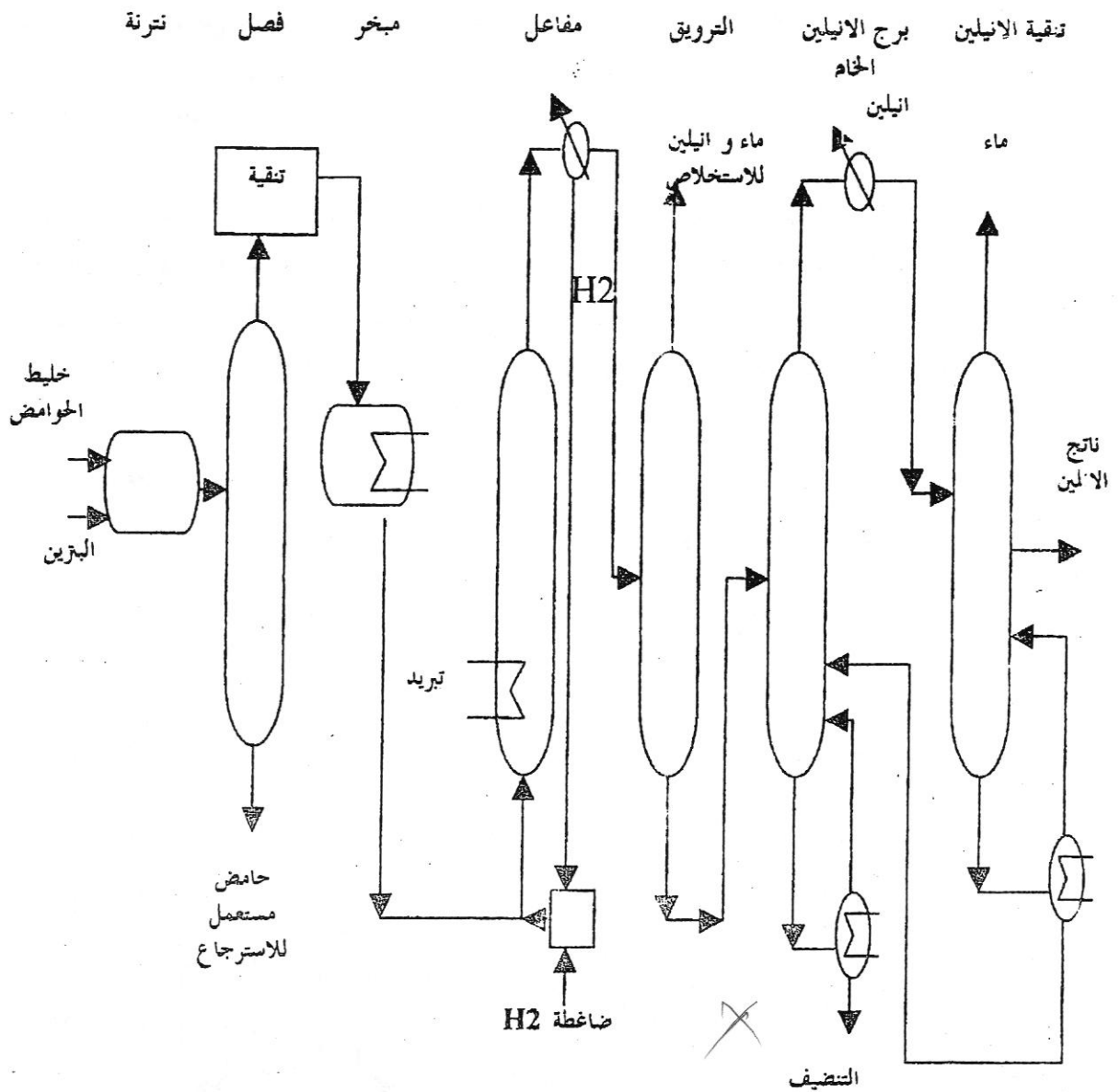
لحامض الكبريتيك المركز مفعولان إذ يتفاعل مع حامض النتريك لتكوين أيون النترونيوم (Nitronium ion) (NO_2^+) وهو يمثل جذر النترنة، كما أن حامض الكبريتيك يمتص الماء المتكون أثناء النترنة، مما يحد من تأين حامض النتريك إلى أيون الهيدروجين وجذر النترات، بدلاً من تكوين أيونات النترونيوم. يكون النتروبنزين طبقة عليا في وعاء التفاعل ويفصل عن متبقي الخليط الحوامض. يعادل الناتج ويفصل بالترع ببخار الماء، ثم ينقى بالتقطير أو يستخدم مباشرة لإنتاج الأنيلين.

يستخدم نحو (٩٧%) من نتروبنزين في إنتاج الأنيلين. تتم العملية عند هدرجة النتروبنزين بوجود الحفاز.



تجري الهدرجة بالطور البخاري عند (٢٥٠-٢٧٠ م) وضغط قليلاً فوق الضغط الجوي الاعتيادي باستخدام النحاس-السليكا كحفاز. الشكل (١٠-١٧) يعطي مخططاً لإنتاج الأنيلين من البنزين عن طريق النتروبنزين.

تجري هدرجة النتروبنزين أيضاً بالطور السائل تحت ضغط عال باستخدام حفاز من نوع راني نيكل (Raney nickel).



شكل (١٠-١٧): إنتاج الأنيلين من البنزين بواسطة مسلك النيتروبنزين.

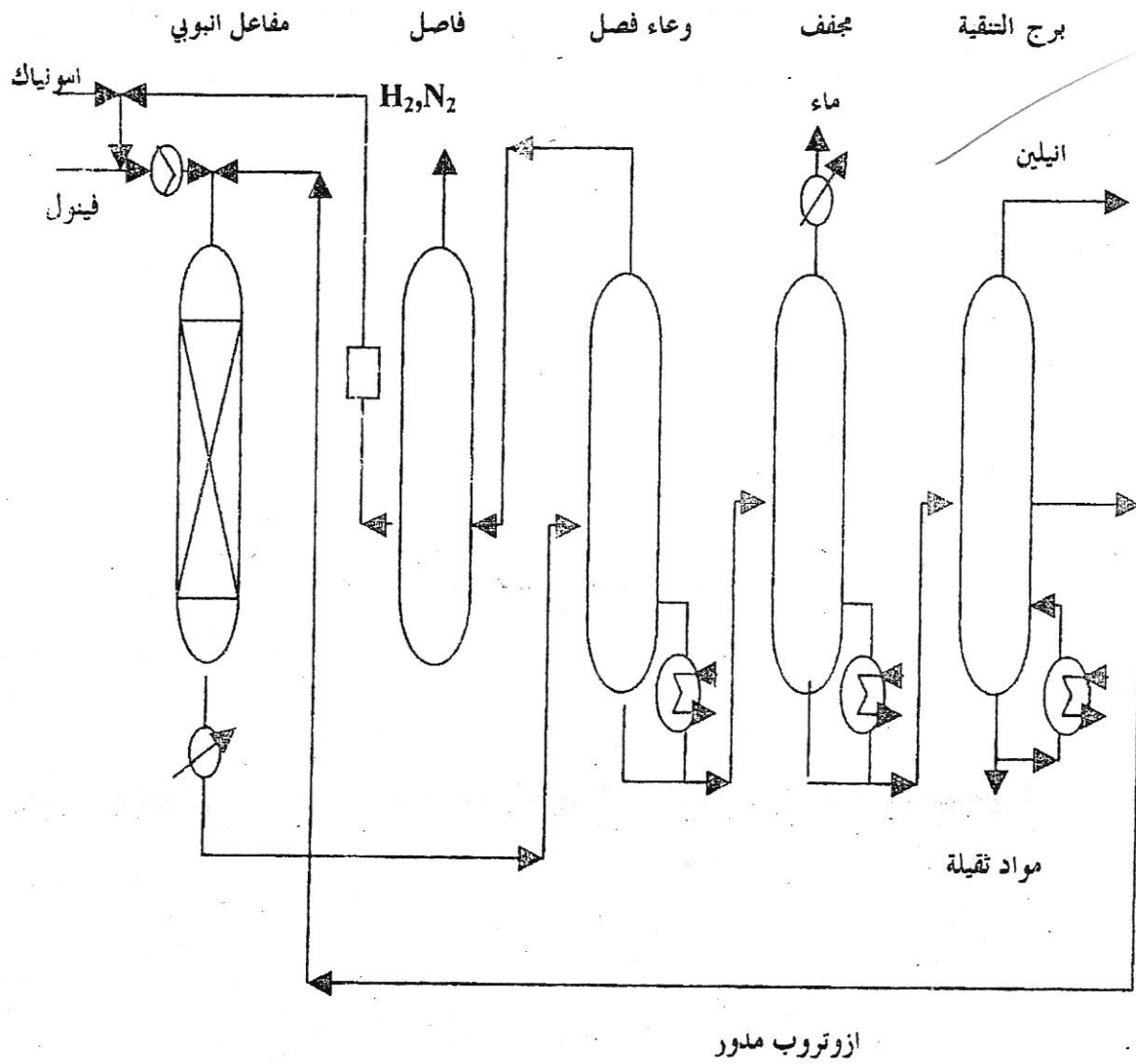
٢- أساس الفينول

الخطوة الأساسية في مسلك إنتاج الأنيلين من الفينول تتم عند نشدرة (أمونياكية) الفينول (Ammonolysis) بوجود الحفاز.



يتأثر اتزان التفاعل باتجاه الأنيلين باستخدام درجات الحرارة الواطئة والنسبة العالية من الامونياك إلى الفينول. لقد تم تنفيذ هذه الطريقة صناعياً من قبل شركة هالكون (Halcon SD Group INC) في اليابان.

يمزج الفينول، كما في الشكل (١٠-١٨) مع فائض الأمونياك، ويسخن الخليط، ثم يزود إلى مفاعل الطبقة الثابتة ألدبياتي (دون تبادل حراري). يجري تبريد الناتج ويفصل إلى قطعة غازية تحوي الأمونياك الفائض بصورة رئيسية ويدور. يجري تقطير الناتج السائل لفصل الأنيلين بنقاوة عالية وكميات قليلة من الفينول غير المتحول الذي يدور إلى المفاعل.



شكل (١٠-١٨): طريقة لإنتاج الانيلين من الفينول.

مزايا مسلك الفينول لإنتاج الأنيلين مقابل إنتاجه عن طريق النتروبتزين، تشمل في تجنب استخدام الحوامض، والحد من مخاطر التلوث. كما ويدعى بأن الكلف العالية للمواد الأولية في مسلك الفينول تتوازن مع بساطة المعدات المستخدمة في الوحدة. كما يعتمد اختيار أي من المسلكين المذكورين على ظروف محلية أيضاً. بالإمكان اعتبار مسلك الفينول على أساس البترين كمادة أولية أيضاً وذلك عند الكلة البترين إلى الكيومين ثم أكسدة الأخير إلى الفينول والأسيتون بالطريقة الصناعية المعروفة (١٠-٢-٣). عندئذ بالإمكان مقارنة حصيللة الطريقتين كما يلي (% وزن جزئي).

أ) مسلك النتروبتزين.

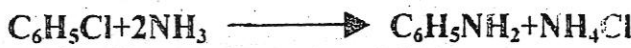
بترين إلى نترو بترين	٩٥-٩٨%
نتروبتزين إلى الأنيلين	٩٨%
إجمالي بترين إلى الأنيلين	٩٥%

ب) مسلك الفينول

بترين إلى كيومين	٩٥%
كيومين إلى فينول	٩٦%
فينول إلى أنيلين	٩٩%
إجمالي، بترين إلى أنيلين	٩٥%

٢٧- مسلك الكلوروبتزين (Chlorobenzene)

الطريقة الصناعية الثالثة لإنتاج الأنيلين من البترين تعتمد على كلورة البترين أولاً إلى كلوروبتزين (١٠-٢-٨) يلي ذلك النشارة (Ammonalysis)



تجري النشرة عند معاملة الكلوروبتزين مع محلول الأمونياك بتركيز (٢٨-٣٠%) عند درجة حرارة نحو (٢١٠ م) وضغط (٦٠-٧٠) جو باستخدام حفاز من أملاح النحاسوز.

يعد الأنيلين أحد مكونات بناء الكيمياء العضوية الكلاسيكية في مجال مواد الأصباغ وغيرها. وقد تطور كثيراً إنتاجه عند استخدامه في مجال بوليمرات أيسوسينات (isocyanates) المستخدمة في إنتاج بولي يور إيثان وفي كيمياويات المطاط، وفي أدناه استخدامات الأنيلين مع تقدير حصيلتها الإجمالية:

أيسوسيانات	٥٠%
كيمياويات المطاط	٣٠%
كيمياويات التصوير	٦%
أصباغ وكيمياويات وسيطة	٤%
عقاقير ومواد صيدلانية	٣%
استخدامات مختلفة	٧%

هذا وقد بلغ انتاج الأنيلين نحو (١٤٠٠) ألف طن عام ١٩٨٥.

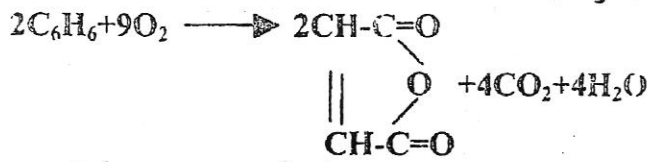
(٧-٢-١٠) ماليك أنهيدريد (Maleic anhydride)

هناك ثلاثة مسالك صناعية رئيسية لإنتاج ماليك أنهيدريد وهي:

- ١- أكسدة البترين (٢٨،٥%) من الطاقات الإنتاجية.
- ٢- أكسدة البوتان الخطي (٦٧،٨%) من الطاقة الإنتاجية.
- ٣- ناتج عرضي من أكسدة الأورثوزالين لإنتاج فتاليك أنهيدريد (٣،٧%)

١- أكسدة البترين

تعهد أكسدة البترين أقدم طريقة صناعية لإنتاج ماليك أنهيدريد منذ عام ١٩٣٣، ولا زالت تستخدم خاصة في أوروبا الغربية واليابان.

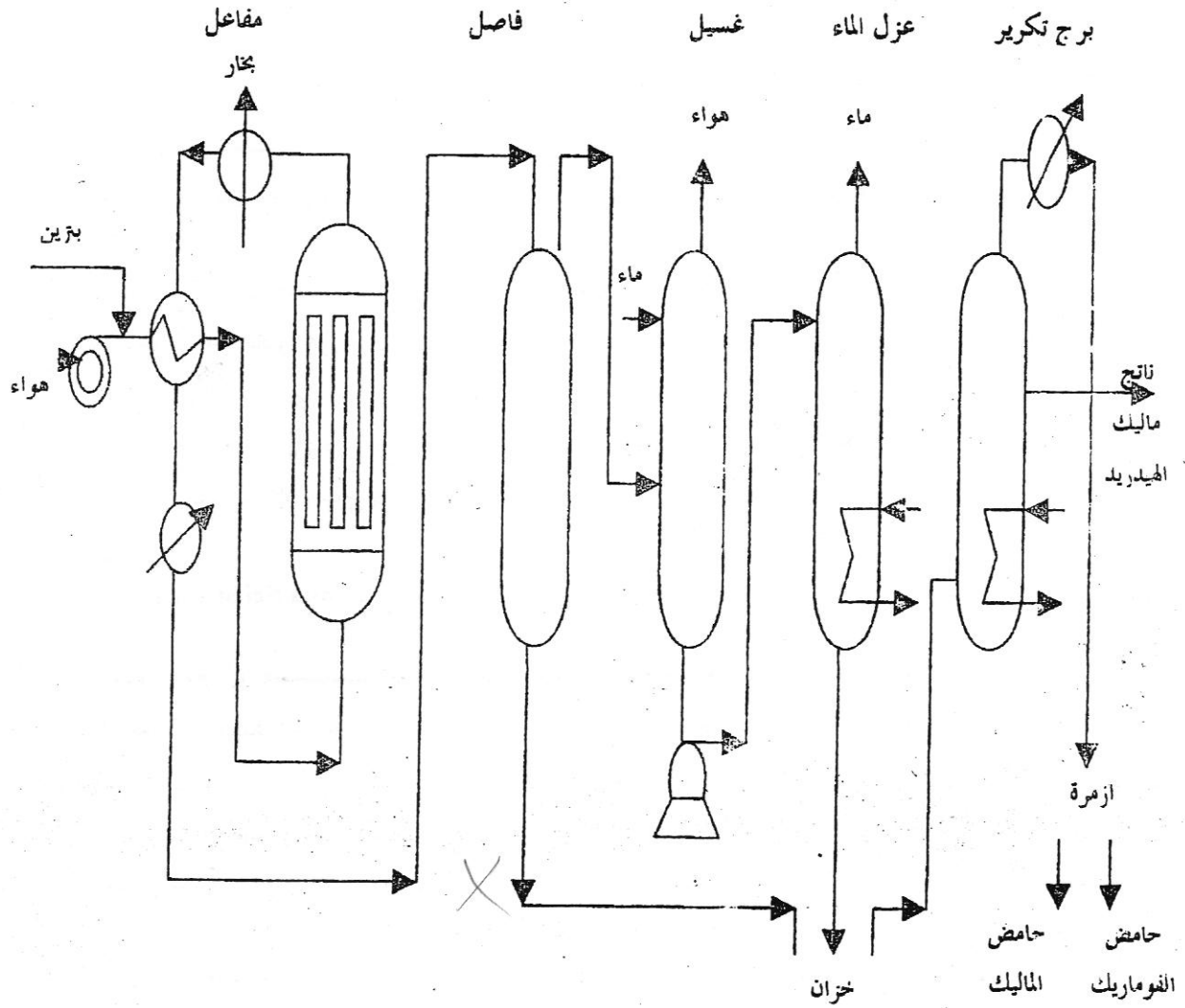


تجري أكسدة البترين بالطور البخاري بوجود حفاز على أساس خامس أو أكسيد الفناديوم. تحوير الحفاز بإضافة مواد معززة مثل أكاسيد بعض الفلزات. إن أبرز العوامل المؤثرة على العملية تتمثل في تركيز البترين في خليط الخام المزود، درجة الحرارة في المفاعل وزمن التفاعل، وكفاءة الحفاز، تجري الأكسدة عادة في مفاعل أنبوبي مزود بمنظومة تبريد كفوءة لإزالة حرارة التفاعل والحفاظة على ثبوتية درجة الحرارة، كما ويستفاد من الحرارة في توليد بخار ماء ضغط عال.

الظروف التشغيلية الاعتيادية باستخدام مفاعل الطبقة الثابتة والهواء عند (٣٥٠-٤٥٠) م وضغط اعتيادي، وحفاز من خامس أو أكسيد الفناديوم مع ثالث أكسيد المولبدينيوم، بحصيلة (٦٥-٧٠%). ولا توجد مؤشرات إيجابية تذكر لتقنية استخدام الأوكسجين في الأكسدة بدلاً من الهواء.

في الشكل (١٠-١٩) مخططاً لطريقة (Scientific Design Co.Inc.) لإنتاج ماليك أنهيدريد بأكسدة البترين. يبرد ناتج الأكسدة بثلاثة مبادلات حرارية على التوالي،

لتوليد بخار الماء ولتسخين خام التغذية، والأخير مبادل حراري مائي اعتيادي. يفصل ماليك أنهيدريد المتكثف في وعاء فصل، تغسل الغازات المناسبة بالماء لامتصاص أنهيدريد (الحامض اللامائي). يوحد الناتج المتكثف والممتص من الغازات ويزود إلى منظومة التنقية ويفصل على شكل أقراص أو قشور. كما مبين في الشكل إمكانية تزويد جزء من ماليك أنهيدريد إلى مفاعل الأزمرة لإنتاج حامض الفورماريك (Furmaric acid) وحامض الماليك وحسب الحاجة.



شكل (١٠-١٩): إنتاج ماليك أنهيدريد من أكسدة البترين طريقة (Scientific Design)

طريقة باير لإنتاج ماليك أنهيدريد من البترين تستخدم حمام ملحي، يدور لإزالة حرارة التفاعل. ويستفاد من الحرارة في الحمام الملحي لتوليد بخار ماء ضغط عالي. يتكثف نحو

(٥٠%) من ماليك أنهيدريد الخام بعد التبريد على شكل سائل، والمتبقي يفصل على شكل محلول مائي مخفف لحامض الماليك، الذي يحول إلى ماليك أنهيدريد في عملية نزع الماء. يبقى الناتج بالتقطير ويعزل على شكل أقراص أو قشور أيضاً.

٢- أكسدة البوتان

يستخدم البوتان الخطي كمادة أولية لإنتاج الماليك أنهيدريد بالأكسدة المحفزة، إذ يعد اللقيم المناسب لتوفره من الغازات الهيدروكاربونية مباشرة ولرخص ثمنه نسبياً، ويكتسب هذا المسلك اهتماماً متزايداً خلال السنوات الأخيرة.



MAN: Maleic Anyhride

تجري الأكسدة بالهواء على حفاز من أوكسيدي الفناديوم والمولبدينيوم عند (٢٥٠-٤٥٠ م) وضغط جوي بحصيلة (٦٥-٧٠%) على أساس البوتان.

المتطور الذي حصل في الأكسدة الانتقائية للبوتان الخطي إلى الماليك أنهيدريد يتمثل باستخدام حفاز من نوع أكاسيد الفناديوم والفسفور، خاصة ذي الصيغة الكيميائية $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. يتم التفاعل عند (٣٢٠-٣٦٠ م) وضغط جوي بزمن تلامس يتراوح بين (١-١٥) ثانية. تجري الأكسدة بمفاعل الطبقة المسيلة (fluid bed) أو في المفاعل الصاعد (Riser Reactor). تستخدم هذه الطريقة من قبل العديد من الشركات العالمية خاصة

BP-UCB, ALMA, DU pont-Monsanto and Mitsubishi Denka Scientific Design

يستخدم في مسلك الطبقة الثابتة مفاعل انبوي يحوي نحو عشرة آلاف انبوب مزود بالحفاز. يتم ازالة حرارة التفاعل بسائل من خليط ملحي الذي يبرد خارج المفاعل وتوليد بخار الماء. تبرد الغازات الناتجة اولاً في مبادل حراري، ثم يزود إلى برج الغسيل بالماء. حيث يفصل ماليك أنهيدريد على شكل محلول مائي مخفف، الذي يدور باستمرار.

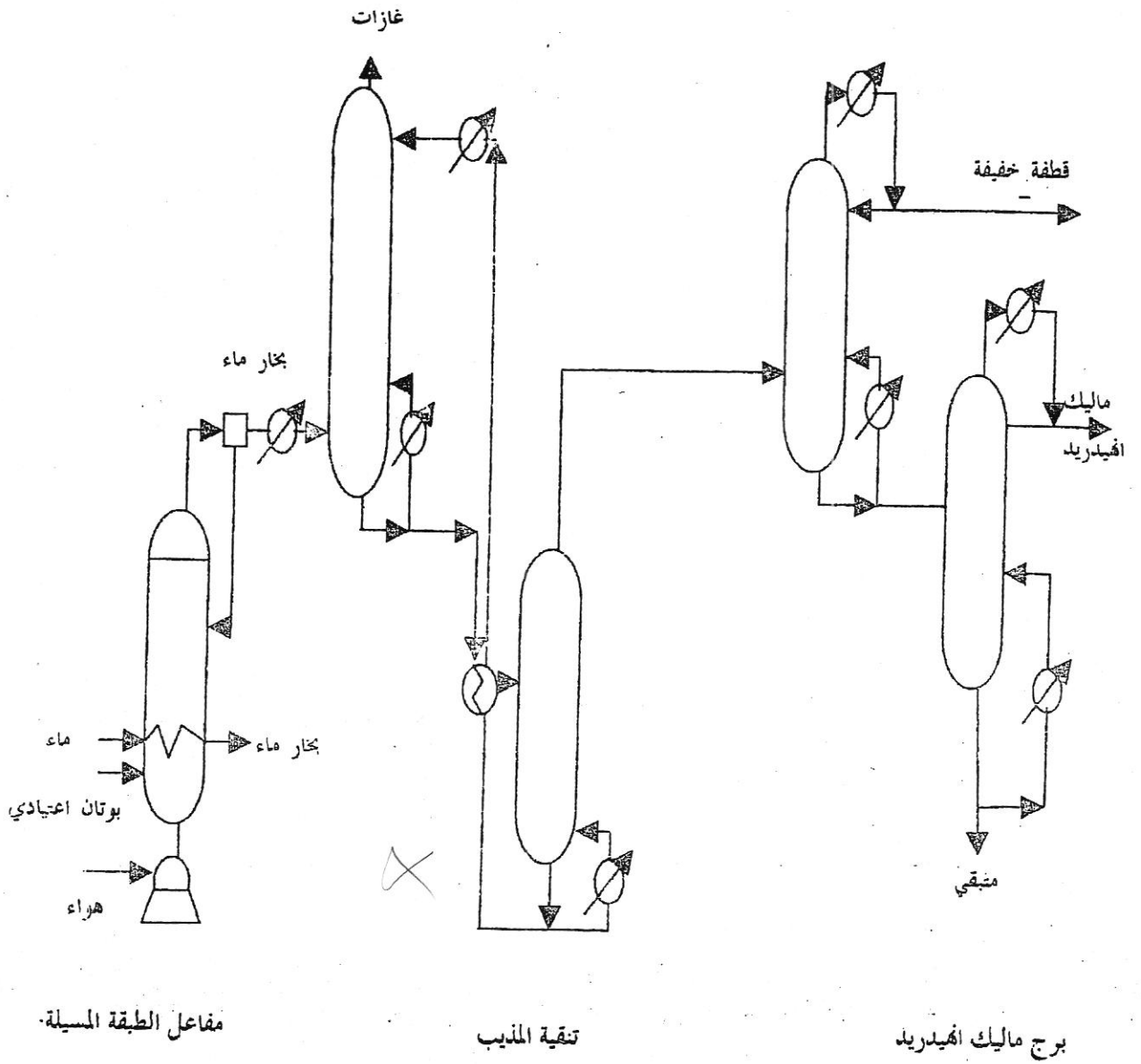
وعند بلوغ المحلول تركيز معين يزود عندئذ إلى المبخر الغشائي الأول (Film evaporator).

يجري إزالة الماء من محلول حامض الماليك المركز في المبخر الغشائي الثاني، لتكوين ماليك أنهيدريد. تكثف الأبخرة بصورة تجزئية في مكثفين، يحصل في الأول على ماليك أنهيدريد الذي يزود إلى برج التقطير. بينما يرسب ماليك أنهيدريد المتبقي في المكثف الثاني ويعاد تدويره إلى المبخر الغشائي الثاني. تغسل الأبخرة التي تترك المكثف الثاني في

مكثف رذاذي، ويدور حامض المالك الممتحصل إلى العملية. ينقى الناتج الخام بصورة مستمرة بالتقطير التجزيئي في برجين. تفصل أولاً الشوائب الخفيفة على شكل قطعة علوية. بينما تزال الشوائب الثقيلة من أسفل البرج الثاني عند عزل قسم من المتبقي باستمرار. يفصل ناتج مالك أنهيدريد النقي من أعلى البرج الثاني.

تستخدم طريقة (ألما) (Alma process) لأكسدة البوتان مفاعل الطبقة المسيلة وتستخدم مذيباً عضوياً مناسباً لاسترجاع الناتج، كما في الشكل (١٠-٢٠). تستخدم حزم أنابيب داخل المفاعل الطبقة المسيلة للتبريد وتوليد بخار الماء عالي الضغط. يستخدم قسم من بخار الماء المنتج لأغراض المعدل نفسه بينما يصدر معظمه.

يعمل استخدام مفاعل التسييل على منع حدوث البقع الساخنة (Hot Spots) ويضمن تشغيل التفاعل في خليط قريب من النسبة النظرية، بينما تتطلب مفاعلات الطبقة الثابتة سرعاً أعلى من هواء التغذية. يستخدم في مرحلة الاسترجاع مذيباً عضوياً خاصاً لفصل الناتج من غازات التفاعل بدون إجراء التكثيف بالماء. وتستخدم لهذا الغرض منظومة امتصاص / نزع اعتيادية. تجري معاملة قسم من المذيب المدور لتقليل تركيز الشوائب فيه. يعمل تجنب الماء في مرحلة الفصل على الاقتصاد في الكلف الاستثمارية والخدمية والحد من فقدان التحلل مقارنة بالطرائق التي تستخدم امتصاصاً مائياً. يعرض ناتج المالك أنهيدريد للتقطير لفصل الشوائب الخفيفة والثقيلة. تعالج الغازات قبل خروجها إلى الجزء وحسب الضوابط المقررة.



مفاعل الطبقة المسيلة.

تنقية المذيب

برج ماليك أميدريد

شكل (١٠-٢٠): إنتاج ماليك أميدريد من أكسدة البوتان.

٣- ناتج عرضي في أكسدة الأورثوزايلين
تجري الأكسدة المنخفضة للأورثوزايلين لإنتاج فثاليلك أميدريد (١٠-٤-٢)، ويتكون
ماليك أميدريد كناتج عرضي بنسب تقع بين (٥-٦%) من ناتج فثاليلك أميدريد.
يسترجع ماليك أميدريد بالغسيل بالماء للغازات المطروحة بعد فصل فثاليلك أميدريد
الحام في مكثفة التحويل المعروفة (Switch condenser). يحوي محلول الغسيل المائي على

(١٥-٢٥%) من حامض الماليك، بالإضافة إلى قليل من حامض فثاليك، حامض بترويك وحامض ستراكونك (Citraconic acid). يركز المحلول أولاً على مرحلتين للحصول على منصهر الأحماض العضوية. يلي ذلك إزالة الماء حرارياً بدون استخدام مذيب عضوي مساعد. يجري تنقية ماليك أنهيدريد الخام بالتقطير للحصول على ناتج تجاري، بينما يحوي المتبقي على الحوامض العضوية الأخرى علاوة على قليل من ماليك أنهيدريد.

تمتاز الطريقة بعدم وجود كلف للمادة الخام والمتمثل بالغازات المطروحة في معمل فثاليك أنهيدريد، علاوة على حماية البيئة عند طرح هذه الغازات بعد المعاملة. بلغت الطاقات الإنتاجية المتاحة في مصانع الماليك أنهيدريد نحو (٨٦٣) ألف طن لعام ١٩٩٢ وارتفعت إلى نحو (١٣٥٩) ألف طن في عام ٢٠٠٠ معظمها تقع في آسيا وأوروبا الغربية وأمريكا الشمالية، كما في الجدول (١٠-٤).

جدول (١٠-٤): الطاقات الإنتاجية المتاحة عالمياً للماليك أنهيدريد (ألف طن)

الدولة	١٩٩٢	٢٠٠٠
آسيا	٣١٥	٤٨٣
أوروبا الغربية	١٦٨	٤٥٦
أمريكا الشمالية	٢٣٥	٣١١
أوروبا الوسطى والشرقية	٦٤	٥٨
أمريكا الوسطى والجنوبية	٤٤	٤١
إفريقيا	١٠	١٠
المجموع	٨٣٦	١٣٥٩

يلخص الجدول (١٠-٥) الطاقات الإنتاجية للماليك أنهيدريد حسب نوع المفاعل والتقنية المستخدمة.

جدول (١٠-٥): الطاقات الإنتاجية للماليك أنهيدريد

الطاقات الإنتاجية		الطاقات الإنتاجية		التقنية
ألف طن ٢٠٠٠	%	ألف طن ١٩٩٣	%	
٥١,٨	٧,٤	٤٣,٠٠	٣٦٩	مفاعل الطبقة المثبتة / البوتان
١٦,٠	٢١٧	١٤,٨	١٢٧	مفاعل الطبقة المسيلة/البوتان
٢٨,٥	٣٨٨	٣٧,٩	٣٢٥	مفاعل الطبقة المثبتة / البرزين
٣,٧	٥,٠	٤,٣	٣٧	ناتج عرضي من وحدات الفثاليك أنهيدريد
١٠٠	١٣٥٩	١٠٠	٨٥٨	الإجمالي

الاستخدام:

أكثر من نصف الطلب على المالك أهدريد يذهب لإنتاج راتنجات البولي أستر غير المشبع (Unsaturated Polyester). هناك استخدامات مختلفة كما في إنتاج البوليمرات المشتركة المستخدمة في تحسين أداء زيوت التزيت ومواد مساعدة في صناعة النسيج. كما ويستخدم في إنتاج الكيماويات الزراعية ومبيدات الحشرات وزيوت التحفيف والملدنات. وهناك كميات قليلة من المالك أهدريد يتم تحويلها إلى حامض الفورماريك (Fumaric acid)، نظير حامض المالك بالأزمنة. تجري العملية بيسر للمحلول المائي لحامض المالك عند درجة حرارة نحو (١٠٠م)، كما في الشكل (١٠-١٩). يستخدم حامض الفورماريك في إنتاج راتنجات البولي أستر واستخدامات أخرى. ويستخدم كذلك في صناعة الإضافات لإعطاء النكهة والحامضية اللازمة لبعض المنتجات الغذائية والمشروبات الروحية، إلى جانب استخدام حامض الستريك، وحامض الفسفوريك لهذا الغرض.

في ادناه استخدامات ماليك أهدريد في الولايات المتحدة الأمريكية لعام ٢٠٠٠: ٦٣ % راتنجات البولي أستر غير المشبع، ١١% مضافات زيوت التزيت، ٨% البلمرة المشتركة، ٥% حامض الفورماريك والمالك، ٢% الكيماويات الزراعية و ١١% استخدامات مختلفة أخرى.

(١٠-٢-٨) كلوروبترين (Chlorobenzene)

يتكون أحادي كلوروبترين بواسطة الكلورة بالطريقة المستمرة وغير المستمرة، وينتج ثنائي كلوروبترين بنسب تتحدد بدرجات الحرارة، نسبة الكلور إلى البترين، وقت التلامس والحفاظ المستخدم.

تجري الكلورة بالطريقة المستمرة والطور السائل عند (٨٠-١٠٠م) وضغط اعتيادي باستخدام حفاز من كلوريد الحديد أو كلوريد القصدير. تبلغ الحصة نحو (٨٠%) أحادي كلوروبترين و (٢٠%) خليط ن أورثو-ثنائي وبارا ثنائي كلوروبترين.

تجري الكلورة كذلك بالطور البخاري بكلورة تأكسدية (Oxychlorination) مع كلوريد الهيدروجين والأوكسجين بوجود حفاز من أوكسيد النحاسيك المعزز على السليكا عند (٢٢٠-٢٦٠م) وضغط جوي اعتيادي (Rashig-Hooker process). تبلغ نسبة التحول نحو (١٠%) بحصيلة أكثر من (٩٥%).

يعد أحادي كلوربيرين المادة الأولية لعدد من الكيماويات بما فيها الفينول والأنيلين و نتروكلوروبيرين، ومبيدات الآفات والحشرات. ينتج نتروكلوروبيرين عند نترنة الكلوروبيرين، ويستخدم لإنتاج الأصباغ والمبيدات وكيماويات التصوير والمواد الصيدلانية. ويحول الكلوروبيرين إلى مادة (DDT) عند معاملته مع الكلورال (chlora) بوجود حامض الكبريتيك.

(١٠-٣) وسيطات التولوين

(١٠-٣-١) مقدمة

يتمتع التولوين بموقع أقل نسبياً في إنتاج الكيماويات الوسيطة للصناعة البتروكيماوية مقارنة بالبنزين. وفي عقد الستينات تم تحويل نحو نصف التولوين المنتج إلى البنزين بطريقة نزع الألكة بالدرجة. وانخفضت هذه النسبة تدريجياً، إذ يقدر في عام ١٩٧٨ نحو (٣٩%) من التولوين في إنتاج البنزين بالطريقة المذكورة. يبين الجدول (١٠-٦) إنتاج التولوين لعام ١٩٧٨، مع توزيع الاستهلاك الإجمالي حيث يذهب نحو (١٧-١٨%) من مجمل الاستهلاك في الاستخدام كمذيب ومثلها تقريباً على شكل إضافات إلى بنزين المحركات لتعزيز العدد الأوكتاني علاوة على نحو (١٢%) يجري تحويله إلى البنزين والزايلينات بطريقة التبادل المشترك (Disproportionation). أما استخدام التولوين في إنتاج الكيماويات الوسيطة تشكل نحو (١٤%) وهي مواد أولية لصناعات لاحقة، يعد ثنائي أيسوسينات التولوين في مقدمتها والذي يحظى بأهمية متزايدة في المستقبل. ومن الوسيطات البتروكيماوية التي تنتج بكميات محدودة من التولوين هي، الكابرولكتام، الفينول، نتروتولوين، فثاليت، حامض البتريك وغيرها كما في الجدول (١٠-٦).

يقدر استهلاك التولوين كمذيب وإنتاج الوسيطات البتروكيماوية نحو (٦,٥) مليون طن عام ٢٠٠٠. سيبقى الطلب على التولوين ثابت إلى حد ما، خاصة وأن القاعدة الاستهلاكية له محدودة في الصناعات البتروكيماوية. بينما يستمر فصل التولوين لغرض تحويله إلى البنزين والزايلينات في عمليات نزع الألكة والتبادل المزدوج، التي تم تناولها في الفصل الخامس.

جدول (١٠-٦): السوق العالمي للتولوين (١٠٠٠) طن.

١٥٥٧٤	١٩٧٨	الطاقة التصميمية
١٠٧٤٤	١٩٨٧	الطاقة الإنتاجية
١٠٧٤٤	١٩٨٧	الاستهلاك
١٣٢٢٧	٢٠٠٠	تقدير الاستهلاك
	١٩٨٧	توزيع الاستهلاك
%٣٨.٧	٤١٥٥	نزع الألكة بالهيدروجين HAD
%١٧.٣	١٨٥٨	مذيب
%١٨.٠	١٩٣١	إضافة إلى كازولين المحركات
%١٢.٣	١٣٢٧	التبادل المشترك (بترين / زاييلينات)
%١٣.٧	١٤٣٧	وسيطات بتروكيماوية (وهي)
	٥٧٧	ثنائي أيسوسيانات التولوين TDI
	٢٠٣	كابرولكتام
	٢٦٩	فينول
	٢٢	نتروتولوين
	٩	فثاليت
	٣٩٣	مختلفة

(١٠-٣-٢) ثنائي أيسوسيانات التولوين (Toluene Diisocyanate)

يستخدم ثنائي أيسوسيانات التولوين على نطاق واسع في إنتاج راتنجات بولي يوريثان (polyurethane) التي تعد الأساس في صناعة الإسفنج (بلاستيكات الرغوة Foam plastics). تتضمن الخلطات التصنيعية لإنتاج ثنائي أيسوسيانات التولوين من التولوين اعتيادياً العمليات الآتية:

١- نترنة التولوين لإنتاج ثنائي نتروتولوين.

٢- هدرجة ثنائي نتروتولوين إلى ما يقابله من ثنائي الأمين.

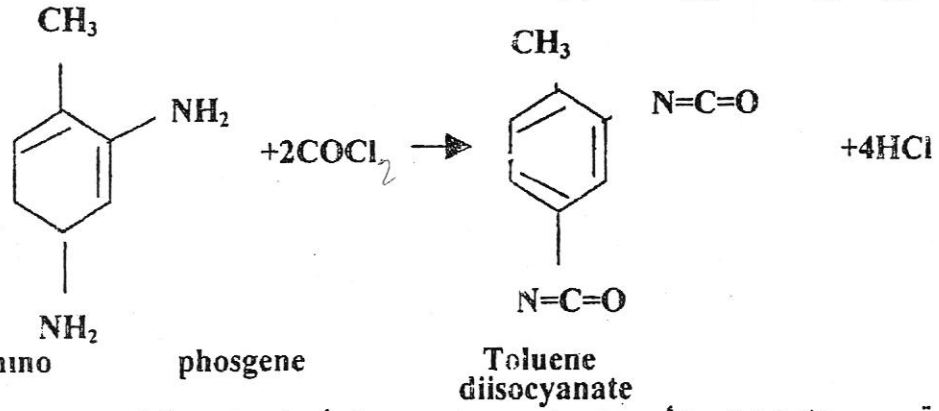
٣- معاملة ثنائي أمين تولوين مع الفوسجين (phosgene) لإنتاج ثنائي أيسوسيانات التولوين.

يجري نترنة التولوين بطريقة مشابهة إلى نترنة البترين (١٠-٢-٦)، إلا أن الظروف التشغيلية المستخدمة أقل شدة، إذ تعطي مجموعة المثيل فاعلية إضافية للحلقة الأروماتية. يستخدم في النترنة خليط من حامض الكبريتيك / النتريك، ويعتبر ثنائي النترو المعوض في ٢، ٤ الناتج الرئيسي.



يجري فصل وتنقية ثنائي نتروتولوين في عدد من وحدات الغسيل والنفصل. تجري هدرجة ثنائي نتروتولوين إلى ثنائي الأمين بالطور السائل في الغالب، بوجود حفازات اعتيادية

للهدرجة على شكل مستحلب. يتم السيطرة على حرارة المفاعل بتدوير الماء في غلاف المفاعل. بعد إزالة الحفاز يعرض الناتج في عمليات الفصل بهدف إزالة المذيب والماء والنواتج الثقيلة للحصول على ثنائي الأمين النقي. تمثل المرحلة الأخيرة في إنتاج الأيسوسيانات، عملية الفسجنة، وهي المعاملة مع الفوجسين تحت ظروف تشغيلية معتدلة.



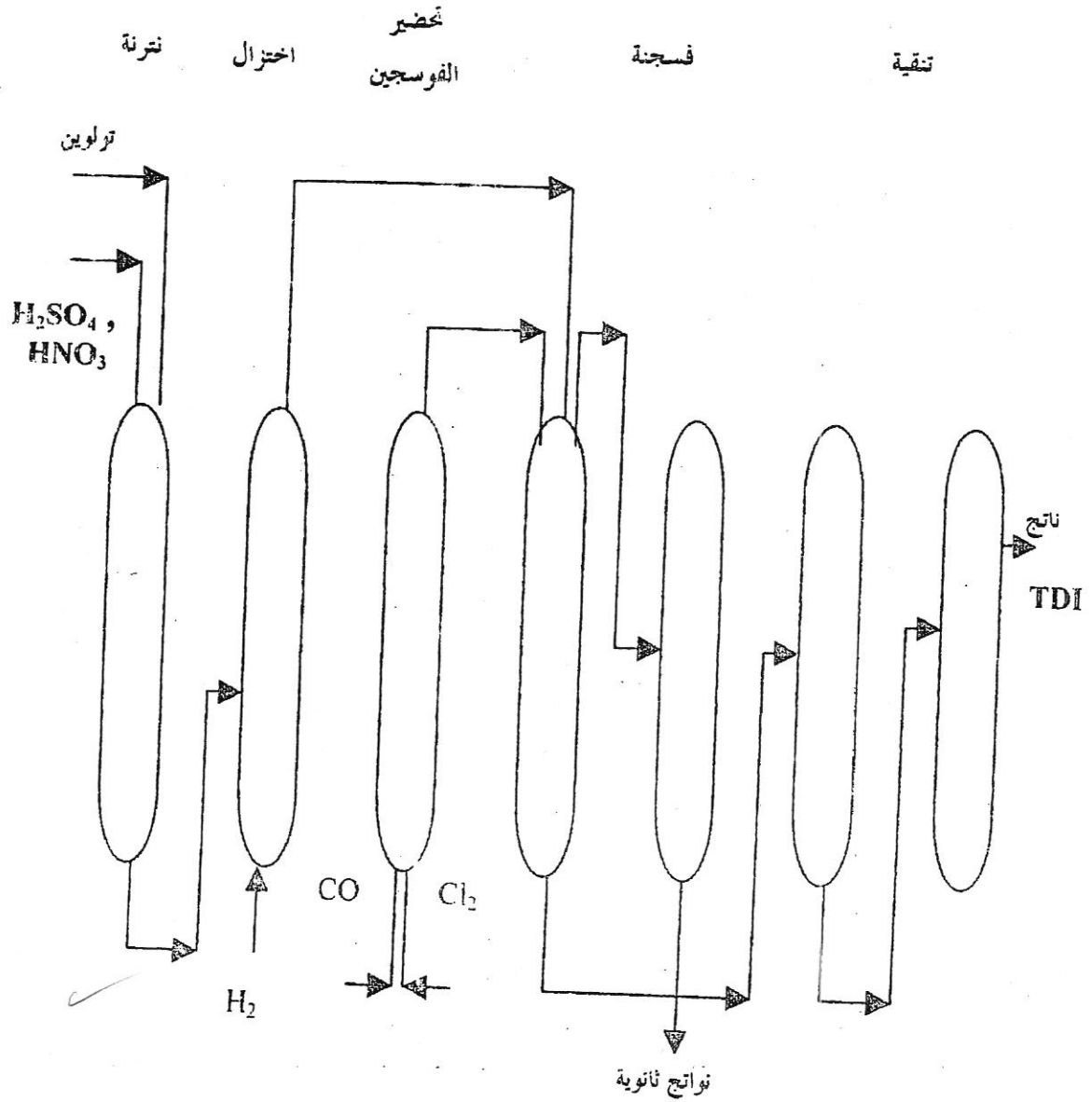
تجري إذابة ثنائي الأمين في مذيب مناسب مثل أورثو-ثنائي كلوروبين، ثم يمرر غاز كلوريد الهيدروجين الجاف في المحلول للحصول على عجينة ملح الهيدروليك بهدف خفض فعالية جذر الأمين الحر، ومنع تكوين مركبات اليوريا. يزود غاز الفوسجين إلى العجينة المتكونة، وتتم الفسجنة تدريجياً، بتحول مجموعة واحدة من الأمين ثم المجموعة الثانية. يزال كلوريد الهيدروجين من ناتج التفاعل عند نفخ غاز خامل مثل النتروجين أو الميثان فيه عند (١١٥-١١٥ م) ثم يفصل الأيسوسيانات بالتقطير بحصيلة إجمالية نحو (٥٨٥%).

ينتج الفوسجين عادة من تفاعل أحادي أو أكسيد الكربون مع الكلور في مفاعل أنبوبي بوجود الفحم المنشط كحفاز.

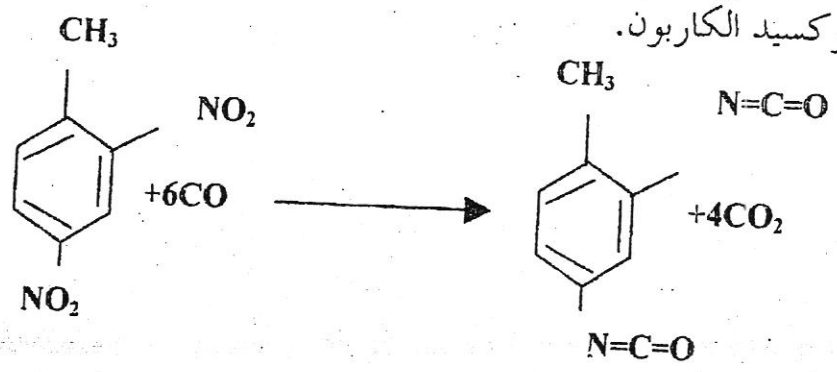


في الشكل (١٠-٦١) مخطط لوحدة إنتاج أيسوسيانات التولوين بطريقة شركة متسيويشي للصناعات الكيماوية. وفي ادناه استهلاك المواد الأولية لإنتاج طن واحد أيسوسيانات بالطريقة المذكورة.

٠,٦٧٦ طن	تولوين
٠,٩٤٤ طن	حامض النتريك (١٠٠%)
٠,٦٧٦ طن	حامض الكبريتيك (١٠٠%)
٣م ١٠٤٠	هيدروجين
٣م ٣٢٥	أحادي أو أكسيد الكربون
٣م ٩٤٤	كلور



شكل (١٠-٢٩): إنتاج ثنائي أيسوسيانات التولوين (TDI) بطريقة متسبوبيشي
 مسلك آخر لإنتاج ثنائي أيسوسيانات التولوين مباشرة بكاربنة ثنائي نترتولوين مع
 احادي أو أكسيد الكربون.



يُجرى التفاعل بالطور السائل عند (٢٠٠-٢٥٠ م) وضغط نحو (٢٠٠) جو بوجود حفاز متجانس من معقد فلز نادر كالبلاديوم، ويتطلب فصل الحفاز وتدويره. تبلغ نسبة التحول نحو (٦٣%) وحصيلة إجمالية نحو (٧٨%). هناك مسلك ياباني بهذه الطريقة يستخدم حفاز على شكل راتنجات الفلز. تتميز هذه الطريقة في تجنب استخدام الكلور ذي الكلف العالية ومشاكل التلوث.

(١٠-٢٣-٣) كيماويات مختلفة

حامض البنزويك (Benzoic acid)

توجد طرائق متعددة لإنتاج حامض البنزويك عن طريق أكسدة التولوين، منها الأكسدة بالطور السائل بوجود الحفاز من ملح الكوبلت عند (١٦٥ م)، وضغط (١٠) جو. وهناك طرائق تستخدم بروميد الكوبلت كعامل حفاز عند (١٤٠-٤٠٠ م) وضغط نحو (٢٧) جو (راجع إنتاج الفينول، الفقرة ١٠-٢-٣ وإنتاج الكابرولكتام في الفقرة ١٠-٢-٥).

يعد حامض البنزويك مركباً وسيطاً لإنتاج الفينول من التولوين بطريقة (Dow process) وإنتاج الكابرولكتام بطريقة (SINA VISCOSA). كما يعد مادة وسيطة لإنتاج حامض الترافثاليك، وتستخدم بزرات الصوديوم في حفظ الغذاء.

منتجات الكلورة:

تجري كلورة مجموعة المثيل في التولوين لإعطاء خليط من الكلوريدات وهي:-

Benzyl chloride	$C_6H_5CH_2Cl$	بنزيل كلوريد
Benzal chloride	$C_6H_5CHCl_2$	بنزال كلوريد
Benzotrighloride	$C_6H_5CCl_3$	بنزو ثلاثي كلوريد

يتأثر تكوين هذه المركبات بنسبة الكلور إلى التولوين المستخدمة بصورة رئيسية. يتكون بنزيل كلوريد عند إمرار الكلور الخفيف في التولوين عند درجة غليانه (١١٠ م) لحين يسوغ الوزن النوعي للخليط نحو (١،٢٨٣)، إذ يحصل على أقصى تركيز له، يتحفظ التفاعل بتأثير الضوء.

تعد الطاقات الإنتاجية لمنتجات كلورة التولوين واطئة نسبياً إلا أنه تكتسب أهمية في بعض الاستخدامات الخاصة. عند تميؤ بنزيل كلوريد يتكون بنزيل الكحول (Benzyl alcohol) الذي يستخدم بدوره في إنتاج بوتيل بنزيل فثاليت. هذا ويعد ملدنا لبوليمير كلوريد الفينيل. كما وتستخدم بعض أسترات بنزيل الكحول كمضاف للعطور. وتعد خلال البنزيل مادة معطرة رخيصة نسبياً تضاف إلى الصابون. وهناك أهمية لثلاثي كلوريد البنزيل في إنتاج بعض اليكماويات الوسيطة اللازمة للعقاقير الطبية.

يتم تميؤ بزال كلوريد إلى بترالديهييد (Benzaldehyde)، و تميؤ بترو-ثلاثي كلوريد إلى حامض البترويك.

بتر ألديهيد (Benzaldehyde)

ينتج بتر ألديهيد عند أكسدة التولوين انتقائياً وتتكون مركبات أو كسجينية أخرى مثل حامض البترويك والبتريل الكحول كنواتج عرضية. يتم اختيار الظروف الملائمة عند الأكسدة بالهواء واستخدام زمن تلامس قصير بوجود حفاز انتقائي. وفي أدناه الظروف التشغيلية المستخدمة في الأكسدة.

درجة حرارة (٥٠٠ م)، ضغط اعتيادي وحفاز يتكون من نحو (٩٣٪) أو أكسيد اليورانسيوم، و (٧٪) أو أكسيد المنغنيز، تتراوح نسبة التحول بين (١٠-٢٠٪ م) والحصيلة بين (٣٠-٥٠٪).

هناك مسلك آخر يستخدم الميثانول كوسط للأكسدة عند (١٠٠-١٤٠ م) مع خليط من بروميد الحديدوز وبروميد الكوبلت كحفاز. يعمل الميثانول على تأخير الأكسدة إلى حامض البترويك. هذا وينتج البتر ألديهيد عند تميؤ بزال كلوريد كما هو معروف. يستخدم البتر ألديهيد كمذيب للزيوت والرتنجات وللعديد من أسترات وأثيرات السليلوز كما ويستخدم في إنتاج المواد العطرية، ذات النفحة (Flavor) والعطور وكذلك صناعة بعض الأصباغ.

(١٥-٤) وسيطات الزيلاينات

(١٥-٤-١) مقدمة

تنتج الزيلاينات بصورة مشتركة في الغالب، وتمثل أيسوميرات الأورثو والبارا-والميثا-زيلاين، كما وينتج معها الأثيل بترين، وتمثل هذه عطريات ك٨، كما ورد ذلك في الفصل الخامس. لقد حظيت الزيلاينات بأهمية متزايدة خلال السنوات الأخيرة كمواد أولية أساسية لوسيطات بتروكيماوية ذات أهمية بالغة. وفي الوقت الذي يكتسب فيه كل من أورثوزايلين وبارازيدين أهمية بالغة، ويزداد الطلب عليهما باستمرار، تعد القاعدة الاستهلاكية للميتازيدين محدودة. إن ذلك يتطلب إجراء عمليات الأزمنة لتحويل النظائر الأقل أهمية إلى تلك ذات الطلب العالي، وحسب الحاجة. تعد عمليات فصل وتنقية الزيلاينات المنفردة من الخطوات المؤثرة على العملية الاقتصادية، خاصة ويتطلب في الغالب فصلها بنقاوة عالية للاستخدام في إنتاج البتروكيماويات الوسيطة. بلغ إنتاج خليط الزيلاينات عام ٢٠٠٠ نحو (٢٥,١) مليون طن، ويتوقع نموها بنسبة (٥٥,٥٪) سنوياً، ويقدر استهلاك البارازيدين نحو ١٧ مليون طن، ويستمر نمو الطلب عليه بوتيرة (٥٨,٤٪) سنوياً. يستخدم نحو (٩٩٪) من البارازيدين لإنتاج حامض

الترافثاليك وثنائي مثيل ترافثاليك، المواد الوسيطة لإنتاج ألياف وراتنجات البولي أستر. يستخدم المتبقي من البارازايلين في إنتاج الأصباغ والمبيدات وكمذيب. يشير الجدول (١٠-٧) إلى الاستخدامات الرئيسية للزاييلينات المنفردة.

يعد فثاليك أنهيدريد المنتج الوسيط الرئيسي للأورثوزايلين، إلى جانب كميات محدودة لإنتاج فثالونتريل. يستخدم فثاليك أنهيدريد في إنتاج راتنجات الألكيد والميثا أكريليت والمالدين المعروف ثنائي أوكثيل فثاليك لبوليمر بولي كلوريد الفينيل (PVC). وينتج من الميثازايلين حامض الأيسو فثاليك المستخدم بدوره لإنتاج راتنجات البولي أستر والألكيد. هذا يستخدم خليط الزاييلينات كمذيب في مجالات صناعية مختلفة، كما ويجري إضافته إلى كازولين المحركات لرفع العدد الأوكتاني في حالات معينة وحسب العرض والطلب.

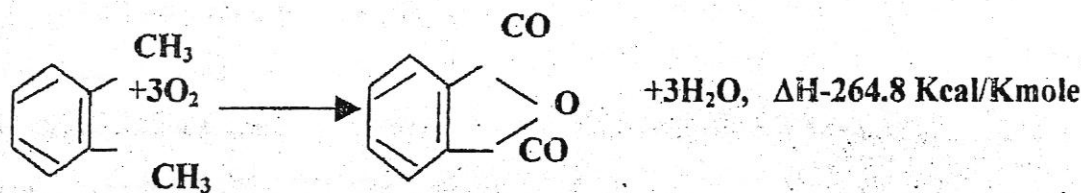
جدول (١٠-٧): الاستخدامات الرئيسية لأنواع الزاييلينات

الزاييلين	المنتجات الوسيطة	المنتجات النهائية
أورثوزايلين	فثاليك أنهيدريد	راتنجات الألكيد وميثاكريليت، مللدن ثنائي أوكثيل فثاليك
بارازايلين	حامض أترافثاليك وثنائي مثيل ترافثاليك	الياف وراتنجات البولي أستر
ميثازايلين	حامض ايسوفثاليك	راتنجات البولي استر والألكيد

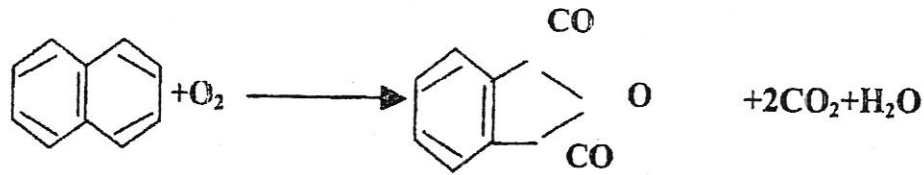
(١٠-٤-٢) فثاليك أنهيدريد (Phthalic anhydride)

يعد فثاليك أنهيدريد الاستخدام الأساس للأورثوزايلين، حيث تجري الأكسدة المحفزة بالطور الغازي، ويعد النفثالين مادة أولية بديلة للأورثوزايلين في إنتاجه. إلا أن الأورثوزايلين يمثل المادة الأولية الأكثر استخداماً في الوقت الحاضر، بسبب توفر مصادره وتحسين طرق إنتاجه بنقاوة عالية، علاوة على محدودية توفر قطران الفحم، مصدر النفثالين الرئيسي. مما أدى إلى انخفاض الاعتماد على النفثالين في إنتاج فثاليك أنهيدريد على حساب أورثوزايلين، كما في الجدول (١٠-٦) الذي يعطي مؤشراً لذلك. تقع عملياً حصيلة فثاليك أنهيدريد (على أساس الوزن) أعلى قليلاً عند أكسدة الأورثوزايلين مقارنة بالنفثالين.

تجري الأكسدة، عادة بالطور الغازي بوجود حفاز مثبت (fixed bed)



بينما تجري أكسدة النفثالين بطريقة الطبقة المثبتة أو الطريقة المسيلة (fluidized bed).



وبالإمكان أكسدة الأثوزايلين بالطور المسيل، لكن لا يعرف تطبيق صناعي لذلك في الوقت الحاضر.

جدول (١٠-٨): استخدام الأوثوزايلين / النفثالين لإنتاج فثاليك أنهيدريد في الولايات المتحدة الأمريكية (%).

١٩٨٤	١٩٧٥	١٩٦٦	
٨	٢٣	٤٠	النفثالين على أساس الفحم
٧	٦	٤٠	النفثالين على أساس النفط
٨٥	٧١	٢٠	أورثوزايلين

لقد جرى باستمرار تحسين وتطوير عملية الأكسدة بهدف تحقيق حصيله أعلى وتقليل الكلف الاستثمارية والتشغيلية.

تتغير ظروف التفاعل، حسب المعدات المستخدمة وتركيب الحفاز، وتمثل الظروف الاعتيادية (٣٧٥-٤٣٥ م°)، وضغط نحو (٢) جو، الحصيله (٧٢%) . علاوة على فثاليك أنهيدريد، تنتج كميات متفاوتة من نواتج الأكسدة، أهمها ماليك أنهيدريد (Maleic anhydride)، ستراتكونك أنهيدريد (Citraconic anhydride) وحامض البتريك (Benzoic acid). علاوة على أحادي وثنائي أو أكسيد الكاربون. هناك إمكانية فصل ماليك أنهيدريد على النطاق التجاري والاستفادة منه كمادة وسيطة. معملياً توجد مرحلتان منفصلتان هما الأكسدة وفصل / تنقية الناتج. هناك العديد من الطرائق الصناعية، تختلف في استخدام المعدات اللازمة لإزالة حرارة التفاعل العالية وفصل وتنقية الناتج. معظم الطرائق الصناعية تعمل على استرجاع الحرارة والاستفادة منها لتغطية خدمات المعمل أو التصدير.

تجري الأكسدة عادة في مفاعلات أنبوية تحوي الحفاز الفاعل. يسخن أولاً في مبادلات حرارية مستقلة كل من الهواء بعد ترشيحه وتجفيفه والأورثوزايلين ويجري تبخير الأخير عند تيار الهواء الساخن، ويزود الخليط إلى المفاعلات الأنبوية. يتم إزالة حرارة التفاعل العالية عند تدوير وسط انتقال الحرارة مناسب مثل (منصهر الملح) حول الأنابيب.

يستفاد من حرارة التفاعل في توليد بخار الماء تحت ضغط عالي. يبرد الناتج مبدئياً في مبادلات حرارية مقابل توليد بخار الماء كما في مراحل الحرارة المهدورة (Waste heat biler).

يتم التبريد النهائي وفصل ناتج فتاليك أنهيدريد الخام في مكثفات خاصة، تعرف بمكثفات التحويل (Switch condensers) تعمل تلقائياً بالتناوب في مرحلتين تسخين وتبريد. أي عند تدوير زيت بارد في المكثفات، يترسب حامض الفتاليك (أو الأنهيدريد) داخلها وتنساب الغازات الفائضة إلى الخارج. يلي ذلك تدوير زيت ساخن يعمل على صهر الناتج وانسيابه إلى الخزانات الساخنة.

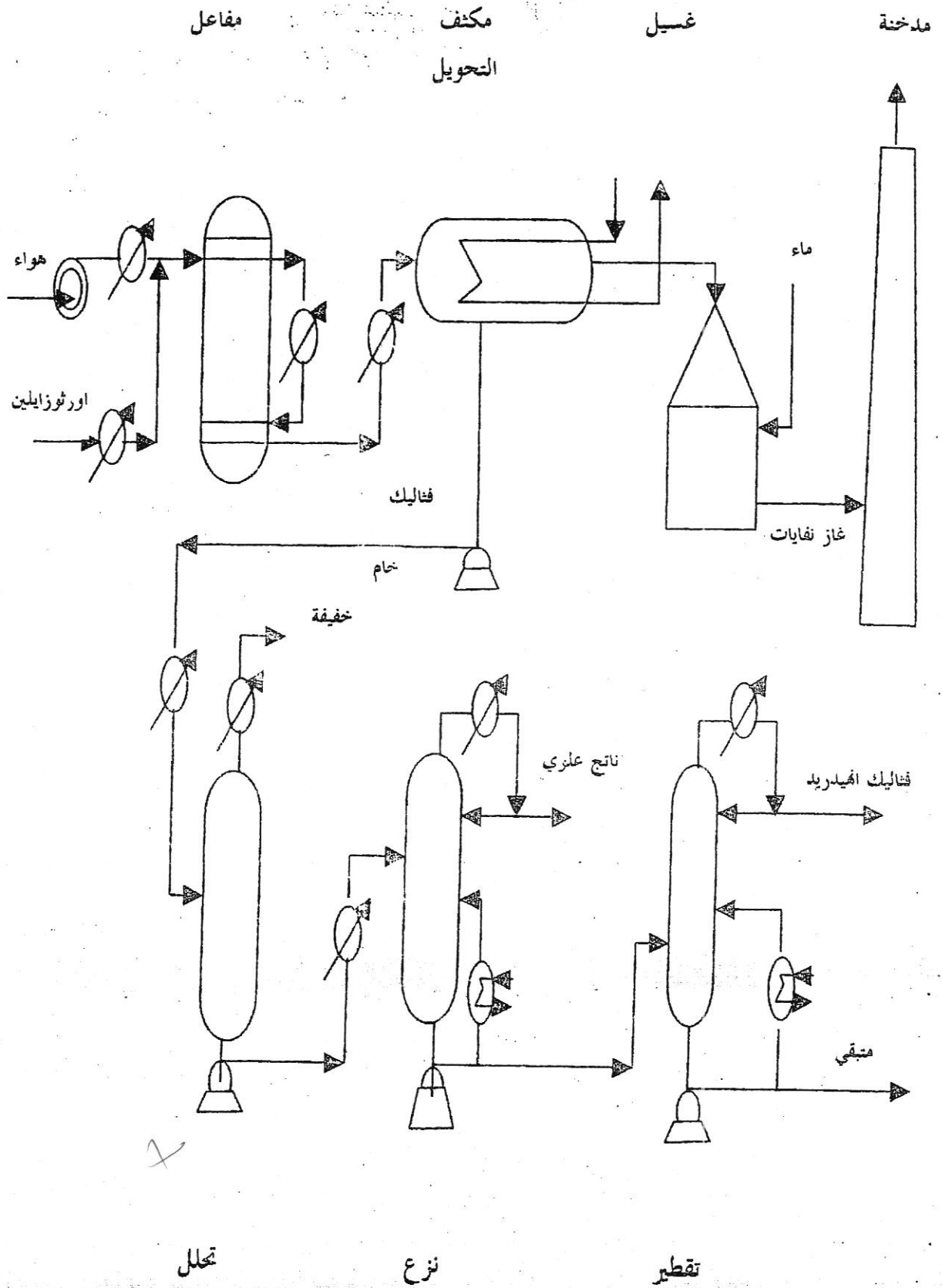
تجري تنقية الغازات المطروحة في برج الغسيل بالماء قبل تركها إلى الجو. يستفاد من بقايا الحوامض (خاصة الفتاليك والماليك) عند استرجاعها من ماء الغسيل.

يجري تحويل حامض الفتاليك في الناتج إلى الأنهيدريد عند فصل الماء بالمعاملة الحرارية. تتم عملية التنقية من خلال التقطير تحت التفريغ لفصل المنتجات الخفيفة مثل ماليك أنهيدريد وحامض البرويك والمتبقيات الثقيلة. تبلغ نقاوة الفتاليك أنهيدريد أكثر من (٩٩,٨%) ودرجة انصهاره نحو (١٣١ م)، أما الحصيلة الوزنية النهائية، حسب المادة الخام كما يأتي:-

(١٠٥-١١٤) كغم فتاليك أنهيدريد لكل (١٠٠) كغم زايلين.

(٩٣-٩٨) كغم فتاليك أنهيدريد لكل (١٠٠) كغم نفتالين.

في الشكل (١٠-٢٢) مخطط لطريقة باسف (BASF) الألمانية لإنتاج فتاليك أنهيدريد باستخدام مفاعلات أنبوبية تحوي نحو عشرة آلاف أنبوب. وهناك طريقة (VON HEYDEN) التي تستخدم على نطاق واسع أيضاً.



شكل (١٠-٢٢): طريقة باسف لانتاج الفثاليك الهيدريد.

لقد بلغ حجم الإنتاج العالمي لمادة فثاليك أنهيدريد نحو (١,٦٩٣) مليون طن في عام ١٩٨٥. وبلغ إنتاج هذه المادة في الولايات المتحدة الأمريكية في بداية الثمانينات نحو نصف مليون طن سنوياً يستخدم على الشكل الآتي:

ملدنات (Plasticizers)	%٤٨
راتنجات الألكيد (Alkyd resins)	%٢٦
راتنجات بولي أستر (Polyester resins)	%١٤
استخدامات متنوعة	%١٢

يعد إنتاج فثاليك أنهيدريد في أوروبا الغربية أعلى مما في الولايات المتحدة الأمريكية، بسبب ارتفاع الطاقات الإنتاجية لبوليمر كلوريد الفينيل، حيث يستخدم أكثر من (٥٥%) من ذلك في صناعة الملدنات.

إلى جانب استخدام فثاليك أنهيدريد في صناعة الملدنات وراتنجات ألكيد يستخدم بطاقات محدودة في صناعة الأصباغ ومعوق للحرائق ومعامل تقاطع (Cross-linking) لراتنجات بولي أستر وبولي أستر بولي يول (Polyester polyols) وزيتون تجفيف وغيرها. كما ويستخدم في اليابان لإنتاج حامض الترافاليك.

الملدنات على أساس فثاليك أنهيدريد، أبرزها ثنائي أيسو-أوكتيل فثاليت (DOP' Di-isooctyl phthalate)، ينتج عن أسترة الأهدريد مع فائض من ٢-أثيل هكسانول. تتم الأسترة بمرحلتين، ينتج في المرحلة الأولى الأستر الأحادي بتفاعل سريع نسبياً وفي المرحلة الثانية يتكون الأستر الثنائي بتفاعل أبطأ، حيث يتطلب درجة حرارة أعلى. تجري الأسترة عادة بالطور السائل بمفاعلات التحريك عند (١٦٥-٢١٥ م) بوجود حفاز حامضي.

تجدر الإشارة هنا إلى إنتاج فثالونتريل (Phthaonitrile) عند الأكسدة الأمونياكية (Ammonoxidation) للأوروثوزايلين. تتم الأكسدة عادة بغياب الأوكسجين الجزئي ويستعاض عنه بالأوكسجين في أكاسيد الفلزات في منظومة حفازات ذات الطبقة المسيلة. يجري إعادة أكسدة الحفاز بالهواء ومن ثم تدويره. يستخدم فثالونتريل في إنتاج أصباغ فثالوسيانين النحاسية (Copper phthalocyanine)، كما يستخدم فثاليك أنهيدريد واليوربا لإنتاج هذا النوع من الأصباغ.

(١٠-٤-٣) حامض ترفثاليك (Terphthalic)

تجري أكسدة البارازيلين لإنتاج حامض الترفثاليك (TPA) أو ثنائي مثيل ترفثالات (DMT Dimethyl terphthalate). يستخدم كل من الحامض أو الأستر على نطاق واسع في إنتاج الياف وراتنجات البولي استر المعروفة. لقد كان الشائع استخدام ثنائي مثيل ترفثاليت لغاية منتصف الستينات، حيث بعد ذلك نهي استخدام حامض الترفثاليك بصورة متزايدة ومستمرة (الفصل ١٧). ان الصعوبات التي تواجه استخدام الحامض تتمثل في إمكانية الحصول على نقاوة عالية صالحة لإنتاج البوليمر. حيث من المعروف سهولة تنقية الأستر (مثيلات) نسبياً، خاصة ولوجود مذيبات مناسبة له. ويقدر اليوم نحو نصف الطاقات الإنتاجية للبولي أستر تعتمد على مسلك الحامض والنصف الآخر تستخدم الأستر.

توجد اليوم عدة طرائق مطورة لأكسدة البارازيلين، تستخدم أقدمها حامض النتريك بتركيز (٣٠-٤٠%) كوسط للأكسدة. لا تشكل اليوم هذه الطريقة أي قيمة تذكر، بسبب الحاجة الكبيرة إلى حامض النتريك وتكوين منتجات عرضية غير مرغوب فيها. تستخدم اليوم على نطاق واسع الأكسدة المحفزة لإنتاج الحامض أو الأستر، وتتكون عادة من مرحلتين الأكسدة والتنقية.

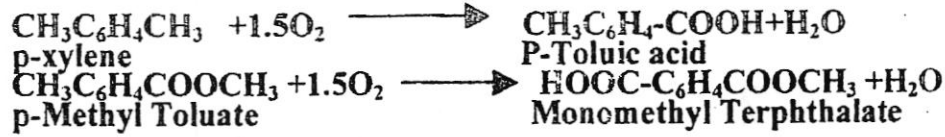
تجري الأكسدة اعتيادياً بالطور السائل بوجود حفاز على أساس الكوبلت والمنغنيز المعزز، ويستخدم كل من الأوكسجين أو الهواء وفي الغالب مذيب مناسب مثل حامض الخليك. وفي بعض الطرائق تجري الأكسدة جزئياً وعلى مراحل، ويتكون أولاً حامض الباراتولويك (p-Toluic acid) أو ألديهيد الباراتولويك (P-Tolualdehyde) إذ تتم هذه المرحلة بيسر. وبسبب وجود جذر الهيدروكسيل، تتأكسد مجموعة المثيل الثانية أبطأ. وبالإمكان أسترة حامض التولويك، الناتج الوسيط مع الميثانول للحد من فاعلية مجموعة الكاربونيل، مما يتيح إلى أكسدة مجموعة المثيل الثانية بسهولة.

تجري تنقية الناتج بالتقطير المخلخل والتبلور، للحصول على نقاوة صالحة للبلورة (Fibre grade)، وتعد عادة تنقية الناتج على شكل الأستر (DMT) بعمليات أسهل من تنقية الحامض نفسه لصعوبة تبلور الأخير.

لقد طرأت خلال السنوات الأخيرة تحويرات وتحسينات كثيرة على عمليات أكسدة البارازيلين إلى حامض الترفثاليك أو الأستر، وفي أدناه استعراض بعض المسالك المستخدمة.

١- طريقة وتن (Witten)

تم تطبيقها على النطاق التجاري لأول مرة من قبل شركة ديناميت نوبل الألمانية (Dynamit Nobel AG)، حيث تجري كل من الأكسدة والأسترة على مرحلتين. يتم أولاً أكسدة البارازيلين إلى بارا-مثيل حامض التولويك الذي يتفاعل مع الميثانول لتكوين أحادي مثيل نرفثاليت ثنائي المثيل (DMT).

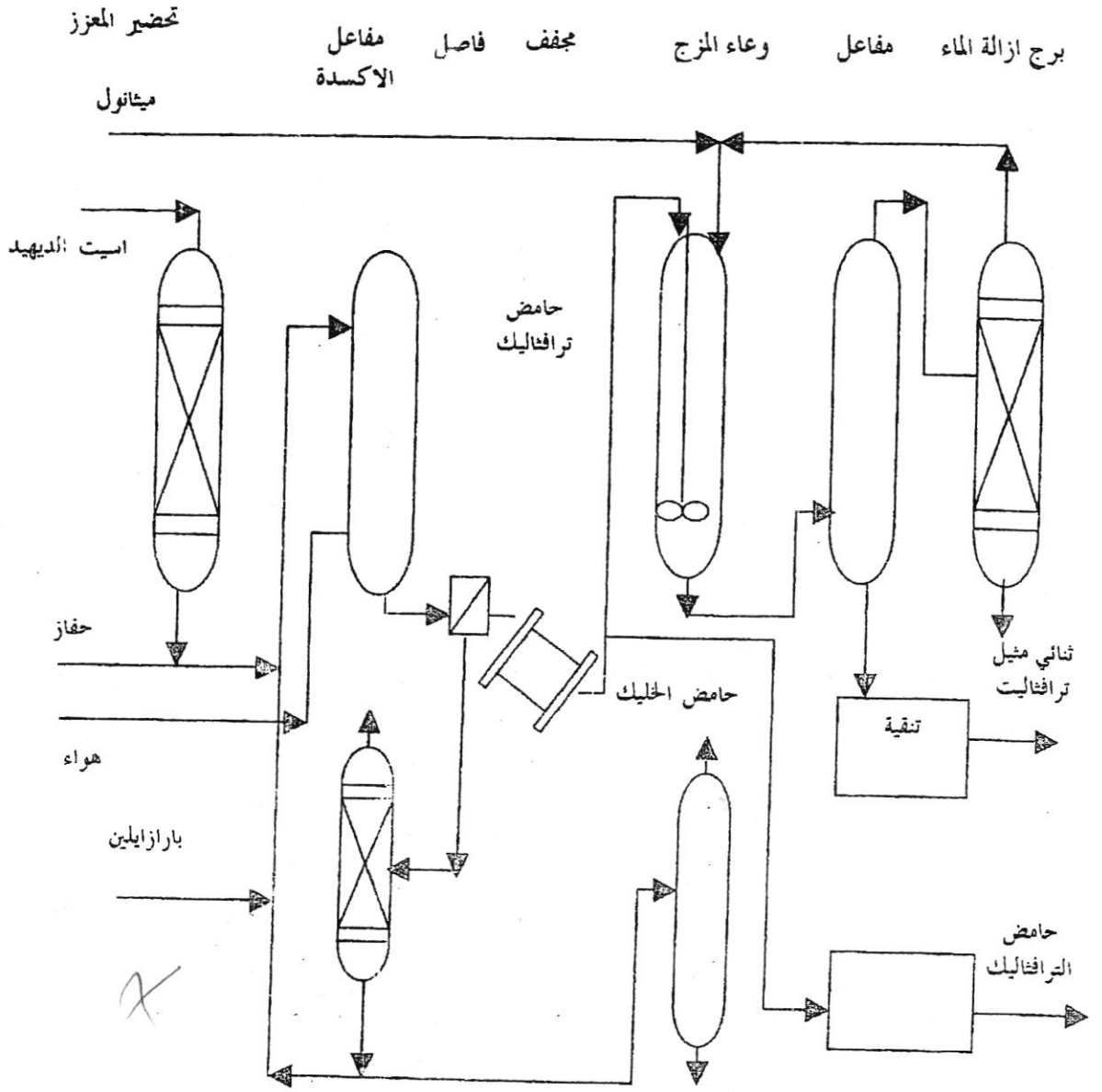


تجري الأكسدة بصورة مستمرة عند (١٤٠-١٧٠ م) و (٤-٨) بار ضغط لإنتاج بارا-حامض التولويك وأحادي مثيل نرفثاليت. كما وتجري أسترة المنتجات في مرحلة الأكسدة مع الميثانول لإنتاج أحادي وثنائي ترافثاليت عند (٢٥٠-٢٨٠ م) و (٢٠-٢٥) بار ضغط. يجري فصل ثنائي مثيل ترافثاليت (DMT) وتنقيته بالتقطير المخليخل والتبلور. ويهدف إنتاج حامض الترافثاليك، يجري تميؤ الأستر الحام مع الماء عند (٢٥٠-٢٨٠ م) تلي ذلك عمليات فصل الحامض وتنقيته كالمعتاد.

٢- طريقة كوداك (Eastman Kodak Co.)

تجري أكسدة البارازيلين لإنتاج ثنائي مثيل ترافثاليت (DMT) باستخدام حامض الخليك كمذيب والأسيتالديهيد كمعزز لحفاز الكوبلت عند ظروف معتدلة. يتحول الأسيتالديهيد عند الأكسدة إلى حامض الخليك. يفصل حامض الترافثاليك الخام بالترشيح ثم يجفف لغرض الأسترة مع الميثانول لإنتاج ثنائي مثيل ترافثاليت. يفصل حامض الخليك وينقى ويدور قسم منه. تشمل المزايا الاقتصادية للطريقة في حالة توفر وتسويق حامض الخليك، الناتج العرضي. تتراوح كمية حامض الخليك المتكون (٥٥، ١-١) كغم لكل كغم حامض الترافثاليك الناتج.

تعمل طريقة شركة توراي (Toray Industries Inc) لإنتاج حامض الترافثاليك وثنائي مثيل ترافثاليت، كما في الشكل (١٠-٢٣). وإنتاج كغم واحد من ثنائي مثيل ترافثاليت يتطلب نحو (٥٧، ٠) كغم بارازيلين، (٢١، ٠) كغم أسيتالديهيد و(٣٦، ٠) كغم ميثانول، وينتج نحو (٢١، ٠) كغم حامض الخليك كناتج عرضي.



شكل (١٠-٢٣): طريقة (Toray) لانتاج ثنائي مثيل ترافثاليك وحامض الترافثاليك.

٣- طريقة أموكو (Amoco)

تعمل هذه الطريقة منذ عام ١٩٦٥ على انتاج حمض الترافثاليك (TPA) بنقاوة إنتاج البوليمرات. تجري أكسدة البارازايلين بواسطة الهواء بوجود حمض الخليك كمذيب وحماس من خلاص الكوبلت والمنغنيز علاوة على مركبات البروميد كمعزز عند نحو (٢٠٠م) وضغط نحو (٢٠) جو. يجري فصل الحامض الخام بالترسيب بعد تبريد ناتج التفاعل. ويفصل حمض الخليك من السائل الأم بالتقطير ويدور إلى مفاعل الأكسدة. تجري إذابة حمض الترافثاليك في الماء، ليعرض إلى عملية هدرجة بوجود حفاز من