

petro. ch. I

البترو

كوتون
امكان

البترو



صناعات كيميائية

المنتجات البتروكيميائية



كلية الهندسة
بترو كيميائي

المرحلة الثالثة



الفصل الثاني : الصناعات البتروكيميائية

تحتل الصناعات البتروكيميائية في عالمنا اليوم مكانا مرموقا نظرا للاستخدامات المتعددة لها. حيث أصبحت توفر العديد من المنتجات الضرورية كبديل رخيص للعديد من المنتجات الطبيعية ممكنا ولكن بصعوبة مثل صناعة الألياف الصناعية والمطاط والأسمدة والأدوية، بالإضافة إلى صناعة المنظفات والمبيدات الحشرية وغيرها. وهي جميعا بدورها تسهم بشكل واضح في رفاهية الإنسان. ويمكن تعريف البتروكيميائيات بأنها المركبات الكيميائية التي يتم الحصول عليها من النفط أو الغاز الطبيعي أو مشتقاته من المواد الهيدروكربونية المؤلفة للنفط والغاز الطبيعي والتي تستخدم في الصناعات الكيميائية. ويكمن نجاح الصناعات البتروكيميائية في اعتمادها على وفرة الغاز الطبيعي والنفط - المادة الخام - بنقاوة عالية وأسعار منخفضة.

مصادر الصناعات البتروكيميائية

يمكن تقسيم مصادر البتروكيميائيات حسب نوع الهيدروكربونات المستعملة إلى ثلاثة مصادر رئيسية هي:

أولاً: الغاز الطبيعي

تعد الهيدروكربونات الناتجة من فرز وفصل مكونات الغاز الطبيعي المرافق للزيت الخام أو الغاز الطبيعي الحر الموجود في مكان خاصة بعيدا عن الزيت مصدر رئيس للصناعات البتروكيميائية، حيث يوفر هذا المصدر غاز الميثان اللازم للعديد من الصناعات البتروكيميائية، ويعد غاز الميثان المكون الأساسي للغاز الطبيعي، حيث تبلغ نسبته فيه حوالي ٩٠٪. ومن أهم الصناعات التي يستخدم فيها الغاز الطبيعي النقي هي صناعة الأمونيا (التشادر) والأسمدة النيتروجينية. ويمكن الاستفادة من الغازات الأخرى المرافقة مثل غاز الإيثان في صناعة البلاستيك (بولي إيثيلين). كذلك يستفاد من كل من البروبان والبيوتان والبنتان والكبريت في كثير من الصناعات البتروكيميائية.

ثانياً: النفط الخام

يعد هذا المصدر العمود الفقري للعديد من الصناعات البتروكيميائية. حيث يمكن الحصول على العديد من المنتجات البتروكيميائية من عمليات تقطير النفط الخام والتي تتم بعدة طرق منها التقطير عند الضغط الجوي أو التقطير تحت ضغط منخفض أو عند ضغط مرتفع، أو بالاستخلاص بواسطة المذيبات أو عمليات الفصل الغشائي أو عمليات التبلور. وتتضح أهمية هذا المصدر في عملية تحويل النفط

الخام عديم الفائدة إلى منتجات هيدروكربونية جديدة تحتوي على العديد من المركبات، وتختلف درجة غليانها باختلاف تكوينها. هذا بالإضافة إلى بعض الغازات التي يتم فصلها والاستفادة منها في أماكن أخرى. ومن نواتج التقطير هذه الجازولين (مقطر عند $40-180^{\circ}\text{C}$) والكيروسين (مقطر عند $180-230^{\circ}\text{C}$) والديزل الثقيل (مقطر عند $305-405^{\circ}\text{C}$). وبعد الكيروسين من أهم هذه النواتج في الصناعات البتروكيميائية.

بنزين
بارزولين ٤٠ - ٢٨٥
كيروسين ١٨٥ - ٢٣٥
الديزل الثقيل ٣٠٥ - ٤٠٥

ثالثاً: المنتجات النفطية المحولة

يمثل هذا المصدر المركبات الكيميائية الناتجة عن التحولات الكيميائية لبعض نواتج تقطير النفط الخام لعدم توفر مثل هذه المركبات أو لقلتها وجودها في نواتج التقطير الأساس. كما أن هذه المركبات الجديدة أساس للعديد من الصناعات البتروكيميائية. فعلى سبيل المثال يتم الحصول على المركبات غير المشبعة (الأوليفينات) والعطريات بعمليات التكسير بأنواعها والبلمرة وغيرها من العمليات الكيميائية الأخرى. كما أن الهدف الأساسي للعديد من العمليات الكيميائية السالفة الذكر للحصول على منتجات نقطية ذات جودة عالية.

المنتجات البتروكيميائية

تتقسم المنتجات البتروكيميائية إلى مجموعتين رئيسيتين تبعاً لطبيعة المادة الأولية الداخلة في عملية التصنيع:

١. المنتجات العضوية
٢. المنتجات غير العضوية

وهي لا تحتوي على عنصر الكربون مثل غاز النشادر وحامض الكبريتيك والكبريت الصلب. تنتج المنتجات غير العضوية ثانوياً بالقرب من مصانع تكرير النفط الخام لتوفر المواد الأولية لها. كما أن لها أهمية كبيرة في العديد من الصناعات البتروكيميائية. فعلى سبيل المثال يستفاد من الأمونيا في الحصول على الأسمدة النيتروجينية.

تتخلل عمليات إنتاج المواد اللازمة لإنتاج البتروكيميائيات عمليات كيميائية مختلفة. فعلى سبيل المثال تتحول الهيدروكربونات النفطية إلى مواد أولية قد تكون ذات فائدة ومنتج نهائي أو يمكن اعتبارها ماد أولية يمكن أن تستعمل في العديد من الصناعات أو اعتبارها مصدر أساسي لإنتاج المواد الوسيطة أو النهائية اللازمة للصناعات البتروكيميائية.

تعد المنتجات الهيدروكربونية العمود الفقري للعديد من الصناعات البتروكيميائية والتي أصبحت متعددة نظرا لاختلاف تراكيبها وأوزانها وتشابكها واحتوائها على عناصر أخرى مثل الأكسجين والكبريت والنتروجين. ونظرا لإمكانية تحول المواد الهيدروكربونية بطرق كيميائية سهلة. مثل: عمليات التكسير بأنواعها والألكلة والبلمرة والتكثيف وإعادة التشكيل والنزع العنصري أصبح بالإمكان الحصول على آلاف المركبات الهيدروكربونية التي يمكن أن تكون مواد أولية أو وسطية أو نهائية في الصناعات البتروكيميائية.

المركبات الأليفاتية الأساسية في الصناعات البتروكيميائية

تعرف المركبات الأليفاتية بأنها مواد هيدروكربونية ثنائية العنصر (الكربون والهيدروجين) ذات سلاسل مفتوحة. وهي إما ذات روابط أحادية مثل الميثان (CH_4) والإيثان (C_2H_6) والبروبان (C_3H_8) والبيوتان (C_4H_{10})، أو ثنائية الرابطة مثل الإيثيلين ($CH_2 = CH_2$) والبيوتاديين ($CH_2 = CH - CH = CH_2$).

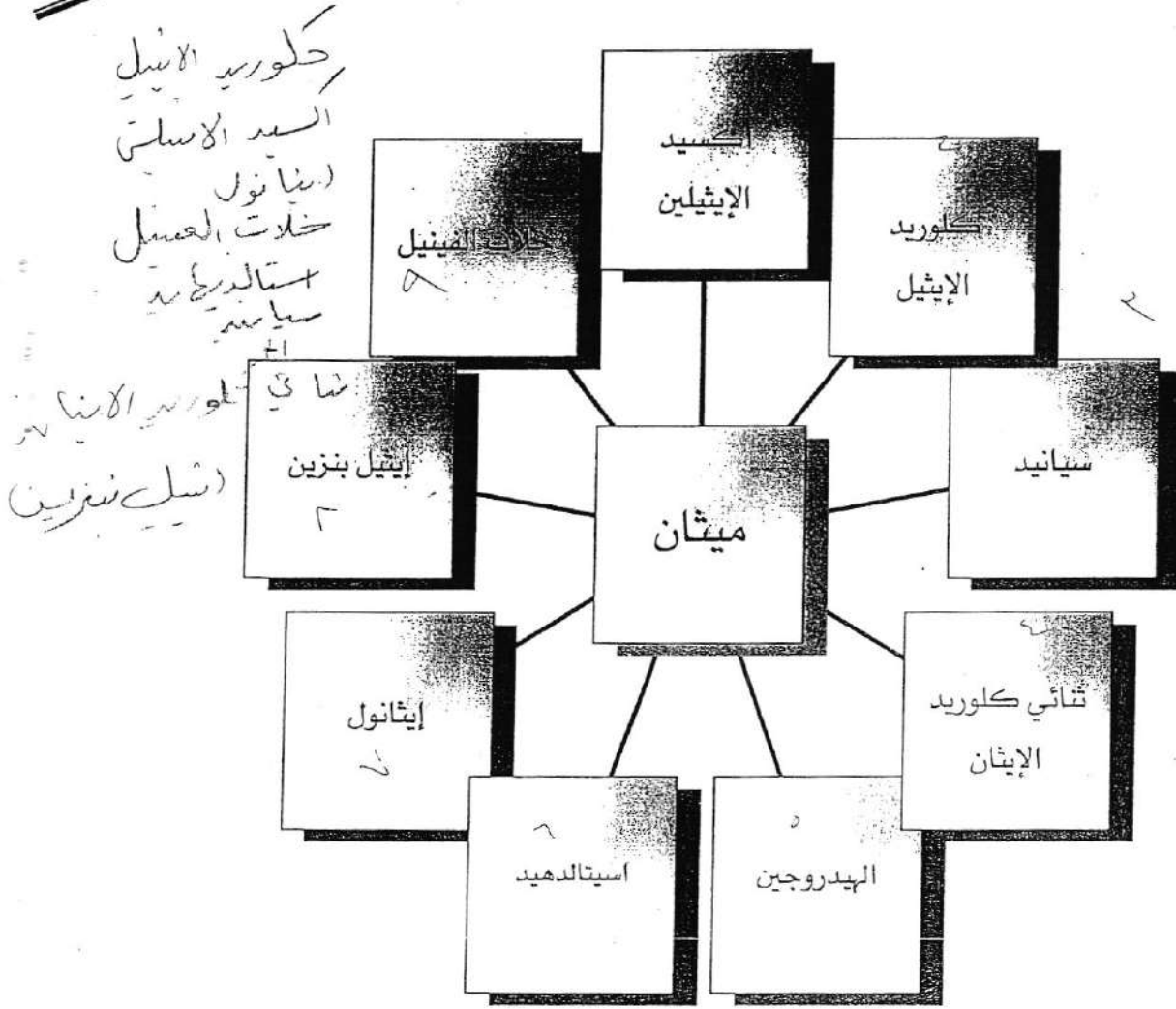


البرافينات
 $CH_2 = CH - CH = CH_2$

تنقسم المركبات البرافينية إلى نوعين: البرافينات الدنيا وهي عبارة عن مركبات غازية - عند الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة - مثل الميثان والإيثان والبروبان والبيوتان أو سائلة ذات درجات غليان منخفضة مثل البنجان. والنوع الثاني هو البرافينات العليا وهي عبارة عن مزائج سائلة تحتوي على 6 إلى 18 ذرة كربون أو صلبة تحتوي على 19 إلى 40 ذرة كربون. ومن خصائص البرافينات أنها لا تذوب في الماء ولكنها تذوب بصعوبة في السوائل القطبية كالإيثانول والأسيتون. وتزداد كثافتها ودرجات حرارتها غليانها وانصهارها مع ازدياد عدد ذرات الكربون. وللمركبات البرافينية أنماط مختلفة من التفاعلات الكيميائية مثل تفاعلات الاستبدال كالهجنة (الفلورة، الكلورة، البرومة، اليوددة) والتي تتم بفعل الضوء أو الحرارة أو بوجود محفزات، أو تفاعلات النترجة والأكسدة ونزع الهيدروجين وغيرها من التفاعلات الثانوية الأخرى. وسنقوم بالتعرف على أهم البرافينات والتي تعد مواد أساسية في الصناعات البتروكيميائية على النحو التالي:

الميثان (CH_4)

الميثان (CH_4) مركب هيدروكربوني، براهيني، مشبع، ثنائي العنصر، يحتوي على ذرة كربون واحدة ترتبط مع أربع ذرات هيدروجين برابطة أحادية بسيطة. ويمكن الحصول على الميثان من مصادر مختلفة من أهمها: الغاز الطبيعي بنوعيه: الحر والمصاحب، حيث تتراوح نسبة الميثان فيه من 50% إلى 90% ونواتج التقطير الإتلافي للمواد العضوية خاصة الفحم الحجري. يستخدم الميثان في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية - الوسيطة والنهائية. المستخدم في الصناعات البتروكيميائية وذلك عن طريق عدة تفاعلات منها الكلورة. ونزع الهيدروجين والمعالجة الحرارية (شكل 1)،



شكل ١: المركبات التي تنتج من الميثان

يمكن الحصول على الميثان من مصادر مختلفة من أهمها الغاز الطبيعي ونواتج التقطير الإتلافي (تقطير مادة بمعزل عن الهواء) للمواد العضوية خاصة الفحم الحجري.

* يتم فصل الميثان من الغاز الطبيعي بطريقة الامتصاص والتبريد إلى درجات حرارة منخفضة من 34°C

إلى 45°C حيث يتم الامتصاص في مذيب يسمى (زيت الامتصاص) كالهكسان.

ويستخدم الميثان في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية - الوسيطة والنهائية - المستخدمة في

الصناعات البتروكيميائية مثل كلوريد الميثيل (CH_3Cl)، غاز الاصطناع (CO/H_2)، رباعي

كلوريد الكربون (CCl_4)، والميثانول (CH_3OH)، والنشادر (NH_3).

الإيثان (C_2H_6)

يعتبر الإيثان المكون الرئيسي - بعد الميثان - للغاز الطبيعي ويمكن الحصول عليه من عمليات تكسير المركبات الهيدروكربونية الغازية والسائلة ومن عمليات كرىنة الفحم. ويستخدم الإيثان لإنتاج كثير من المركبات الكيميائية مثل الإيثيلين، وكلوريد الفينيل، وثلاثي رباعي كلوريد الإيثيلين.

البروبان (C_3H_8)

ويعتبر البروبان أكثر استخداما من الإيثان كلقيم للحصول على مركبات وسطية أو نهائية في الصناعات البتروكيميائية مثل رباعي كلوريد الإيثيلين، اكريلونتريل، أوكسيد البروبيلين، الإيثيلين، والبروبيلين.

البيوتان (C_4H_{10})

يختلف البيوتان عن البروبان كيميائيا بوجود ثلاث روابط كربونية، C-C-C-C، والتي يمكن كسرها للحصول على الكانات (برافينات) والكينات (أوليفينات) منخفضة درجة الغليان. ويستخدم البيوتان بشكل رئيسي كلقيم لإنتاج البيوتادايين بوساطة طرق نزع الهيدروجين في ظروف متنوعة ويستخدم كذلك في الحصول على مركبات كيميائية أخرى مثل حامض الخل، الأسيتالدهيد، بيوتادايين، و الإيثيلين.

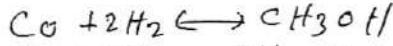
النفثا وزيت الغاز

حيث تعتبر النفثا وزيت الغاز من أهم البرافينات العليا المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية والنفثا عبارة عن مزيج من الكانات وأيزوالكانات و نفتينات يتراوح عدد ذرات الكربون فيها ما بين C_5 إلى C_{10} . ويمكن الحصول على النفثا من تقطير النفط الخام عند درجات غليان من $200-30^\circ C$ ويعتمد تركيب النفثا (خفيفة، متوسطة، ثقيلة) على نوع مصادر النفط الخام. أما زيت الغاز فهو عبارة عن مشتق نفطي ينتج عن تقطير النفط الخام ويحتوي على مركبات هيدروكربونية C_{10} إلى C_{30} والتي يبلغ مجال درجات غليانها من $240-260^\circ C$. وتستخدم النفثا وزيت الغاز لإنتاج الإيثيلين ومنتجات ثانوية أخرى مثل حامض الخل، وبرافينات مكلورة.

الميثانول (CH₃OH)

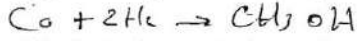
وهو أبسط الكحولات البرافينية ويتصف بأنه عبارة عن سائل قطبي متطاير شفاف سام وقابل للاشتعال.

في عام ١٩١٢م توصلت شركة باسف (BASF) الألمانية إلى إنتاج الميثانول من أول أكسيد الكربون والهيدروجين لتبدأ مرحلة جديدة لإنتاجه بكميات كبيرة. وفي بداية الستينات طورت شركة (ICI) الإنجليزية طريقة لصناعة الميثانول من تفاعل غاز الاصطناع الخالي من الكبريت والمحتوى على كمية كبيرة من أول أكسيد الكربون مع الهيدروجين في وجود "محفزات" من أكاسيد نحاس ذات انتقائية عالية.



مرسب مع تفاعل

إنتاج الميثانول



ينتج الميثانول في الوقت الحاضر على نطاق واسع من التحويل الوسيط لغاز الاصطناع باستخدام

مزائج غازات مضغوطة تتكون من الهيدروجين + أول أكسيد الكربون + ثاني أكسيد الكربون بوجود محفزات معدنية غير متجانسة.

يتم تصنيف طرق إنتاج الميثانول صناعياً إلى:

١. طريقة الضغط المرتفع (الشكل ١).
٢. طريقة الضغط المتوسط (الشكل ٢).
٣. طريقة الضغط المنخفض (الشكل ٣).

وتتضمن هذه الطرق الخطوات الأساسية التالية:

- إنتاج غاز الاصطناع بطريقة إعادة التشكيل البخاري للغاز الطبيعي مع إضافة ثاني أكسيد الكربون لموازنة الهيدروجين الفائض.
- ضغط الغازات.

• التصنيع في المفاعل الوسيط. \Rightarrow التصنيع في المفاعل الوسيط

• التنقية بالتقطير.

الدرجة بالتحضير T 320 - 380
P 250 - 350

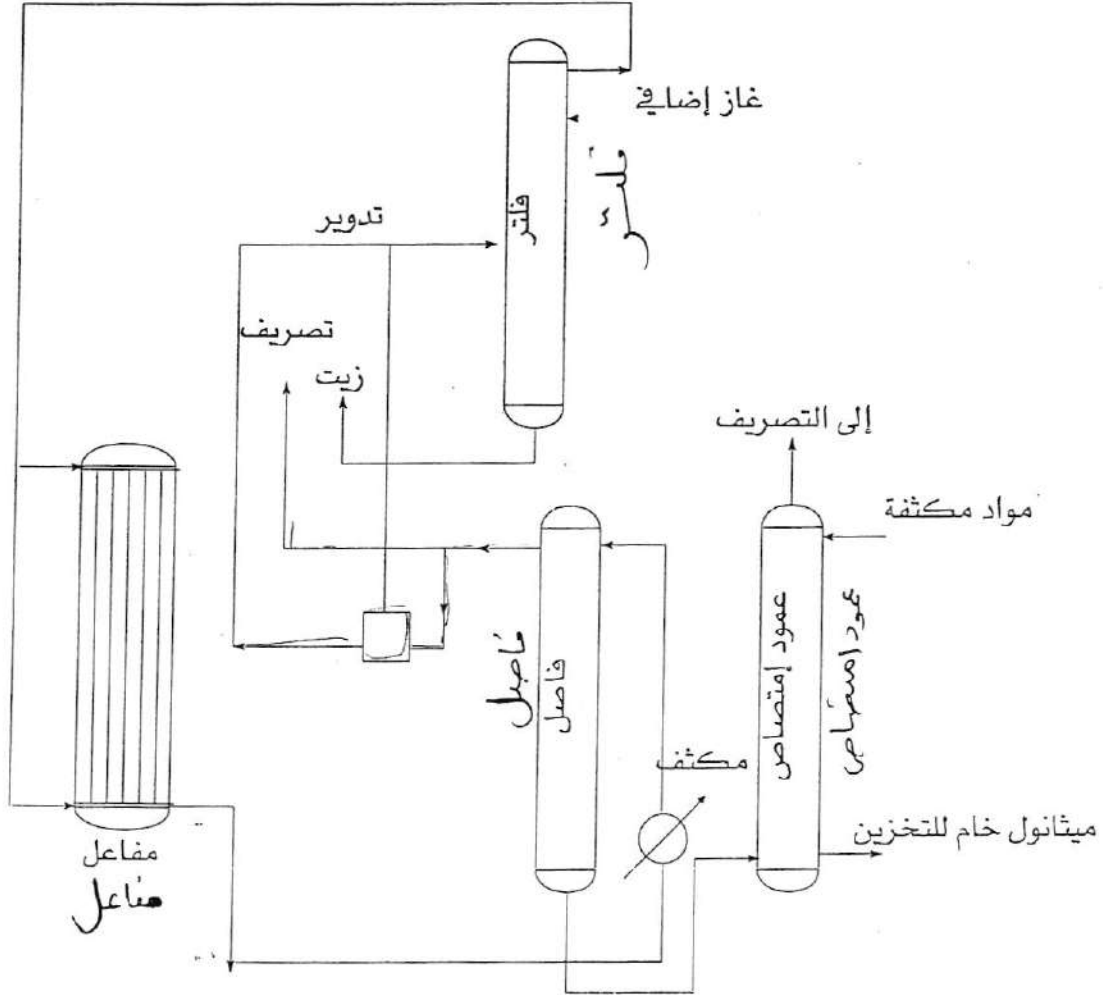
طريقة الضغط المرتفع

تعد هذه الطريقة أول طريقة صناعية تجارية لصناعة الميثانول من غاز الاصطناع. يبين شكل ١

الطريقة الصناعية لإنتاج الميثانول تحت ضغط عالي، حيث يتم إجراء التفاعل في ~~الطور الغازي~~ عند درجة حرارة 320-380°C وتحت ضغط يتراوح بين 250-350 atm، وفي وجود عامل حفاز من أكسيد الزنك

250 - 380
{7}

320 - 380



شكل ٢: إنتاج الميثانول بطريقة الضغط المتوسط

ما هي مخبرات طرقت الضغط المنخفض

طريقة الضغط المنخفض

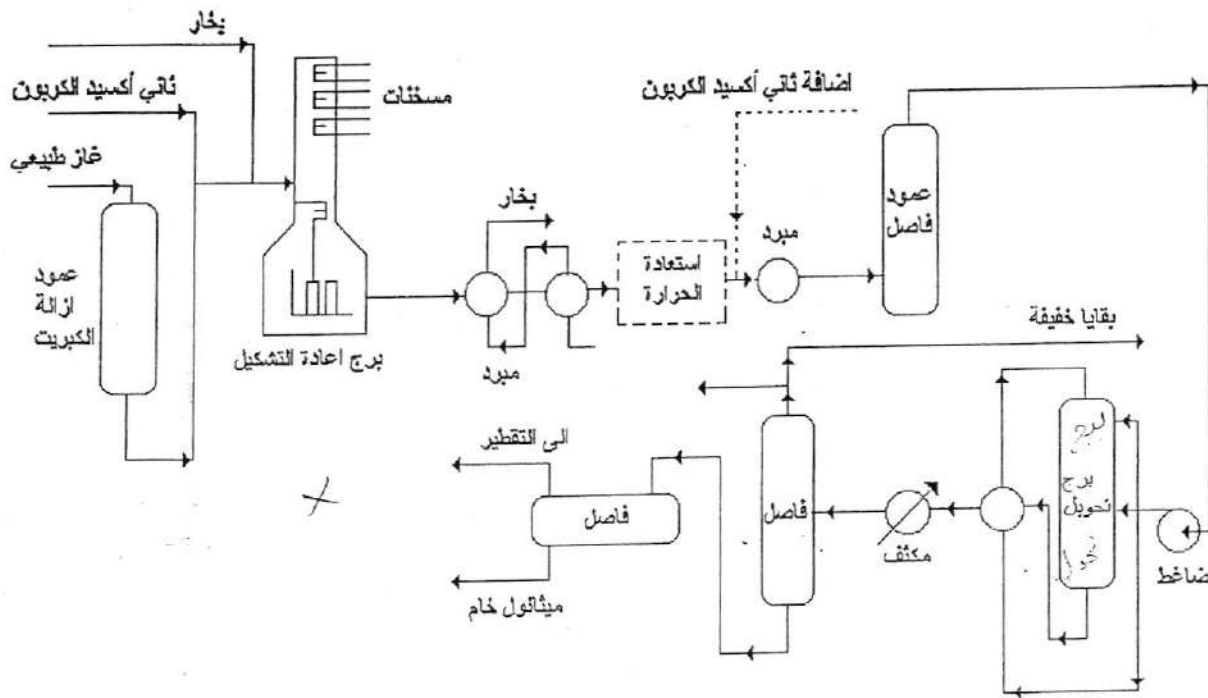
تتميز هذه الطريقة بتكلفتها المنخفضة، وبمرونتها في التشغيل. وتبدأ خطوات هذه الطريقة كما في الشكل ٢ بإزالة الكبريت من الغاز الطبيعي، ثم دفعه مع مزيج من البخار وغاز ثاني أكسيد الكربون إلى برج إعادة التشكيل. بعدها يجري التفاعل عند درجة حرارة $240-260^{\circ}\text{C}$ وتحت ضغط جوي وفي وجود عامل حفاز من أكاسيد النحاس (CuO) وأكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد الألومنيوم (Al_2O_3).

$$T = 240 - 260$$

$$P = 50 - 100 \text{ atm}$$

(٩)

دفع مع مزيج من البخار وغاز ثاني
الكربون الكبريت (عادة السحب)



شكل ٤: إنتاج الميثانول بطريقة الضغط المنخفض

الأوليفينات

وهي مركبات هيدروكربونية مفتوحة غير مشبعة تحتوي على رابطة كربون - كربون مضاعفة مكونة من رابطة سيجما (σ) ورابطة باي (π).

تتمركز الخواص الكيميائية للأوليفينات حول الرابطة المضاعفة، نظرا للوجود بكثافة الكترونية كبيرة بين ذرتي الكربون المرتبطتين بهذه الرابطة. لذا فإن الكثير من التفاعلات الكيميائية تحدث الأوليفينات التي من أهمها تفاعلات الإضافة، الأكسدة، البلمرة، الألكلة، الهلجنة.. إلخ.

ويمكن تقسيم الأوليفينات إلى نوعين: (١) الأوليفينات وحيدة الرابطة و (٢) الأوليفينات ثنائية الرابطة المضاعفة.

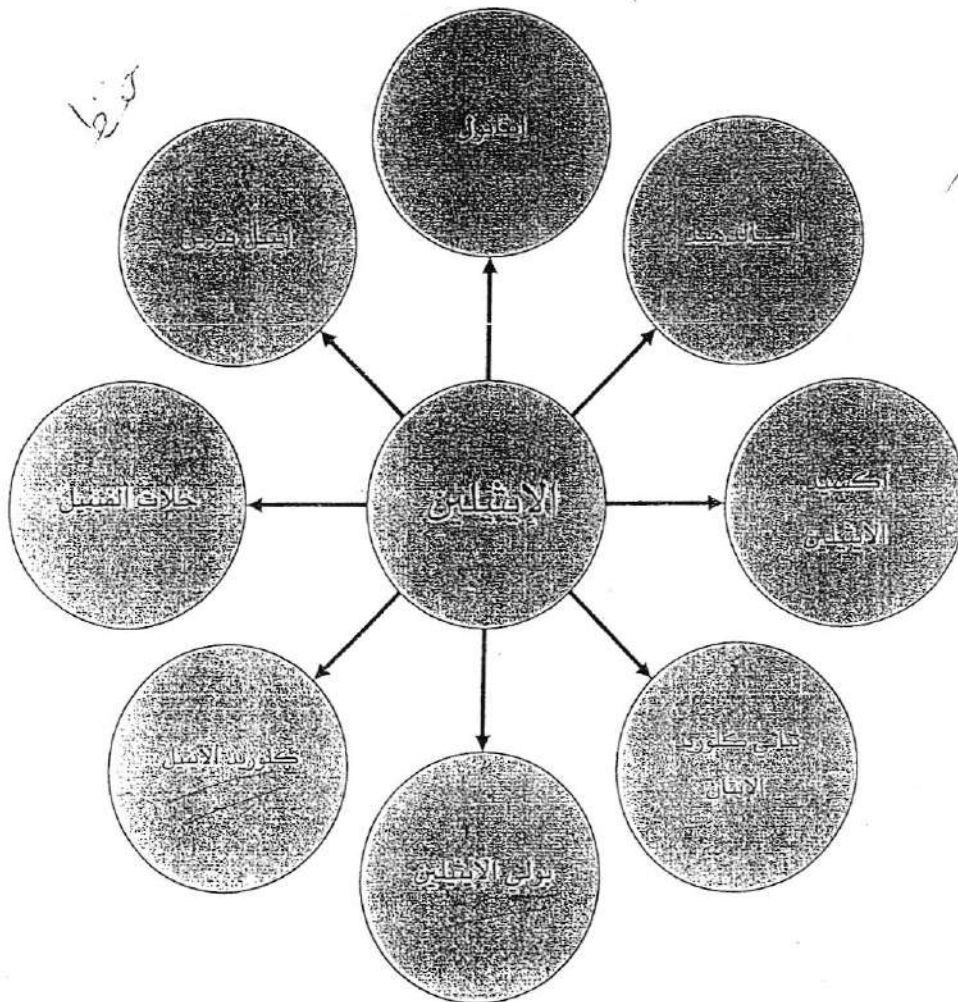
وتنقسم الأوليفينات وحيدة الرابطة المضاعفة إلى الأوليفينات تحتوي على ذرتين (C_2) إلى خمسين ذرات كربون (C_{50}) وذات درجات غليان منخفضة (الأوليفينات الغازية)، حيث يمكن تحويلها إلى سوائل تحت ضغوط مرتفعة ودرجات حرارة منخفضة، و الأوليفينات تحتوي على ست (C_6) إلى خمس عشرة ذرات كربون (C_{15}) وذات درجات الغليان المرتفعة (الأوليفينات العليا السائلة).

ومن أهم الأوليفينات الغازية:

الإيثيلين (C_2H_4)

حيث يعتبر الإيثيلين أهم مادة بترو كيميائية تنتج اليوم وأكبرها حجما وذلك لدخوله في كثير من الصناعات البتروكيميائية. و الإيثيلين ($CH_2=CH_2$) مركب هيدروكربوني أوليفيني بسيط، غير مشبع، ترتبط ذرتا الكربون فيه برابطة مضاعفة ($C=C$) تتسبب في شدة فعاليته مع مواد الكتروفيلية مما يجعله يدخل في كثير من التفاعلات الكيميائية مثل تفاعلات الإضافة، الأكسدة، البلمرة، الألكلة، الهلجنة، وغيرها.

وينتج من الإيثيلين الكثير من المركبات الكيميائية والوسيلة كما في الشكل ٥.



أكسيد الإيثيلين
كلوريد الإيثيلين
ثنائي كلور الإيثان
دي إيثيل بيروكسيد
إيثان ثنائي سلفون
إيثان ثنائي كبريت
إيثان ثنائي كبريت
إيثان ثنائي كبريت

شكل ٥: أهم المنتجات الصناعية من الإيثيلين

ويتم الحصول على الإيثيلين في الوقت الحاضر من ثلاثة مصادر رئيسية:

١. الإيثان والبروبان أو تغذية مكون من عدة مكونات مثل سوائل الغاز الطبيعي (NGL) تبلغ

نسبة الإيثيلين المنتج من هذا المصدر حوالي 62%.

٢. غازات المصافي (تشتمل على الإيثان والبروبان) ونتاج حوالي 25% إيثيلين.

٣. النفط بأنواعها الثلاثة (الخفيفة، المتوسطة، الثقيلة) وزيت الغاز والجازولين الطبيعي وتعطي

أقل نسبة إيثيلين والتي تبلغ حوالي 13%.

ويعتمد استخدام أحد المصادر أعلاه على مدى توفرها في البلد المصنع. فعلى سبيل المثال الدول التي تفتقر

إلى الغاز الطبيعي تستخدم النفط بأنواعها المختلفة والناجمة عن تقطير البترول الخام.

تتضمن صناعة الإيثيلين ثلاث خطوات:

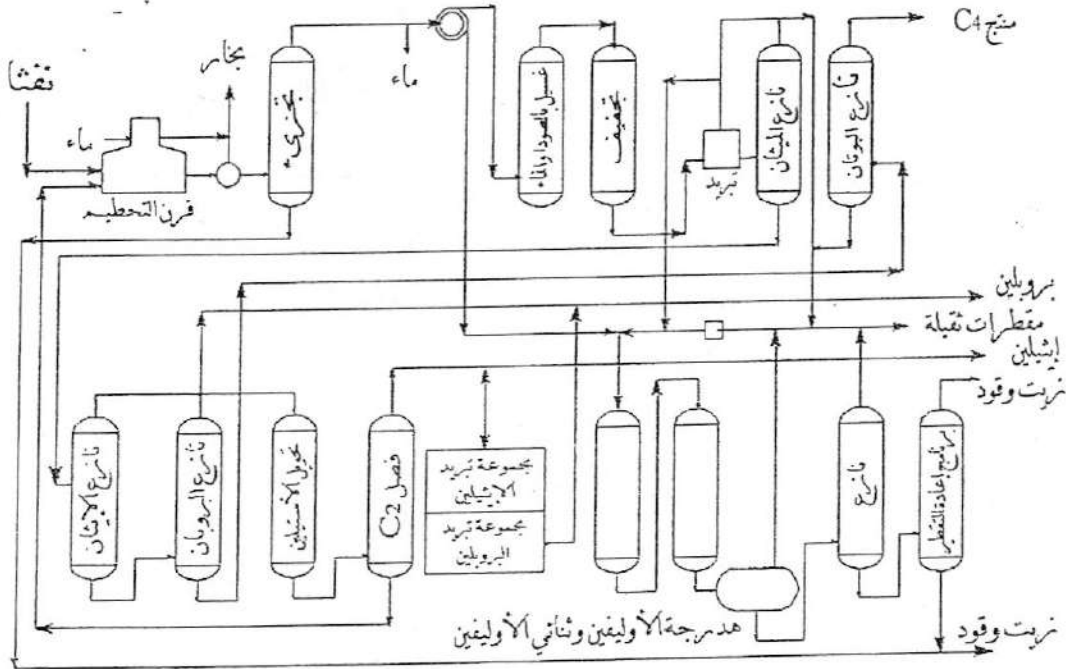
1. التكسير. $CH_3-CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2$

2. الانضغاط. $CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_2=CHCH_3 + H_2$

3. التنقية. $CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_2=CHCH_3 + H_2$

وكل خطوة من هذه الخطوات تعتمد على ماهية المادة الخام المستخدمة كتغذية. وبين الشكل ٦

مخطط مبسط لإنتاج الإيثيلين من النفط.



الشكل ٦: مخطط مبسط لإنتاج الإيثيلين من النفط.

وأثناء عملية التكسير تكون بالإضافة إلى الإيثيلين منتجات الميثان والإيثان و الهيدروجين و الأوليفينات من $2C - 5C$.



البروبيلين ($CH_3CH=CH_2$) مركب هيدروكربوني، أوليفيني، وحيد الرابطة المضاعفة، يأتي بعد الإيثيلين والبنزين من حيث أهميته في الصناعات البتروكيميائية. ويأتي في المرتبة الثالثة بعد الإيثيلين والبنزين من حيث الأهمية في الصناعات البتروكيميائية. ويتم إنتاج البروبيلين أثناء إنتاج الإيثيلين و صناعة الجازولين.

المركبات العطرية في الصناعات البتروكيميائية

المركبات العطرية (مركبات البنزين - Benzen - والتلون - Tolune - والزاييلينات - Xylene - أو BTX). وهي عبارة عن مجموعة من المركبات الهيدروكربونية التي لها رائحة عطرية (Aroma) والتي ترتبط فيها ذرات الكربون بعضها مع بعض على شكل حلقة. وتتكون من حلقة واحدة بسيطة أو عدة حلقات متكافئة. وقد ترتبط بالحلقة أو الحلقات مجموعا وظيفية (Functional groups) مثل النيترو (NO_3) والكاربوكسيل ($COOH$) والأمين (NH_2) والهيدروكسيل (OH) أو ذرات هالوجينية (F, Cl, Br, I) أو سلاسل هيدروكربونية جانبية مشبعة أو غير مشبعة.



بعد البنزين أهم وأبسط المركبات العطرية في الصناعات البتروكيميائية ويتكون من ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين تشكل فيما بينها حلقة سداسية تحتوي ثلاثة روابط كربون-كربون مضاعفة ($C=C$) وثلاثة روابط كربون أحادية ($C-C$) وستة روابط أحادية من الكربون والهيدروجين ($C-H$).

(٤)

(٥)

(٦)

(٧)

والبنزين سائل متطاير عديم اللون وذو رائحة عطرية وهو قابل للاشتعال وعديم الذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية. ويتم إنتاج البنزين بواسطة إعادة التشكيل الحفزي للنفثا أو التحول الحراري للجازولين.

الجدول ١ يوضح نسب كل من البنزين و التلون و الزاييلينات المنتجة بواسطة إعادة التشكيل الحفزي

للنفثا و التحول الحراري للجازولين.

المادة السائلة الحفزي للنفثا و التحول الحراري للجازولين (١٣)

التولوين $(C_6H_6CH_3)$ $C_6H_5CH_3$

وهو سائل متطاير عديم اللون وذو رائحة عطرية وهو قابل للاشتعال وعديم الذوبان في الماء ولكنه

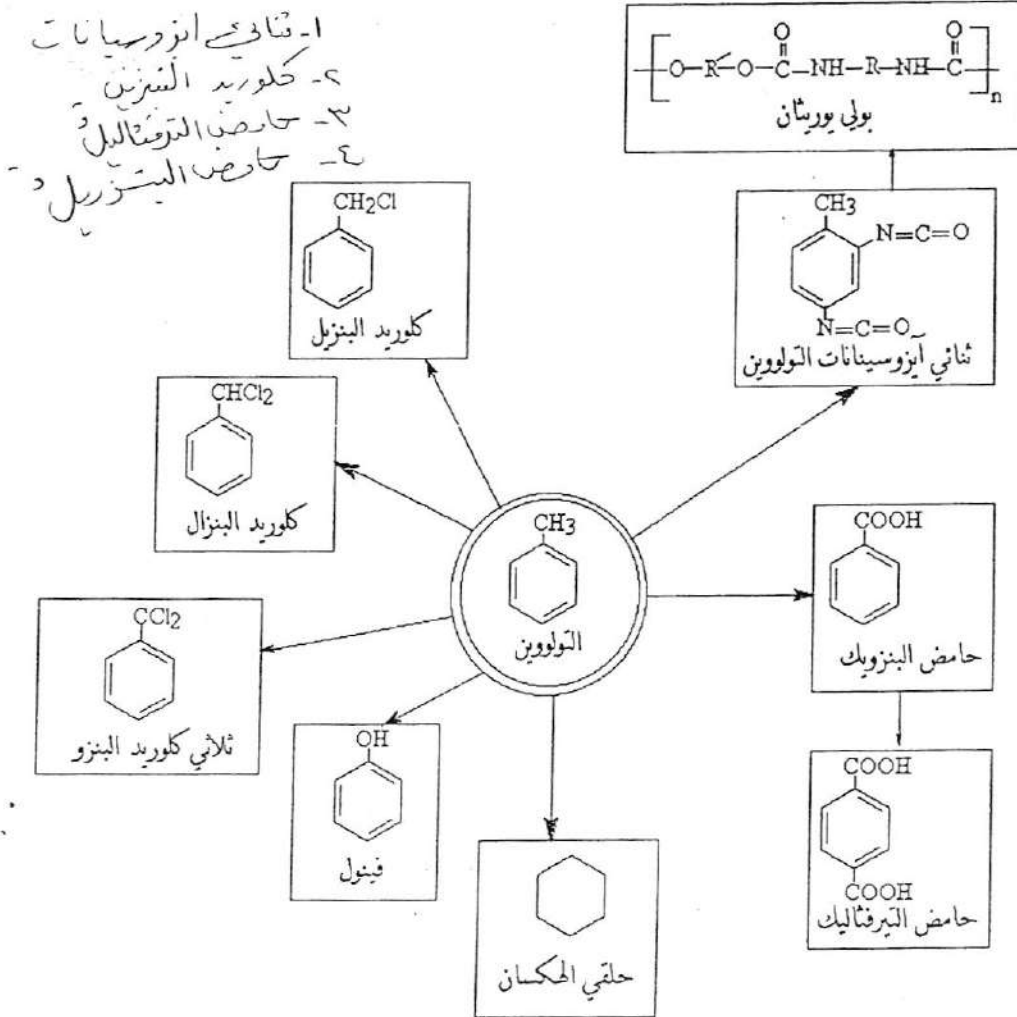
قابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية. يتم إنتاج التولوين عن طريق إعادة التشكيل الحفزي للنفثا.

بدأ استخدام التولوين خلال الحرب العالمية الأولى في تحضير مركب ثلاثي نيتروتولوين (TNT) المستخدم

كمادة متفجرة. وحاليا يمكن استخدامه كمذيب في العديد من الصناعات الكيميائية وكذلك في

إنتاج العديد من المركبات البتروكيميائية مثل تحضير ثنائي ايزوسيانات وكلوريد البنزين وحامض

الترفتاليك وحامض البنزويك. ويبين الشكل ٨ أهم منتجات التولوين البتروكيميائية.



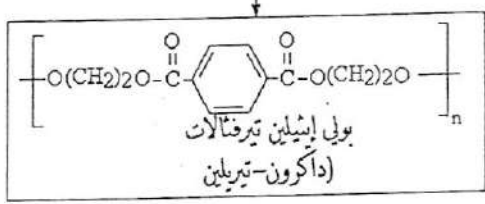
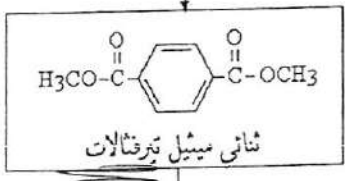
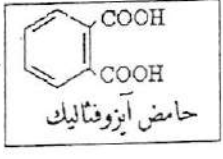
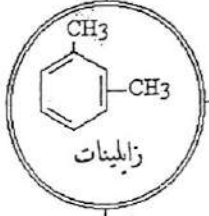
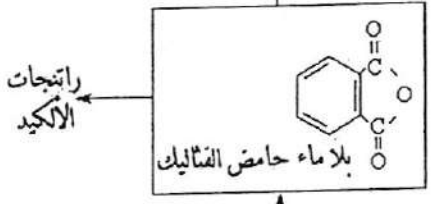
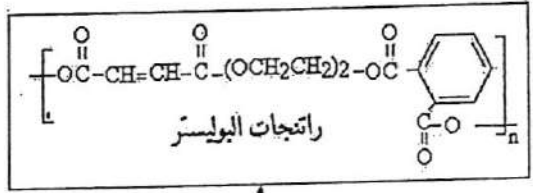
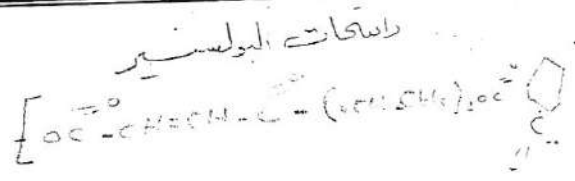
الشكل ٨: أهم منتجات التولوين البتروكيميائية

الزاييلينات ($C_6H_6 CH_3CH_3$)

وهي مركبات عطرية سائلة متطايرة وعديمة اللون وقابلة للاشتعال، توجد على شكل ثلاث مركبات حسب مواقع المجموعات الميثيلية (Methyl group). وتنتج هذه المركبات بنسب متنوعة حسب عمليات الفصل.

وتعتبر عملية فصل الزاييلينات بعضها عن بعض عملية صعبة نوعا ما وذلك لتقارب درجات غليانها. ويمكن فصل الأورثوزاييلين بالتقطير لامتلاكه درجة غليان أعلى من المركبات الأخرى. أما إيثيل البنزين فيمكن فصله أيضا بالتقطير ولكن عملية الفصل هذه تعد مكلفة اقتصاديا لتقارب درجة غليانه من درجات غليان الميتا- زاييلين - والبارا - زيلين. وتستخدم الزيلينات في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية الهامة مثل أحماض الفثاليك والتي تدخل في كثير من الصناعات البتروكيميائية. ويبين الشكل ٩ أهم منتجات الزاييلينات البتروكيميائية.

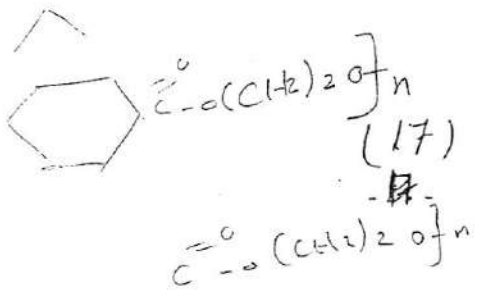
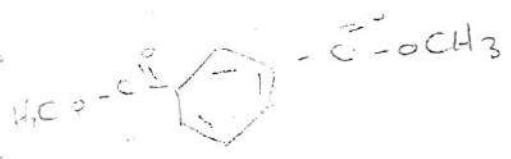




ثنائي ميثيل تيرفثالات

بولي إيثيلين تيرفثالات

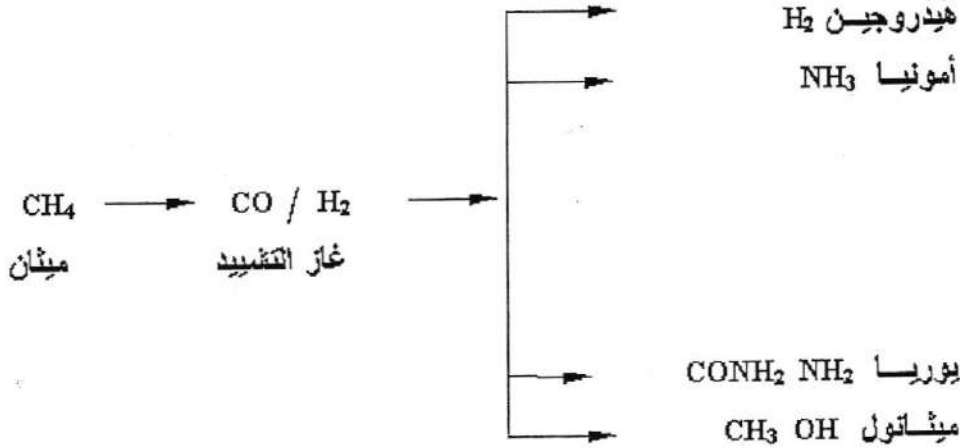
الشكل ٩: أهم منتجات الزابلينات البتروكيميائية



القسم الثالث

صناعة المواد البتروكيمياوية الوسيطة

1. مواد ناتجة من غاز التشييد



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

أ. الأمونيا (النشادر)

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

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

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

قام باعداده من الشبكة الإلكترونية المهندس : مهند الكاطع

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

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

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

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

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

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

ب. اليوريا

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

(١) المرحلة الأولى: يتكون فيها كاربامات الأمونيوم، والتفاعل هنا طارد للحرارة، ولذلك يحتاج التفاعل لحرارة منخفضة، وضغط مرتفع نسبياً، ولذلك تستخدم حرارة ١٨٠ -

٢٠٠°م، وضغط ١٨٠ - ٢٠٠ جو، وتكون نسبة التحول إلى الأمونيا في الدورة الواحدة ٣٥ -

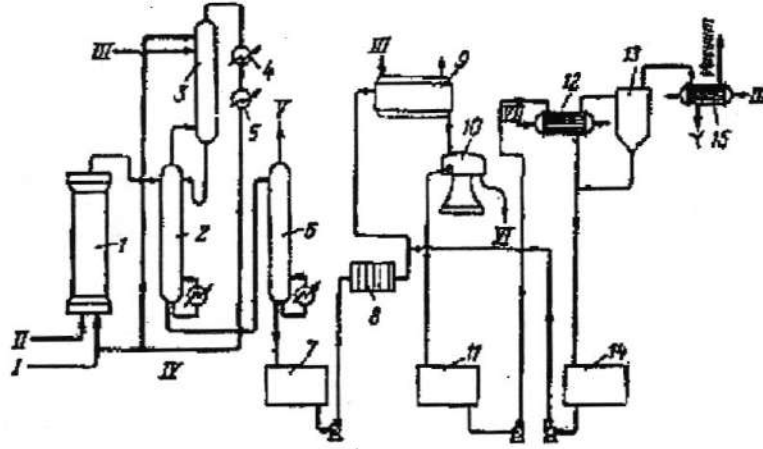
٤٠%، أما نسبة الأمونيا إلى ثاني أكسيد الكربون في التغذية فتصل إلى حوالي ٣:١.

(٢) المرحلة الثانية: تتحلل فيها كاربامات الأمونيوم إلى يوريا وماء عند ٢٠٠°م. والتفاعل

هنا ماص للحرارة. الشكل الرقم (٨) يوضح مخطط لعلمية إنتاج اليوريا.

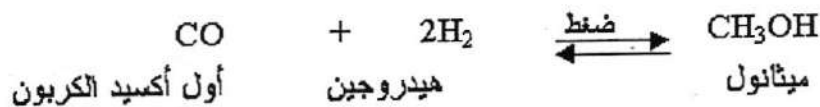
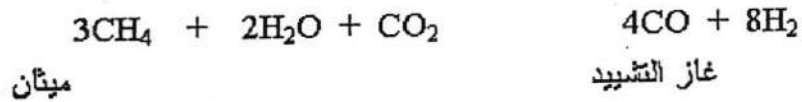
قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

مخطط لعملية إنتاج اليوريا



ج. الميثانول

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



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

قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس: مهند الكاطع

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

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

(٤) يشمل تصنيع الميثانول ثلاث خطوات رئيسية :

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

(ب) الضغط من ٥٠٠ إلى ١٥٠٠ بسكال

(ج) محول حفزي لتكوين الميثانول.

(د) تنقية الميثانول وتقطيره.

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

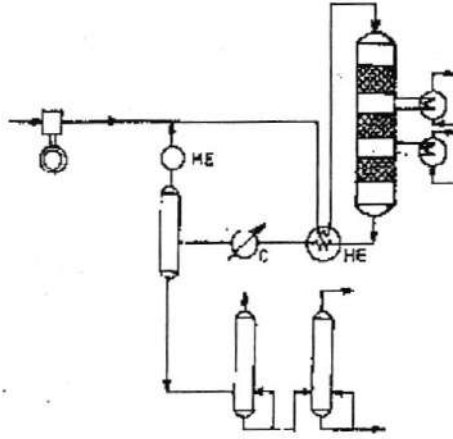
ويحتوى مخرج التفاعل على ٥ - ٢٠% ميثانول فقط، إذ أن عملية التحويل تتم في اتجاه واحد ببطء جدًا. بعد التبريد وخفض الضغوط يزال الميثانول السائل وتنقيته بالتقطير .

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

الشكل الرقم (٩)

الشكل الرقم ٩

مصنع إنتاج الميثانول



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



يعدّ الفورمالدهايد مكوناً مهماً في صناعة اللدائن الأمينية والفينولية .

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

قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

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

2. مواد ناتجة من البارافينات :

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

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

أ. أكسدة البارافينات

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

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

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

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

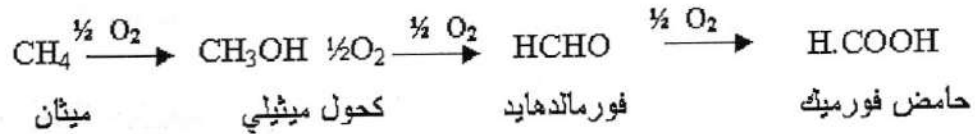
ب. هناك بعض القواعد العامة الخاصة بأكسدة البارافينات، وهي :

(١) تتفاعل البارافينات مع الأوكسجين صناعيًا في حرارة 250°C ، وأعلى من ذلك.

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

(٣) تتم الأكسدة من خلال ميكانيكية الشوارد الحرة.

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



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

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

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

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

قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

ج. كلورة البارافينات

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

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

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

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

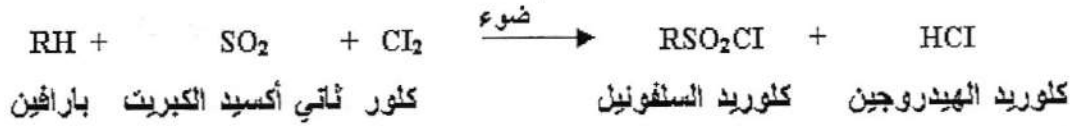
د. نترته البارافينات

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

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

هـ. سلفوكلورة البارافينات

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



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

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

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

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

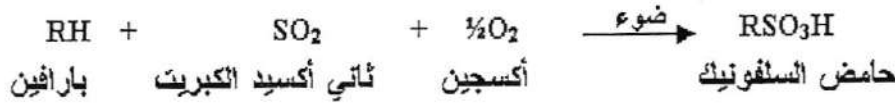
قام باعداده من الشبكة الالكترونية المهندس : مهند الكاطع

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

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

و. سلفو أكسدة البارافينات

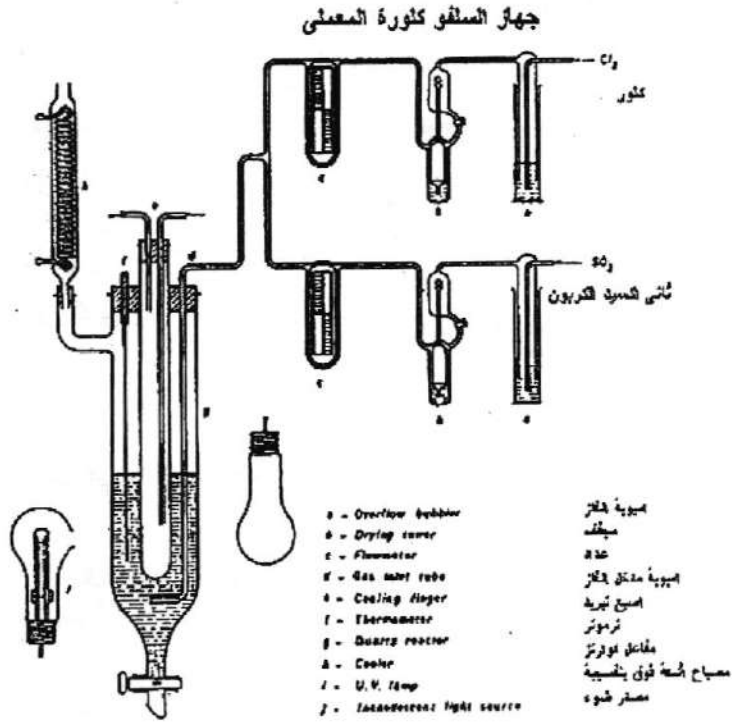
اكتشفت سلفو أكسدة البارافينات بواسطة العالم بلاتز Blatz ، الذي تمكن من مفاعلة البارافينات مع ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين في وجود الضوء والحفازات العضوية مثل البروكسيدات للحصول على حموض السلفونيك. يتم سلفو أكسدة البارافينات السائلة في الظروف العادية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية أو أشعة جاما أو البيروكسيدات.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



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

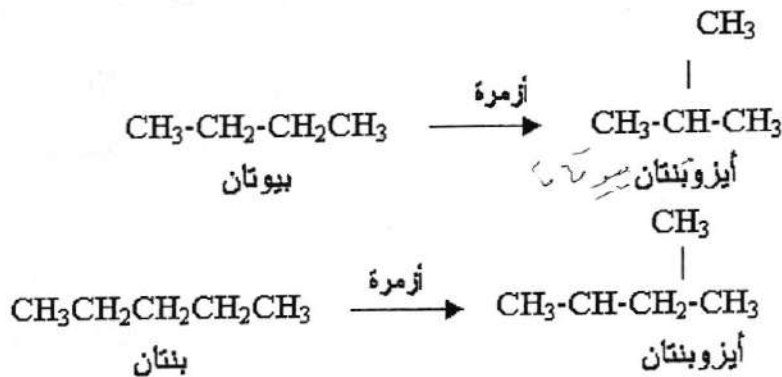
نجح الباحث المصري الدكتور/ عبد الفتاح محسن بدوي، أستاذ البتروكيماويات بمعهد بحوث البترول المصري، في تطبيق عمليات السلفوكلورة، والسلفو أكسدة على بارافينات من خام زيت مرجان المصري، وقد أشاد العالم الألماني كونيك Konnecke بهذا البحث ووصفه بأنه عمل دقيق بذلت فيه عناية فائقة .

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



ز. أزمنة البارافينات

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



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

قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

الأوكثيني ١٠٠ هذا بالإضافة إلى أن الأيزوبيوتان يضاف إلى الجازولين المستعمل كوقود للسيارات لرفع بخريته Volatility، ورقمه الأوكثيني. أما الأيزوبنتان فإنه صاحب رقم أوكثيني مرتفع، ويعدّ من مكونات الجازولين الجيد، الذي يستعمل كوقود للسيارات والطائرات، فإذا استعملت عملية الأزمرة للبارافينات ذات ذرات الكربون $E \leq 5$ فإن الهدف سيكون إنتاج وقود له رقم أوكثيني مرتفع. كذلك يمكن أزمنة البنتان العادي ليعطي الأيزوبنتان الذي يعدّ المادة الأولية في إنتاج الأيزوبرين، والذي يمكن بلمرته لينتج مطاط الأيزوبرين.

(٣) يستعمل في الأزمنة حفاز ثالث كلوريد الألومنيوم اللامائي $AlCl_3$ ، وقد تستعمل حفازات أخرى مثل برومين الألومنيوم أو ثاني كلوريد الزنك. وتجرى عملية الأزمنة في الحالة السائلة أو البخارية. وفي الحالة السائلة تستخدم درجات حرارة منخفضة من $20 - 50^\circ C$ ، بينما تستعمل في الحالة الغازية درجات حرارة تتراوح ما بين 160 إلى $200^\circ C$. وحينما يكون الهيدروكربون العادي المراد أزمرته محتويًا على خمس ذرات كربون فأكثر فإن عملية الأزمنة يلزمها استعمال ضغط أعلى من الضغط الجوي، وذلك لكبح جماح تفاعل التكسير؛ لأن التكسير يزداد بازدياد عدد ذرات الكربون في سلسلة الجزيء بميكانيكية أيون الكربونيوم

3 . مواد ناتجة من الأوليفينات

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

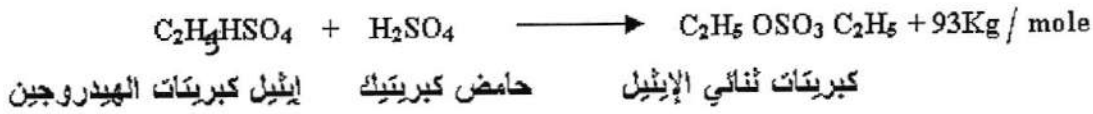
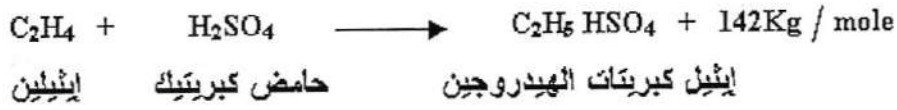
هناك عدة تفاعلات رئيسة مهمة للأوليفينات: الهيدرة، الأكسدة، الكلورة، البلمرة، وذلك لكي تكون كيماويات تجارية مهمة من الكحولات والأكاسيد العضوية والمركبات الكلورية والبوليمرات .

قام باعداده من الشبكة الإلكترونية المهندس : مهند الكاطع

أ. الإيثانول $C_2H_5 OH$

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

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



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

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

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

قام باعداده من الشبكة الإلكترونية المهندس: مهند الكاطع

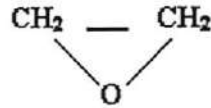
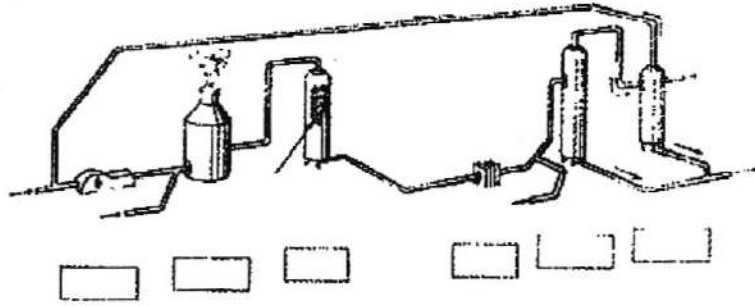
خليط من الأثير وكحول إيثيلي 60% وماء. ولتركيز الكحول يستخدم برجين أو ثلاثة أبراج للتقطير. أما متبقي الحامض في البرج فيتم تركيزه وإعادة تدويره. عادة ما يتم الحصول على كحول إيثيلي تركيز 95% في هذه العملية. أما الكحول الإيثيلي المطلق فيتم الحصول عليه بواسطة تقطير أزيتروبي مع البنزين.

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

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

لتصنيع الكحول الإيثيلي في هذه العملية يتم هنا تسخين خليط من الإيثيلين والبجارج، ثم يدفع هذا الخليط إلى مفاعل يحتوي على حفاز محمل فوق طبقة ثابتة. ثم يتم السماح لمواد التفاعل بالتبادل الحراري، إذ يتم بعدها إزالة باقي غازات الإيثيلين من الكحول السائل بواسطة فاصل غازي، بعد ذلك يتم دفع الإيثانول نحو التقطير، إذ تمزج الغازات مع الماء لاستخلاص أبخرة الإيثانول، ثم يتم التقطير المشترك مع محلول الإيثانول في الماء للحصول على إيثانول تركيز 95% كما هو موضح في الشكل الرقم (11).

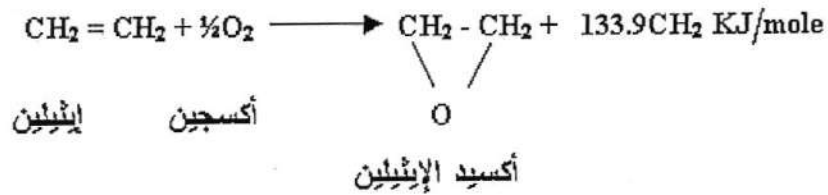
إنتاج الايثانول من الإيثيلين



ب. أكسيد الإيثيلين

(١) أصبح أكسيد الإيثيلين مادة كيميائية مهمة بعد أن أصبحت عملية الأكسدة المباشرة للإيثيلين صناعية عام ١٩٥٠. يقدر إنتاج أكسيد الإيثيلين في العالم عام ١٩٨٣ بحوالي ٦١٠ × ٨,٠٩ أطنان منها حوالي ٤٧% يتم إنتاجه في الولايات المتحدة الأمريكية

(٢) تعدّ الطريقة الحديثة لإنتاج أكسيد الإيثيلين ثورية، إذ تشتمل على خطوة واحدة في التفاعل يتم فيها أكسدة مباشرة للإيثيلين فوق حفاز الفضة. ونظرا لأن الإيثيلين قابل للانفجار لذلك تتم أكسدته خارج حدود الانفجار ويتم التفاعل كالاتي:

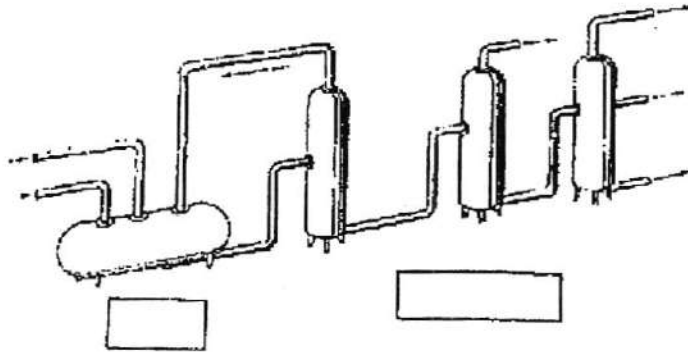


يتم في هذه العملية إزالة الحرارة الزائدة لضبط التفاعل؛ ولذلك يتم إعادة تدوير التفاعل عدة مرات. أغلب الصناعات الحديثة تعتمد على هذه التكنولوجيا. ومن الشائع إضافة وحدة لإنتاج

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

الشكل الرقم ١٢

إنتاج أكسيد الإيثيلين وجلايكول الإيثيلين



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

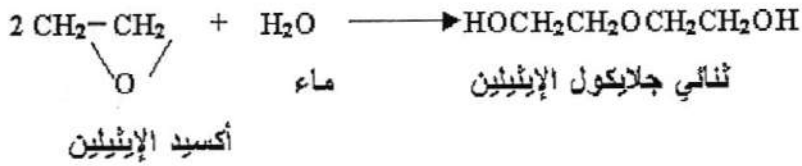
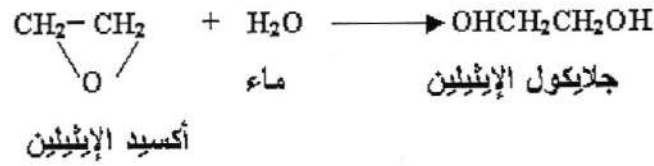
وينفجر خليط الإيثيلين والهواء إذا زاد تركيز الإيثيلين من ١,٧ إلى ٧٨% حجماً عندما تنخفض الحرارة من ٥٤٠ م. إلى ٤٦٠ م. وجود الأكسجين يزيد من حدود الانفجار للإيثيلين.

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

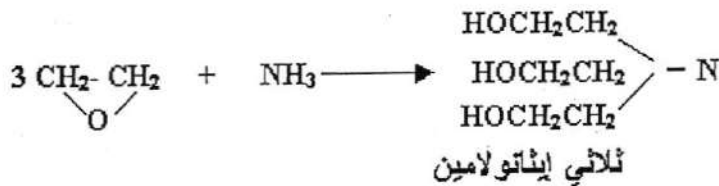
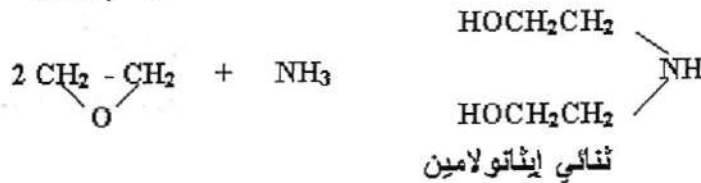
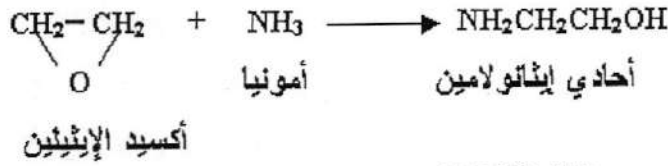
قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

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

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



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

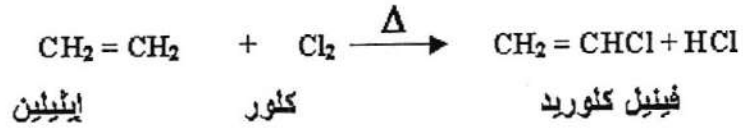


قام باعداده من الشبكة الالكترونية المهندس : مهند الكاطع

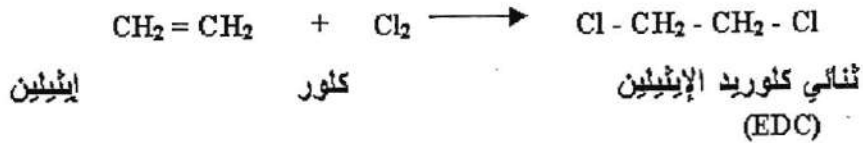
جميع الإيثانولامينات تستخدم في امتصاص ثنائي كبريتيد الهيدروجين، وثنائي أكسيد الكربون علاوة على استخدامها في صناعة المنظفات الصناعية والمذيبات.

ج. كلورة الإيثيلين

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



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



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

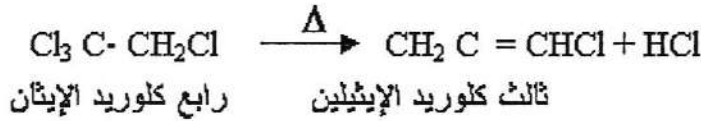
(٣) في الصناعة يتم الإنتاج التجاري لثنائي كلوريد الإيثيلين بإجراء التفاعل في الحالة الغازية بين الإيثيلين والكلور في مفاعل أنبوبي باستخدام كلوريد الألومنيوم AlCl₃ أو كلوريد الحديدك FeCl₃ كحفاز. درجة الحرارة تتراوح ما بين ١٥°م في المدخل إلى ١٣٥°م في المخرج، ويتم التفاعل في ضغط الجو، ثم يتم فصل ثنائي كلوريد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

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



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

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



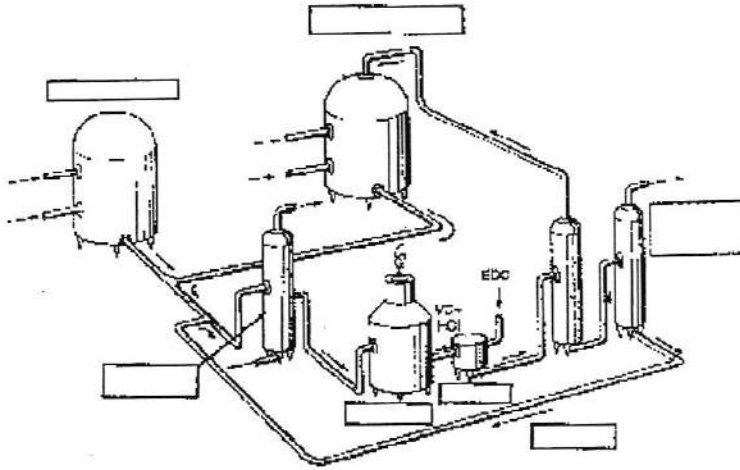
إستطاعت شركة دي بونت الأمريكية إزالة كلوريد الهيدروجين من رابع كلوريد الإيثان في حرارة ٣٠٠°م، وذلك باستخدام كلوريد الباريوم BaCl₂.

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

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

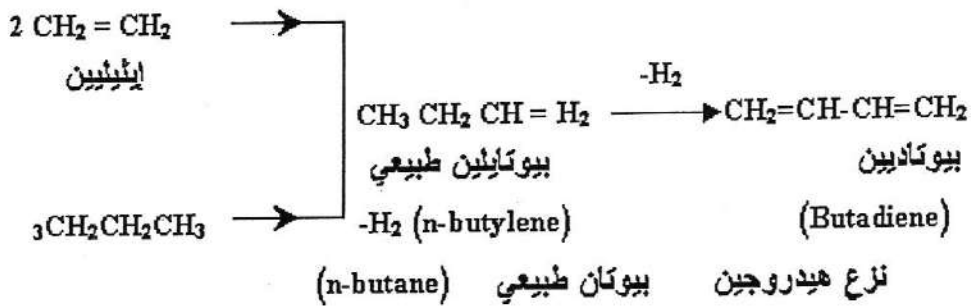
الشكل الرقم ١٣

مصنع ثنائي كلوريد الإيثيلين EDC ومونومر فينيل كلوريد VCM



د. البيوتاديين $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

مركب ١، ٣ - بيوتاديين يعدّ أوليفين ثنائي، وهو المكون الرئيس للمطاط الصناعي، ويتم تصنيعه إما من الكحول الإيثيلي أو من الإيثيلين أو البيوتان. صناعة البيوتاديين من الإيثيلين هي الأكثر اقتصادياً حيث يتم بلمرّة الإيثيلين إلى بيوتالين ثم يتبعها عملية نزع الهيدروجين أو يتم نزع الهيدروجين من البيوتان للحصول على البيوتاديين.

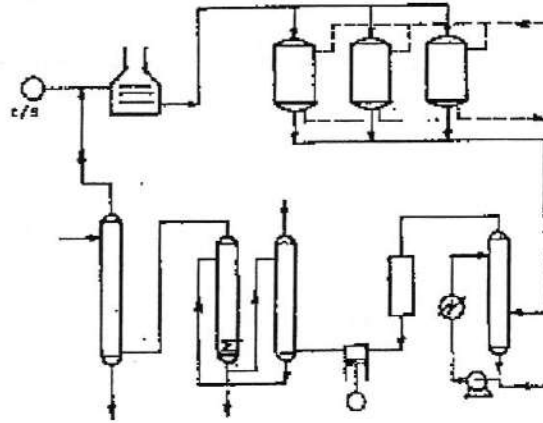


قام باعداده من الشبكة الإلكترونية المهندس : مهند الكاطع

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

الشكل الرقم ١٤

إنتاج البيوتاديين من البيوتان



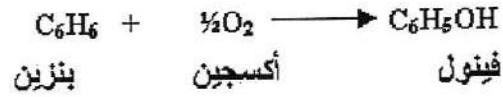
3. مواد ناتجة من الأروماتيات :

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

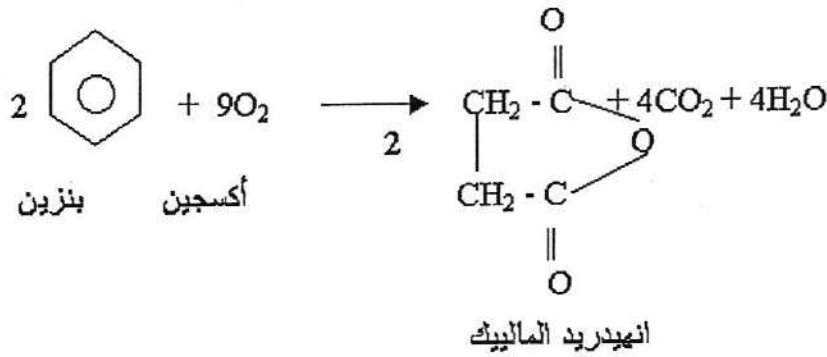
قام بإعداده من الشبكة الإلكترونية المهندس : مهند الكاطع

أ. أكسدة الأروماتيات

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



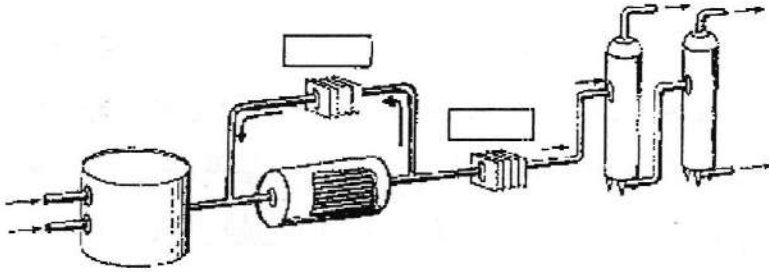
يستخدم في الأكسدة حفازات مثل أكسيد الفاناديوم V_2O_5 ، وأكسيد التنجستين WO_3 ، وأكسيد الموليبدنيوم MoO_3 والبلاتين. ويتم التفاعل في حرارة $300-400^\circ\text{C}$ م تحت ضغط مرتفع $150-200$ بار، مع استخدام الهواء أو الأكسجين. هذا التفاعل ليس له أهمية صناعية، ولكن تفاعلات فتح حلقة البنزين لتكون أنهيدريد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



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

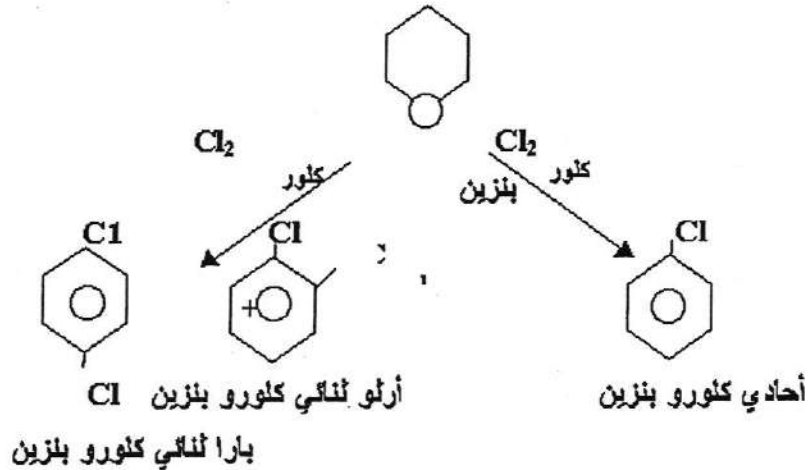
الشكل الرقم ١٥

مصنع إنتاج أنهيدريد المالبيك



ب. كلورة البنزين

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



قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

(٣) ظروف التفاعل

الحرارة ٨٠-١٠٠°م

الضغط عادي

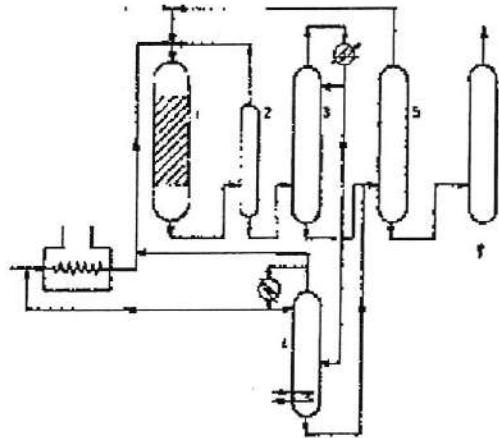
العامل الحفاز كلوريدات الألومنيوم، الحديد، القصدير

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

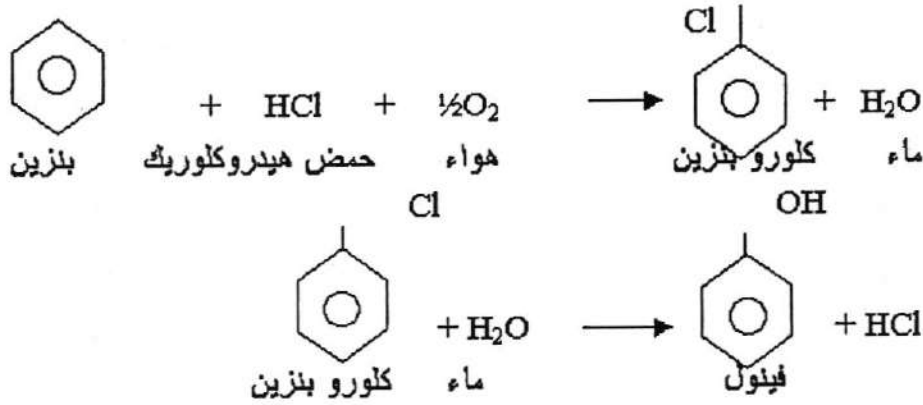
ج. الفينول

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

الشكل ١٦ إنتاج الفينول من البنزين



قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

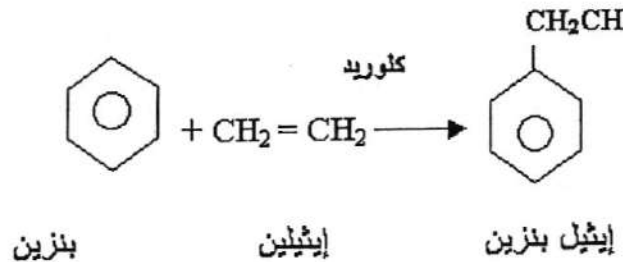


د. ألكلة الأروماتيات

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

(1) إيثيل البنزين

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

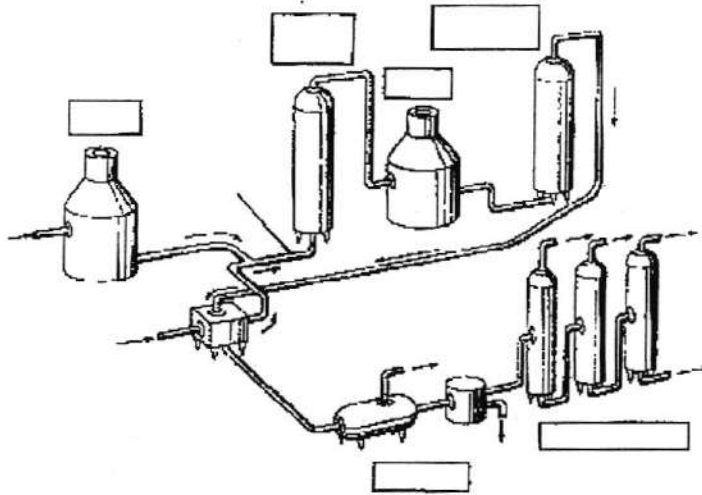


قام باعداده من الشبكة الإلكترونية المهندس : مهند الكاطع

(2) الإستايرين : نيسا كحاره

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

الشكل الرقم ١٧ مصنع إنتاج الإستايرين

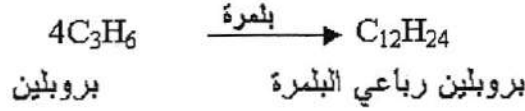


الشكل ١٨ - مصنع بوليسار (Polysar) لإنتاج مونومر الأيستاييرين

(3) دوديسيل بنزين

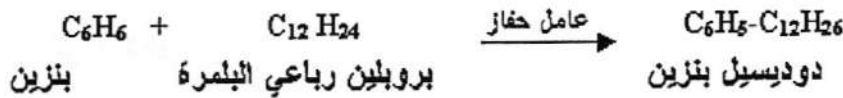
قام باعداده من الشبكة الإلكترونية المهندس : مهند الكاطع

يتم ألكلة البنزين بواسطة أوليفينات طويلة السلسلة مثل الدوديسين. ويتم تكوين الدوديسين بواسطة البلمرة الرباعية للبروبلين التي تكون البروبلين رباعي البلمرة Propylene Tetramer كالاتي :



قام العالمان ايفرنج وبيترز Evering & Peters ببلمرة البروبلين بواسطة عامل حفاز مكون من فلوريد الهيدروجين وثالث فلوريد البورون HF-BF₃ في حرارة 40-60° م، وتحت ضغط مناسب للاحتفاظ بالحالة السائلة، مع استخدام كميات كبيرة من البروبان كوسيط لتخفيف التفاعل، وأمكن الحصول على كميات كبيرة من الأوليفينات ذات سلسلة كربونية من ١٢ إلى C₁₂-C₁₅ . ١٥

قام كذلك العلماء الثلاثة فونتانا وأوبلاذ وكيدر Fontana, Oblad , Kidder بتحضير البروبلين رباعي البلمرة بكميات كبيرة باستخدام عامل حفاز مكون من فلوريد الهيدروجين وثالث بروميد الألومنيوم HBr-AlBr₃ ، واستخدام البروبان كمذيب لتخفيف وسط التفاعل. وأجرى التفاعل في حرارة - ٤٠ إلى ٢٦° م لإنتاج البروبلين رباعي البلمرة. يستخدم البروبلين رباعي البلمرة في ألكلة البنزين كالاتي :



لقد وجد أن كلاً من كلوريد الهيدروجين أو فلوريد الهيدروجين أو حامض الكبريتيك كلها عوامل حفازة جيدة لإتمام عملية ألكلة البنزين، باستخدام نسبة معينة من البنزين والبروبلين رباعي البلمرة، يعطي حامض الكبريتيك كميات كبيرة من دوديسيل البنزين أكثر من استخدام فلوريد الهيدوجين أو كلوريد الهيدروجين، إلا أن الناتج يكون ملوثاً بواسطة أوليفينات غير مرغوبة يصعب إزالتها .

قام باعداده من الشبكة الإلكترونية المهندس : مهند الكاطع

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

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

هـ. نترتة الأروماتيات

(1) نترتة البنزين

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

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

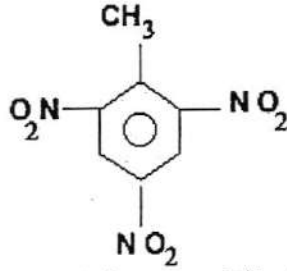


(2) نترتة الطولوين

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

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

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



مفرق ثلاثي نيتروبولوين نت ن ت



قام باعداده من الشبكة الألكترونية المهندس : مهند الكاطع

Second: Cooling:

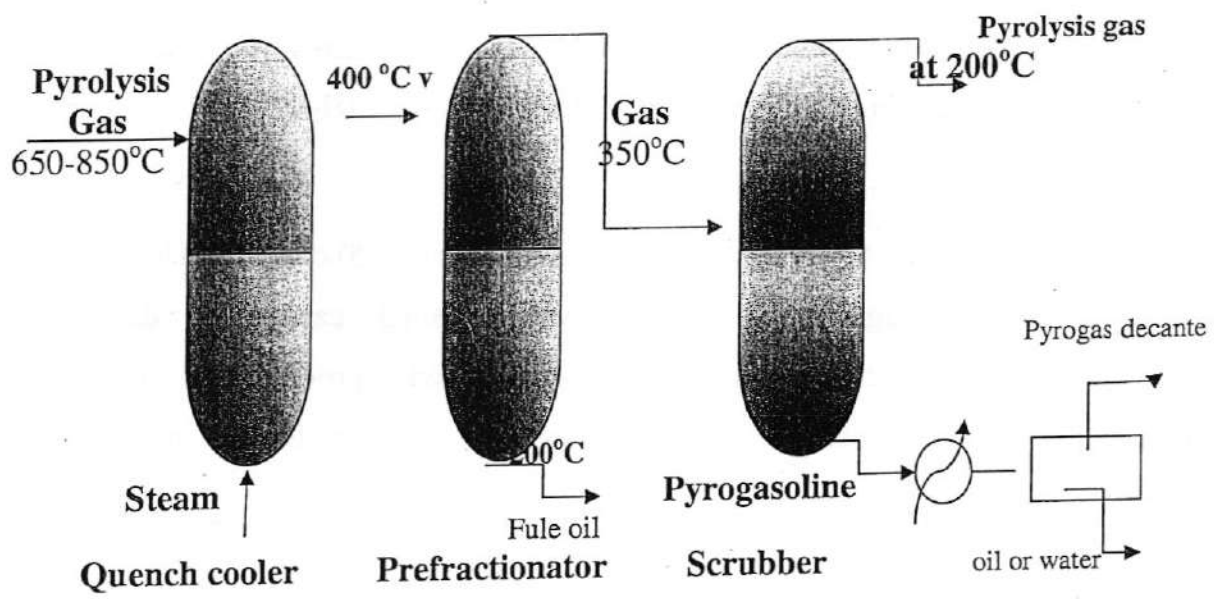
Effluent from steam cracking furnace with temp. 800°C contains a lot of active unsaturated compounds, thus cooling process (quenching) must be carried out for the following:

- 1- The gums and polymeric compounds which form as a result of side reactions must be excluded.
- 2- Recovery of thermal energy as steam

Cooling stages:

Cooling is carried out in 2-3 stages according to feed as follows:

- 1- Quenching (rapid and immediate) and production of high pressure steam.
- 2- Primary fractionation: for product of thermal cracking in case of feed stock and separation of fuel oil.



Quenching:

Is carried out first in TLE (Transfer line exchanger)

To a temp. of (375-500°C) by using hot water in the upper part of tubular furnace and production of high pressure steam which is used to operate the compressors in the same complex.

Final cooling:

Cooling is carried out to about 40°C as follows:

a-Gas feed: direct treatment in water quench unit; where pyro gas leaves from the top of washing tower while pyro gasoline leaves with washing water from the bottom of the washing tower, pyro gasoline is separated, wash water is recycled after cooling in heat exchangers.

b-Liquid feed: cooling is carried out first using direct wash with oil such as gas oil then fractional distillation is carried out for fuel oil separation from heavy gasoline fraction. During direct washing products temp. decrease to 200-220°C then products are introduced to primary distillation tower to separate fuel oil and washing gas, temp. of product is reduced to about 100-110°C, Final cooling is about 40°C.

Third: Compression:

Pyro. gas contains some impurities with different concentrations differs according to feed type and operating conditions. Impurities are acids gases (H_2S, CO_2), acetylene and water.

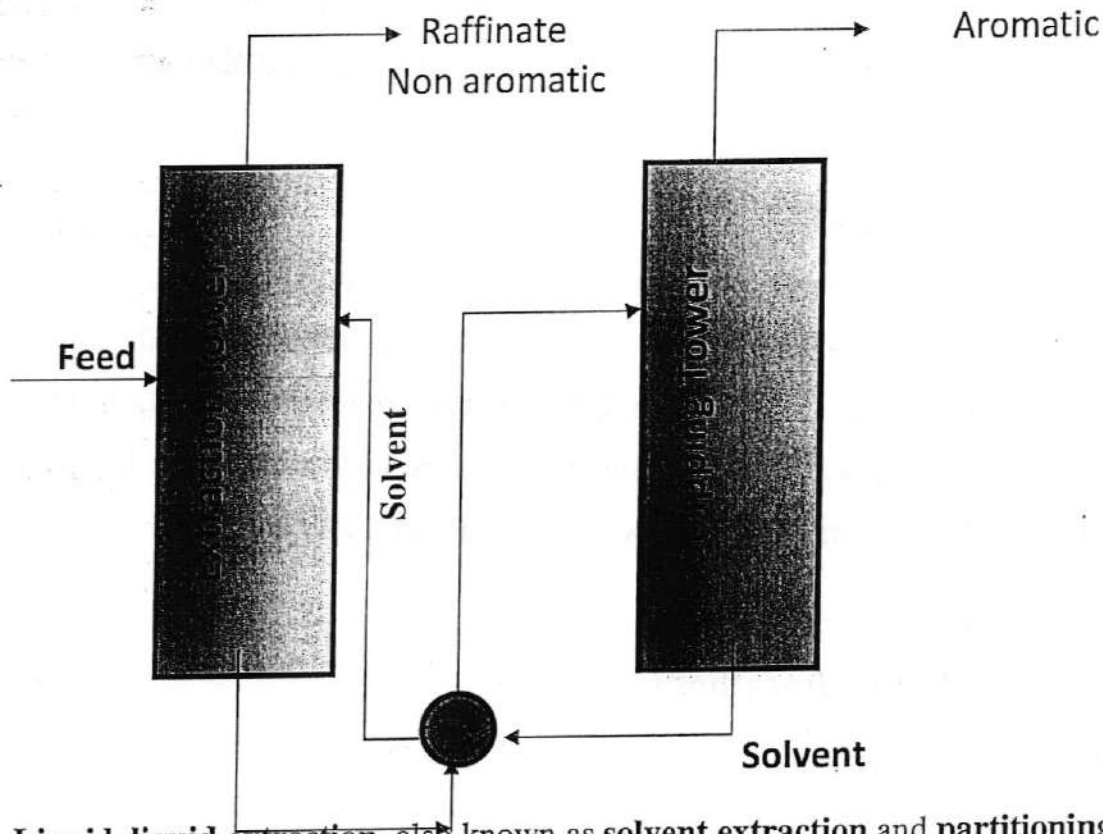
The compression of gas to 34 atm. occur in multiple stages (4-5). Condensed HCS are removed from these stages. Acids gases removal is usually carried out during compression using soda or amine wash unit, then gas is dried to prevent hydrated and ice formation when the gas is cooled to low temp. during the distillation under pressure.

2- steam cracking of hydrocarbons which typically produces a cracked naphtha product commonly referred to as *pyrolysis gasoline*, *pyrolysis gas* or *pygas*. The pyrolysis gasoline typically consists of C₆ to C₈ aromatics, heavier aromatics containing 9 to 11 or 12 carbon atoms, and non-aromatic cyclic hydrocarbons (naphthenes) containing 6 or more carbon atoms.

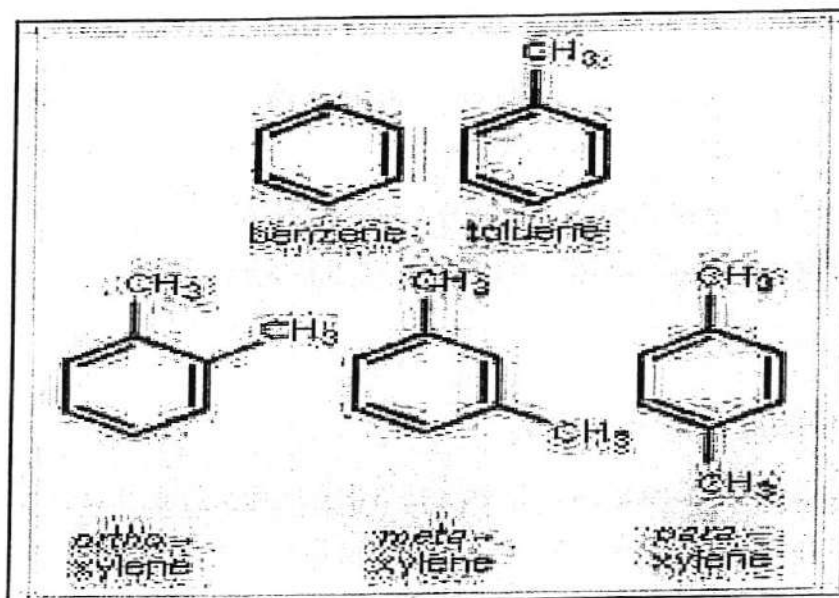
Aromatics separation

1-Solvent extraction:

The BTX aromatics can be extracted from catalytic reformat or from pyrolysis gasoline by many different methods. Most of those methods, but not all, involve the use of a solvent either for liquid-liquid extraction.



Liquid-liquid extraction, also known as solvent extraction and partitioning, is a method used to extract of a substance from one liquid phase into another liquid phase. Liquid-liquid extraction is a basic technique in chemical laboratories, where it is performed using a separatory funnel.



Raw material for basic for PCs.

Uses: Plastic, rubber, fiber, resin adhesive, , coating, detergents and plasticizer

World production of BTX:

The BTX aromatics are very important petrochemical materials. Global consumption of benzene, estimated at more than 40,000,000 tons in 2010, showed an unprecedented growth of more than 3,000,000 tons from the level seen in 2009. Likewise, the para-xylene consumption showed unprecedented growth in 2010, growing by 2,800,000 tons, a full ten percent growth from 2009.

Production of BTX Hydrocarbons

1-catalytic reforming of naphtha in petroleum refinery.

Catalytic reforming usually utilizes a feedstock naphtha that contains non-aromatic hydrocarbons with 6 to 11 or 12 carbon atoms and typically produces a *reformate* product containing C₆ to C₈ aromatics (benzene, toluene, xylenes) as well as paraffins and heavier aromatics containing 9 to 11 or 12 carbon atoms.

Application: Produce high-purity cyclohexane by liquid-phase catalytic hydrogenation of benzene.

Description: The main reactor (1) converts essentially all the feed isothermally in the liquid phase at a thermodynamically-favorable low temperature using a continuously-injected soluble catalyst. The catalyst's high activity allows use of low hydrogen partial pressure, which results in fewer side reactions, e.g., isomerization or hydrocracking. The heat of reaction vaporizes cyclohexane product and, using pumparound circulation through an exchanger, also generates steam (2). With the heat of reaction being immediately removed by vaporization, accurate temperature control is assured. A vapor-phase fixed-bed finishing reactor (3) completes the catalytic hydrogenation of any residual benzene. This step reduces residual benzene in the cyclohexane product to very low levels. Depending on the purity of the hydrogen make-up gas, the stabilization section includes either an LP separator (4) or a small stabilizer to remove the light ends.

A prime advantage of the liquid-phase process is its substantially lower cost compared to vapor phase processes: investment is particularly low because a single, inexpensive main reactor chamber is used compared to multiple-bed or tubular reactors used in vapor phase processes. Quench gas and unreacted benzene recycles are not necessary and better heat recovery generates both the cyclohexane vapor for the finishing step and a greater amount of steam. These advantages result in lower investment and operating costs. Operational flexibility and reliability are excellent; changes in feedstock quality and flows are easily handled. Should the catalyst be deactivated by feed quality upsets, fresh catalyst can be injected without shutting down.

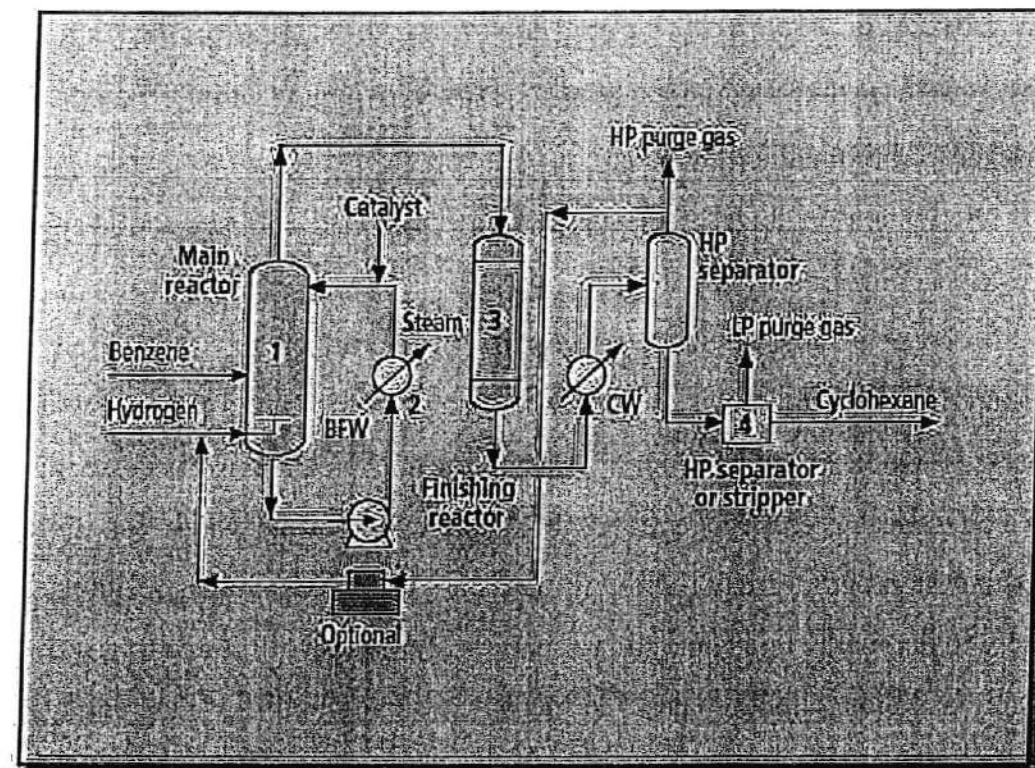
Yield: 1.075 kg of cyclohexane is produced from 1 kg of benzene.

million mtpy. Four additional process units, with a total design capacity of 600,000 mtpy, are in design and construction.

✓ Uses: Raw materials or intermediate for production of:

- 1- Phenol-formaldehyde resins
- 2- Bisphenol(for production of epoxy)
- 3-Caprolactum(for production of Nylon6 monomer)
- 4-Adipic acid (for production of Nylon 66 monomer)
- 5- Salicylic acid(Aspirin production)
- 6-Phenol alkyl (Rubber chemical) or(production of Detergent).

✓ 12-Cyclohexane

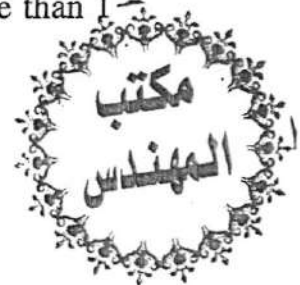


alphanemethylstyrene (AMS), catalyzed by mineral acid. This unique design achieves a very high selectivity to phenol, acetone and AMS without using recycle acetone. The high total yields from oxidation and decomposition combine to achieve 1.31 wt cumene/wt phenol without tar cracking. Decomposed catalyst is neutralized.

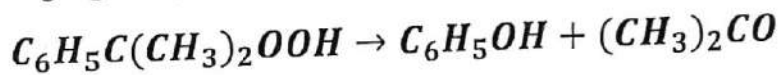
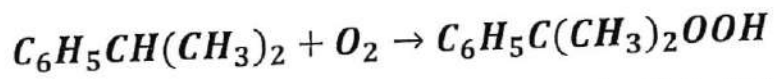
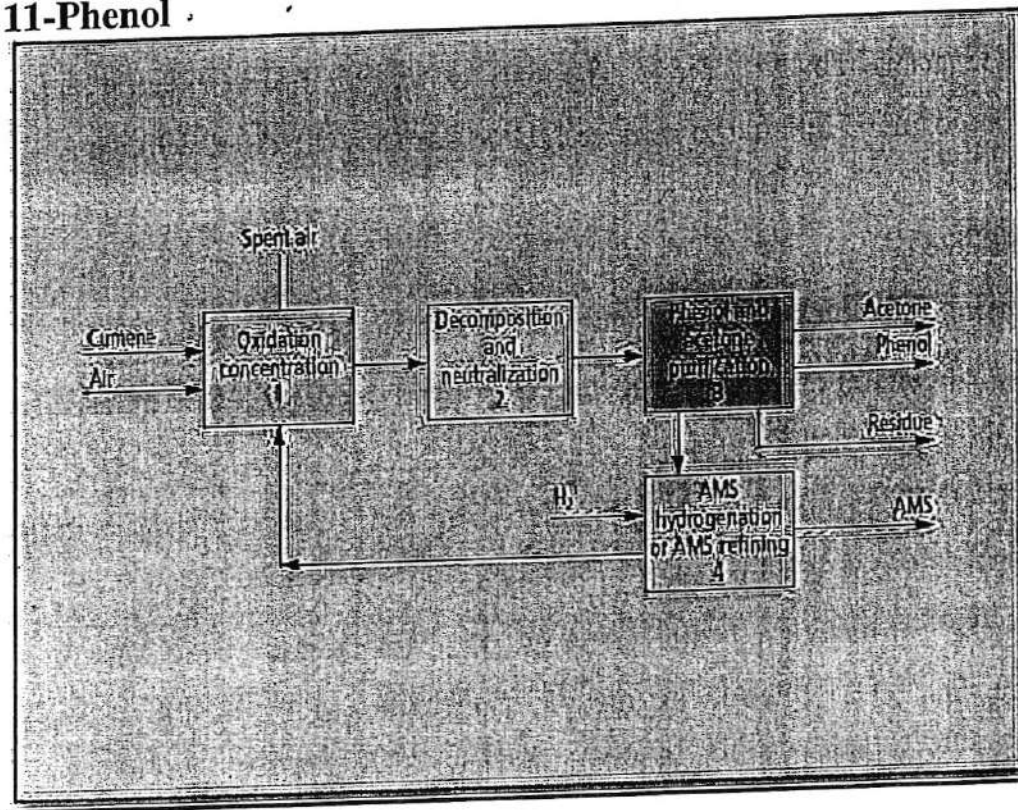
Phenol and acetone purification (3): Phenol and acetone are separated and purified. A small amount of byproduct is rejected as heavy residue.

AMS hydrogenation or AMS refining (4): AMS is hydrogenated back to cumene and recycled to oxidation, or AMS is refined for sale. Cumene peroxidation is the preferred route to phenol, accounting for more than 90% of world production. The Sunoco/UOP Phenol process features low feedstock consumption (1.31 wt cumene/wt phenol) without tar cracking, avoiding the expense and impurities associated with tar cracking. High phenol and acetone product qualities are achieved through a combination of minimizing impurity formation and efficient purification techniques. Optimized design results in low investment cost along with low utility and chemicals consumption for low variable cost of production. Design options for byproduct alphanemethylstyrene (AMS) allow producers to select the best alternative for their market: hydrogenate AMS back to cumene, or refine AMS for sale. No acetone recycle to the decomposition (cleavage) section, simplified neutralization, and no tar cracking make the Sunoco/UOP Phenol process easier to operate.

Commercial plants: The Sunoco/UOP Phenol process is currently used in 11 plants worldwide having total phenol capacity of more than 1



11-Phenol



Phenol acetone

Application: The Sunoco/UOP phenol process produces high-quality phenol and acetone by liquid-phase peroxidation of cumene.

Description: Key process steps:

Oxidation and concentration (1): Cumene is oxidized to cumene hydroperoxide (CHP). A small amount of dimethylphenylcarbinol (DMPC) is also formed, but low-pressure and low-temperature oxidation results in very high selectivity of CHP. CHP is then concentrated and unreacted cumene is recycled back to the oxidation section.

Decomposition and neutralization (2): CHP is decomposed to phenol and acetone, accompanied by dehydration of DMPC to

to achieve the oxidation and dehydrogenation reactions. In oxidative reheat, oxygen is introduced to oxidize part of the hydrogen produced over a proprietary catalyst to reheat the process gas and to remove the equilibrium constraint for the dehydrogenation reaction. The process achieves up to about 80% EB conversion per pass, eliminates the costly interstage reheater, and reduces superheated steam requirements. For existing SM producers, revamping to SMART SM may be the most cost-effective route to increased capacity.

Economics: (Classic) 500,000 mtpy, ISBL, US Gulf Coast:

Investment, US\$ million 78

Ethylbenzene, ton/ton SM 1.055

Utilities, US\$/mton SM 29

Commercial plants: Currently, 36 operating plants incorporate the Lummus / UOP Classic Styrene technology. Seven operating facilities are using the SMART process technology. Many future units using the SMART process are expected to be retrofits of conventional units, since the technology is ideally suited for revamps.

EB

S

Application: To produce polymer-grade styrene monomer (SM) by dehydrogenating ethylbenzene (EB) to form styrene using the Lummus/UOP "Classic" styrene process for new plants and the Lummus/UOP SMART process for revamps involving plant capacity expansion.

Description: In the Classic SM process, EB is catalytically dehydrogenated to styrene in the presence of steam. The vapor phase reaction is carried out at high temperature under vacuum. The EB (fresh and recycle) is combined with superheated steam, and the mixture is dehydrogenated in a multistage reactor system (1). A heater reheats the process gas between stages. Reactor effluents are cooled to recover waste heat and condense the hydrocarbons and steam. Uncondensed offgas—containing mostly hydrogen—is compressed and is used as fuel. Condensed hydrocarbons from an oil/water separator (2) are sent to the distillation section. Process condensate is stripped to remove dissolved aromatics.

A fractionation train (3,4) separates high-purity styrene product, unconverted EB, which is recycled, and the relatively minor byproduct tar, which is used as fuel. Toluene is produced (5,6) as a minor byproduct and benzene (6) is normally recycled to the upstream EB process.

Typical SM product purity ranges from 99.85% to 99.95%. The process provides high-product yield due to a unique combination of catalyst and operating conditions used in the reactors and the use of a highly effective polymerization inhibitor in the fractionation columns.

The SMART SM process is the same as Classic SM except that oxidative reheat technology is used between the dehydrogenation stages of the multistage reactor system (1). Specially designed reactors are used

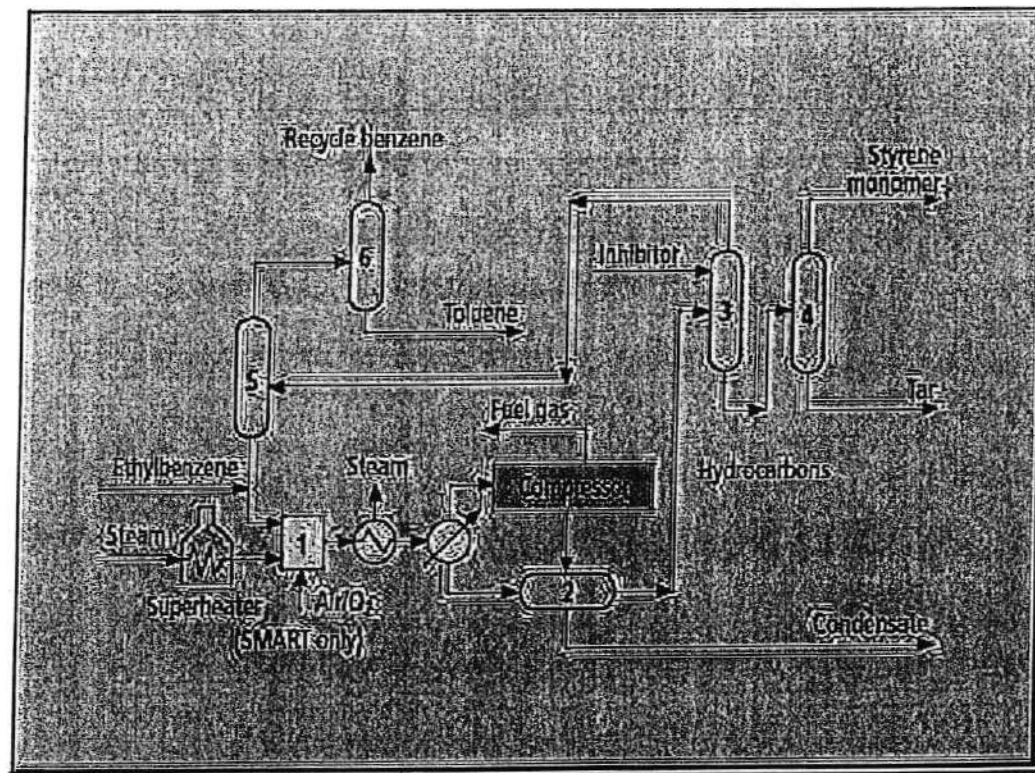
Electricity, kWh	20
Water, cooling m ³	3
Steam, mtons (export)	1.3
Hot oil, 10 ⁶ kcal	0.6

Commercial plants: Three commercial plants are in operation in Argentina and Canada with capacities from 140,000 to 816,000 mtpy. They process ethylene feedstocks with purities ranging from 75% ethylene to polymer-grade ethylene. An 850,000-mtpy unit using dilute ethylene is currently under construction.

Uses:

0.5 consumption of B:in EB production: which is used in production of styrene.

× **10-Styrene** $C_6H_5CH = CH_2$



CD structure. The process is able to handle a wide range in ethylene feed composition—from 10% to 100% ethylene.

Description: The CD alkylator stripper (1) operates as a distillation column. Alkylation and distillation occur in the alkylator in the presence of a zeolite catalyst packaged in patented structured packing. Unreacted ethylene and benzene vapor from the alkylator top are condensed and fed to the finishing reactor (2) where the remaining ethylene reacts over zeolite catalyst pellets. The alkylator stripper bottoms is fractionated (4, 5) into EB product, polyethylbenzenes and flux oil. The polyethylbenzenes are transalkylated with benzene over zeolite catalyst pellets in the transalkylator (3) to produce additional EB. The ethylene can be polymer grade or, with only minor differences in the process scheme, dilute ethylene containing as little as 10 mol% ethylene as in FCC offgas. Reactors are designed for 3 to 6 years of uninterrupted runlength. The process does not produce any hazardous effluent. Low operating temperatures allow using carbon steel for all equipment.

Yields and product quality: Both the alkylation and trans-alkylation reactions are highly selective—producing few byproducts. The EB product has high purity (99.9 wt% minimum) and is suitable for styrene-unit feed. Xylene make is less than 10 ppm. The process has an overall yield of 99.7%.

Economics: The EB process features consistent product yields, highproduct purity, low-energy consumption, low investment cost and easy, reliable operation.

Investment (500,000 tpy, ISBL Gulf Coast), US\$: 17 million

Raw materials and utilities, based on one metric ton of EB:

Ethylene, kg	265
Benzene, kg	738

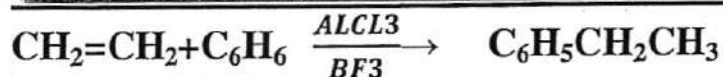
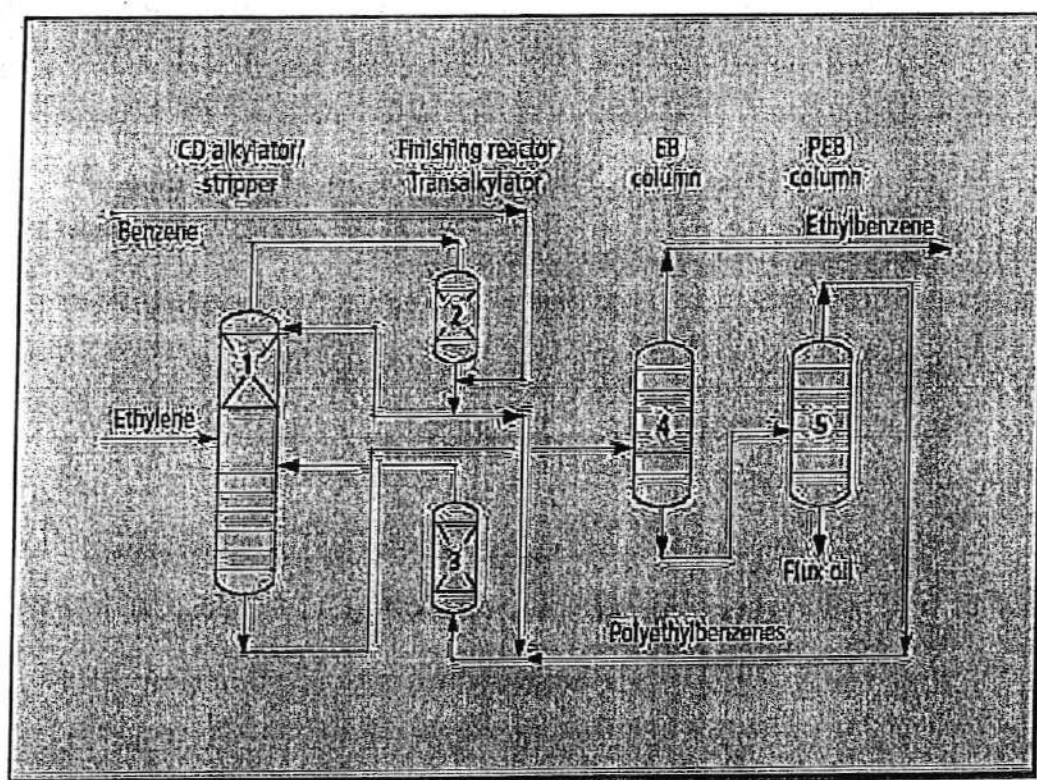
Electricity, kWh 35

Water, cooling, m³ 15

Commercial plants: The Uhde (Edeleanu) proprietary MTBE process has been successfully applied in five refineries. The accumulated licensed capacity exceeds 1 MMtpy.

Uses: Octane booster.

* 9-Ethylbenzene C₆H₅CH₂CH₃



Application: Advanced technology to produce high-purity ethylbenzene (EB) alkylating benzene with ethylene using patented catalytic distillation (CD) technology. The CDTECH EB process uses a specially formulated zeolite alkylation catalyst packaged in a proprietary

uniform concentration profiles within the reactor and, most important, avoids hot spot formation. Undesired side reactions, such as the formation of dimethyl ether (DME), are minimized.

The reactor inlet temperature ranges from 45°C at start-of-run to about 60°C at end-of-run conditions. One important factor of the two stage system is that the catalyst may be replaced in each reactor separately, without shutting down the MTBE unit.

The catalyst used in this process is a cation-exchange resin and is available from several catalyst manufacturers. Isobutene conversions of 97% are typical for FCC feedstocks. Higher conversions are attainable when processing steam-cracker C4 cuts that contain isobutene concentrations of 25%.

MTBE is recovered as the bottoms product of the distillation unit. The methanol-rich C4 distillate is sent to the methanol-recovery section. Water is used to extract excess methanol and recycle it back to process. The isobutene-depleted C4 stream may be sent to a raffinate stripper or to a molsieve-based unit to remove other oxygenates such as DME, MTBE, methanol and tert-butanol.

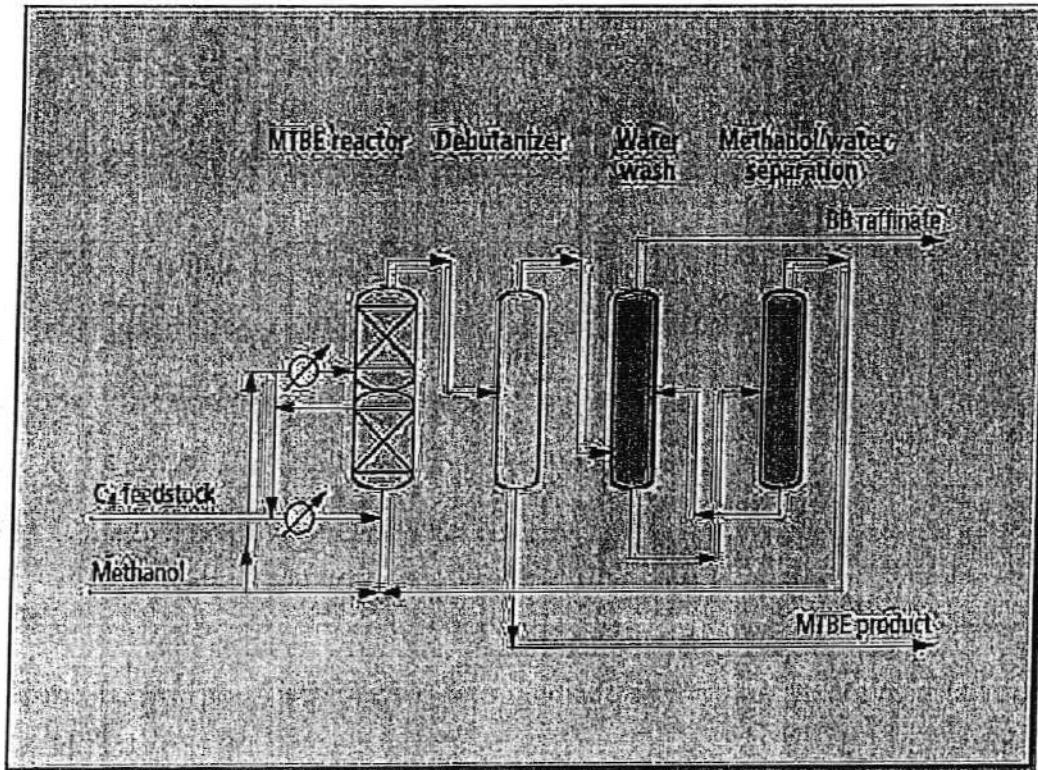
Very high isobutene conversion, in excess of 99%, can be achieved through a debutanizer column with structured packings containing additional catalyst. This reactive distillation technique is particularly suited when the raffinate-stream from the MTBE unit will be used to produce a high-purity butene-1 product.

For a C4 cut containing 22% isobutene, the isobutene conversion may exceed 98% at a selectivity for MTBE of 99.5%.

Utility requirements, (C4 feed containing 21% isobutene; per metric ton of MTBE):

Steam, LP, kg	900
Steam, MP, kg	100

× 8-Methyl-Tetra-Butyl-Ether (MTBE) $(CH_3)_3COCH_3$



Application: The Uhde (Edeleanu) MTBE process combines methanol and isobutene to produce the high-octane oxygenate—methyl tertiary butyl ether (MTBE).

Feeds: C₄-cuts from steam cracker and FCC units with isobutene contents range from 12% to 30%.

Products: MTBE and other tertiary alkyl ethers are primarily used in gasoline blending as an octane enhancer to improve hydrocarbon combustion efficiency.

Description: The technology features a two-stage reactor system of which the first reactor is operated in the recycle mode. With this method, a slight expansion of the catalyst bed is achieved which ensures very

ACE is then fractionated and purified into high-quality products. The products' recovery and purification is a highly efficient and low-energy consumption process.

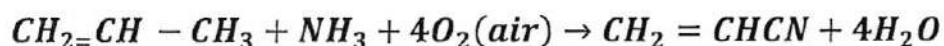
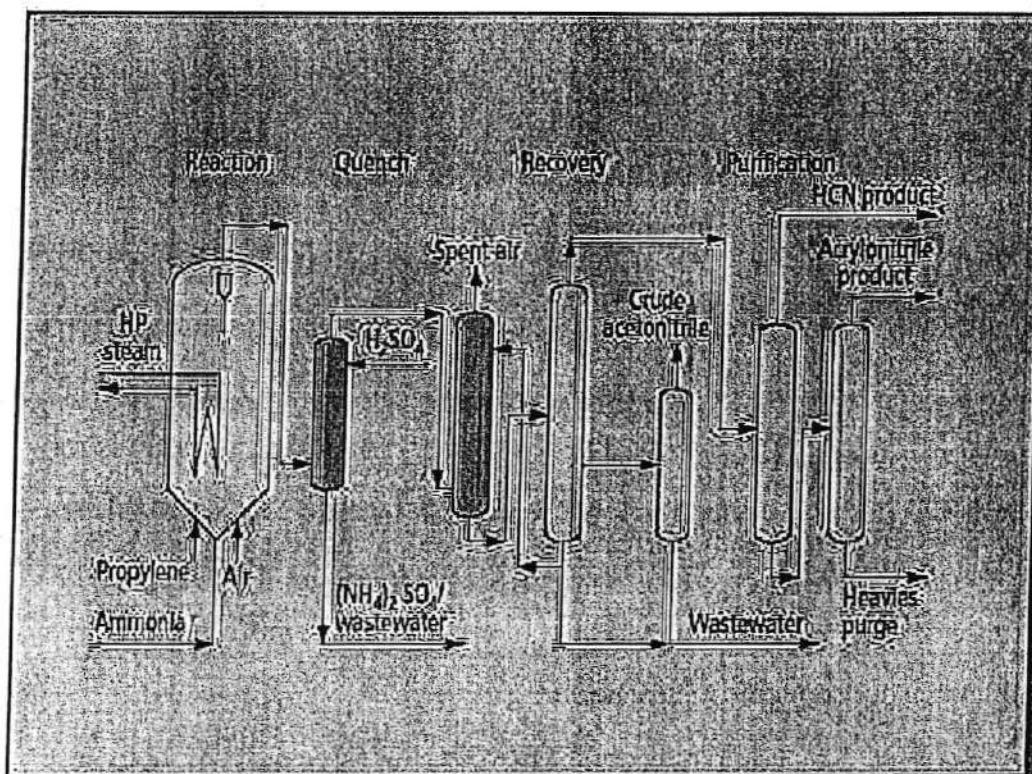
This ACRN technology minimizes the amount of aqueous effluent, a major consideration for all acrylonitrile producers. This ACRN technology is based on a high-activity, high-throughput catalyst. The propylene conversion is 99% with a selectivity of 85% to useful products of ACRN, HCN, and ACE. The DuPont catalyst is a mechanically superior catalyst, resulting in a low catalyst loss. DuPont has developed a Catalyst Bed Management Program (CBMP) to maintain the properties of the catalyst bed inside the reactor at optimal performance throughout the operation. The catalyst properties, the CBMP and proprietary reactor internals provide an optimal performance of the ACRN reactor, resulting in high yields.

With over 30 years of operating experience, DuPont has developed know-how to increase the onstream factor of the plant. This knowhow includes the effective use of inhibitors to reduce the formation of cyanide and nitrile polymers and effective application of an antifoulant system to increase onstream time for equipment.

Commercial plants: DuPont Chemical Solution Enterprise, Beaumont, Texas (200,000 mtpy).

Uses: For production of Acrylic fibers, flexible plastic, Rubber And resins.

7-Acrylonitrile $CH_2 = CHCN$



Application: A process to produce high-purity acrylonitrile and high-purity hydrogen cyanide from propylene, ammonia and air. Recovery of byproduct acetonitrile is optional.

Description: Propylene, ammonia, and air are fed to a fluidized bed reactor to produce acrylonitrile (ACRN) using DuPont's proprietary catalyst system. Other useful products from the reaction are hydrogen cyanide (HCN) and acetonitrile (ACE). The reaction is highly exothermic and heat is recovered from the reactor by producing high-pressure steam. The reactor effluent is quenched and neutralized with a sulfuric solution to remove the excess ammonia.

The product gas from the quench is absorbed with water to recover the ACRN, HCN, and ACE. The aqueous solution of ACRN, HCN, and

reactor is specially designed to fully react all of the EO and to minimize back-mixing, which promotes enhanced selectivity to MEG.

Excess water from the reactor effluent is efficiently removed in a multi-effect evaporation system (2). The last-effect evaporator overhead produces low-pressure steam, which is a good low-level energy source for other chemical units or other parts of the EO/MEG process. The concentrated water/glycols stream from the evaporation system is fed to the water column (3) where the remaining water and light ends are stripped from the crude glycols. The water-free crude glycol stream is fed to the MEG refining column (3) where polyester-grade MEG, suitable for polyester fiber and PET production, is recovered. DEG and TEG exiting the base of the MEG refining column can be recovered as high-purity products by subsequent fractionation.

Economics: The conversion of EO to glycols is essentially complete. The reaction not only generates the desired MEG, but also produces DEG and TEG that can be recovered as coproducts. The production of more DEG and TEG may be desirable if the manufacturer has a specific use for these products or if market conditions provide a good price for DEG and TEG relative to MEG. A catalyzed process will produce less heavy glycols. The ability to operate in catalyzed or uncatalyzed mode provides flexibility to the manufacturer to meet changing market demands.

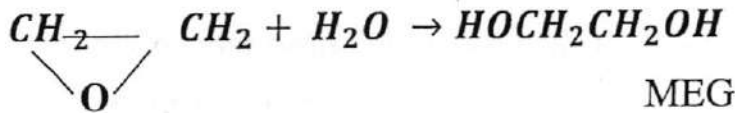
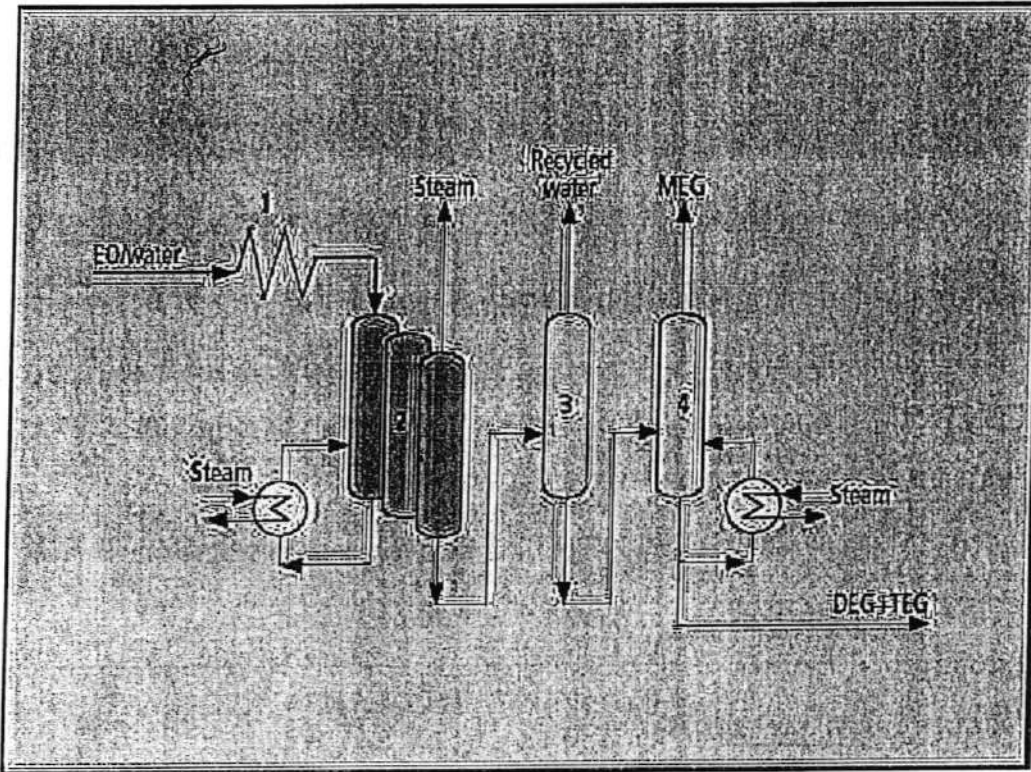
Commercial plants: Since 1954, 18 UCC-designed glycol plants have been started up or are under construction.

Uses:

- 1-Polyester(fibers and films).
- 2-Anti freeze agent.
- 3-Gas drying.
- 4-Manufacturing of plastizers.

Dar
75/2

6-Ethylene glycol $HOCH_2CH_2OH$



Application: To produce ethylene glycols (MEG, DEG, TEG) from ethylene oxide (EO) using Dow's Meteor process.

Description: In the Meteor Process, an EO/water mixture is preheated and fed directly to an adiabatic reactor (1), which can operate with or without a catalyst. An excess of water is provided to achieve high selectivities to monoethylene glycol (MEG). Diethylene (DEG) and triethylene (TEG) glycols are produced as coproducts. In a catalyzed mode, higher selectivities to MEG can be obtained, thereby reducing DEG production to one-half that produced in the uncatalyzed mode. The

The PVC slurry, containing VCM, is continuously fed to the stripping column (1). The slurry passes counter-currently to steam, which is fed into the base of the column. The proprietary internals of the column are specially designed to ensure intimate contact between the steam and the PVC slurry and to ensure that no PVC particles remain inside the column. All process operations, including grade change, are automatically done in a completely closed system.

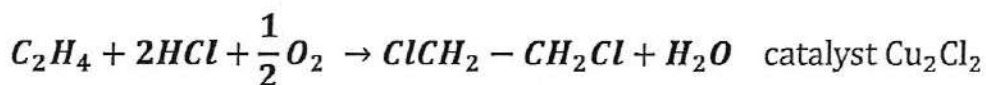
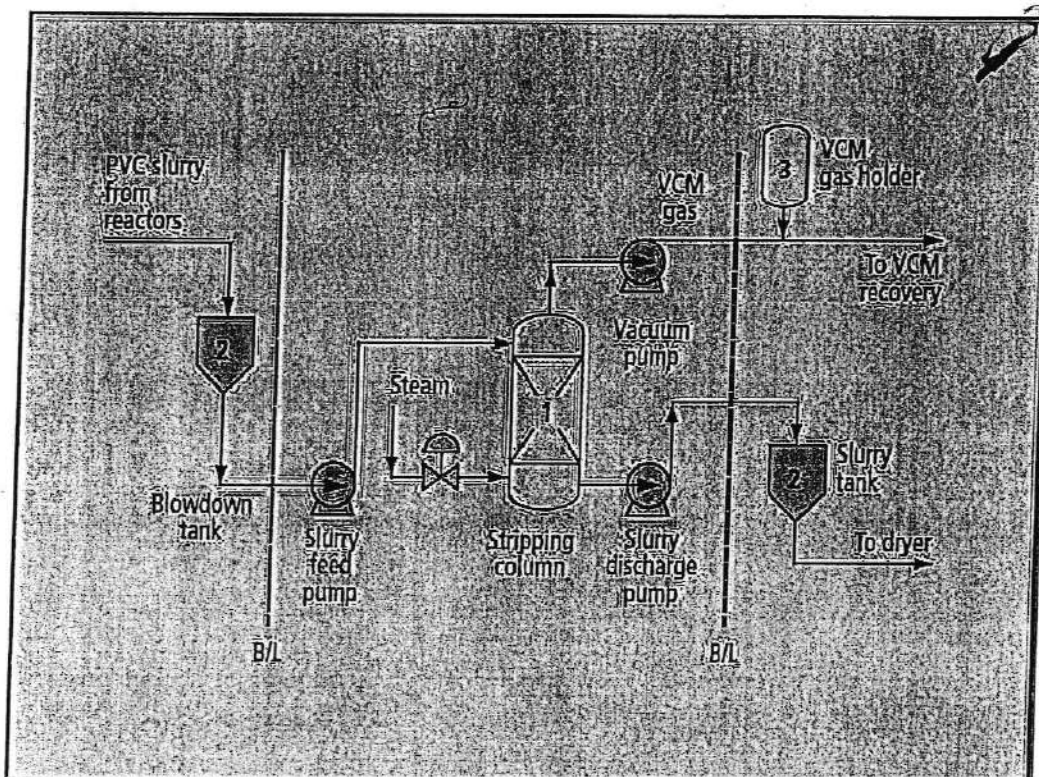
V.P.S. While steam stripping is widely used, this proprietary technology, which involves sophisticated design and know-how of the column, offers attractive benefits to existing PVC plant sites.

The process design is compact with a small area requirement and low investment cost. The size of the column is 2.5 t/h to 30 t/h.

Economics:

Steam 130 kg/t of PVC

Commercial plants: Chisso has licensed the technology to many PVC producers worldwide. More than 100 columns of the Chisso process are under operation or construction, and total capacity exceeds 5 million tpy of PVC.

5-Vinylchloride monomer VCM $\text{CH}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ DA
File

Application: Adding a stripping column to existing polyvinyl chloride (PVC) plants to remove vinyl chloride monomer (VCM) from PVC slurry. The recovered VCM can be reused in the PVC process, without any deterioration of PVC polymer quality.

Description: PVC slurry discharged from reactors contains significant amounts of VCM (>30,000 ppm) even after initial flashing. This process effectively removes the remaining VCM so that the monomer is recovered and reused. Recycling of raw materials drastically reduces VCM emissions from the following dryer. There is no significant change in PVC quality after stripping. Residual VCM level in the PVC product can be lowered below 1 ppm, and, in some cases, below 0.1 ppm.

correct selection of the NH_3 / EO ratio and recycling of amines produces the desired product mix. The reactor products are sent to a separation system where ammonia (2) and water are separated and recycled to the reaction system. Vacuum distillation (4,5,6,7) is used to produce pure MEA, DEA and TEA. A saleable heavies tar byproduct is also produced. Technical grade TEA (85 wt%) can also be produced if required.

Yields: Greater than 98% on raw materials.

Economics: Typical performance data per ton amines MEA/DEA/TEA product ratio of 1/3 : 1/3 : 1/3

Ethylene oxide, t	0.82
Ammonia, t	0.19
Steam, t	5
Water, cooling, m^3	300
Electricity, kWh	30

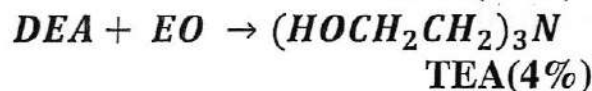
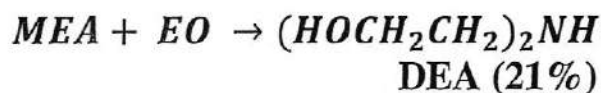
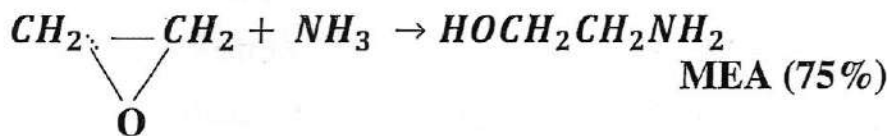
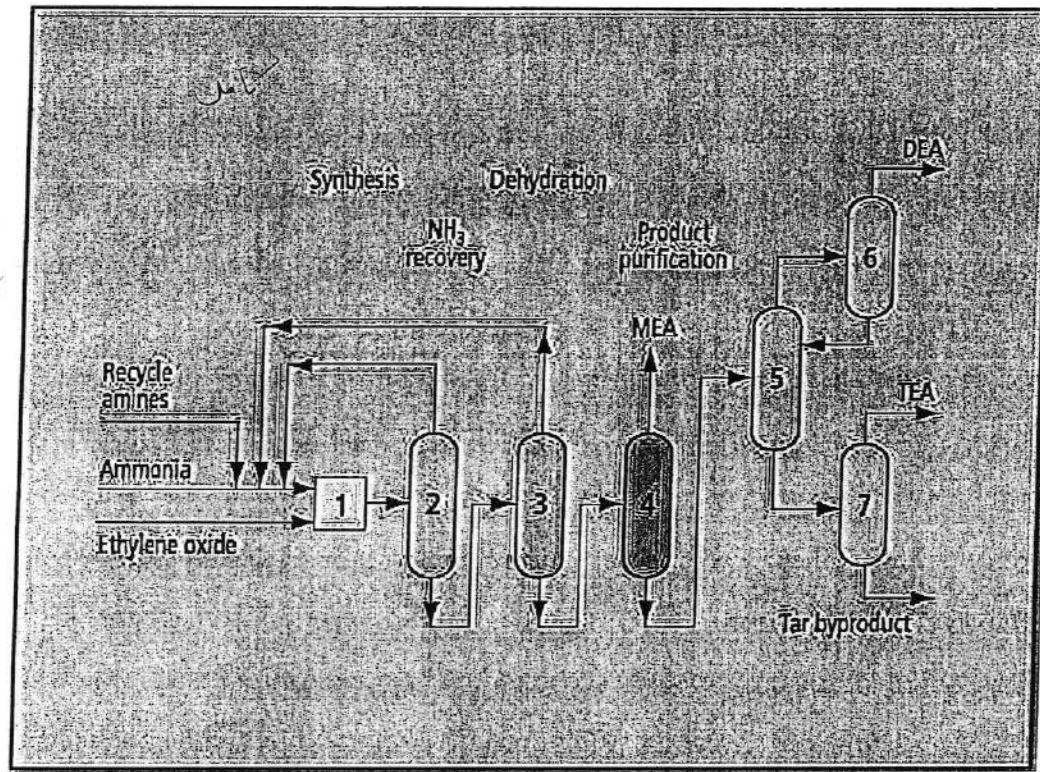
Commercial plants: One 20,000-mtpy original capacity facility.

Uses:

- 1-Gases softening.
- 2-Detergent production.
- 3-Corrosion stabilizers
- 4- Chlorinated HCs stabilizers :decrease its decomposition.

Da
discrip

4-Ethanolamines, MEA, DEA & TEA



Application: To produce mono-(MEA), di-(DEA) and triethanolamines (TEA) from ethylene oxide and ammonia.

Description: Ammonia solution, recycled amines and ethylene oxide are fed continuously to a reaction system (1) that operates under mild conditions and simultaneously produces MEA, DEA and TEA. Product ratios can be varied to maximize MEA, DEA or TEA production. The

recombined and mixed with the recycle liquid from the recycle surge drum (6). This stream is charged to a unique bubble-column reactor (1).

Carbon monoxide is compressed and sparged into the reactor riser. The reactor has no mechanical moving parts, and is free from leakage/maintenance problems. The ACETICA Catalyst is an immobilized Rh complex catalyst on solid support, which offers higher activity and operates under less water conditions in the system due to heterogeneous system, and therefore, the system has much less corrosivity.

Reactor effluent liquid is withdrawn and flash-vaporized in the Flasher (2). The vaporized crude acetic acid is sent to the dehydration column (3) to remove water and any light gases. Dried acetic acid is routed to the finishing column (4), where heavy byproducts are removed in the bottom draw off. The finished acetic-acid product is treated to remove trace iodide components at the iodide removal unit (5).

Vapor streams from the dehydration column overhead contacted with methanol in the low-pressure absorber (8). Unconverted CO, methane, other light byproducts exiting in the vapor outlets of the high- and low-pressure absorbers and heavy byproducts from the finishing column are sent to the incinerator with scrubber (9).

Feed and utility consumption:

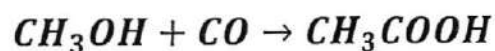
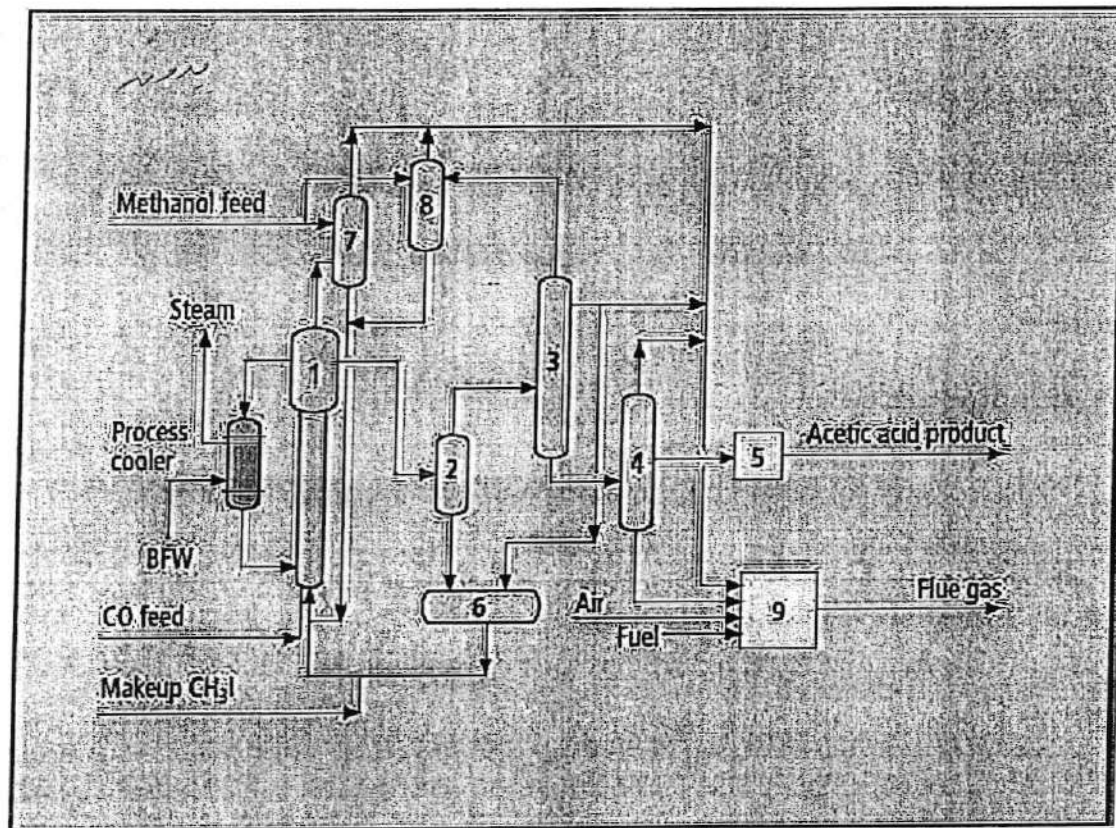
Methanol, mt/mt	0.539
CO, mt/mt	0.517
Power (@CO Supply 0 K/G), kWh/mt	129
Water, cooling, m ³ /mt	137
Steam @100 psig, mt/mt	1.7

Commercial plant: One unit is under construction for a Chinese client.

Cata: $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ + Promotor: Ba, K + Inhibitor AgCl, NaI, used as sphere to reduce pressure drop.

3-Acetic acid CH_3COOH

DA
discrip



Application: To produce acetic acid using the process, ACETICA. Methanol and carbon monoxide (CO) are reacted with the carbonylation reaction using a heterogeneous Rh catalyst.

Description: Fresh methanol is split into two streams and is contacted with reactor offgas in the high-pressure absorber (7) and light gases in the low-pressure absorber (8). The methanol, exiting the absorbers, are

high productivity Meteor EO catalyst, which has very high efficiencies at very high loadings.

Commercial plants: Union Carbide was the first to commercialize the direct oxidation process for EO in the 1930s. Since 1954, 18 Union Carbide- designed plants have been started up or are under construction. Three million tons of EO equivalents per year (approximately 20% of total world capacity) are produced in Union Carbide-designed plants.

Advantages:

Plant with one reactor work with high selectivity with low conversion for each cycle. Reactants used with high concentration which reduced the capital cost.

Disadvantages:

- 1- The demand for additional units e.g. oxygen separation unit (high purity).
- 2- The need of CO₂removal from recycle gas.
- 3- N₂ must be removed from recycle gas; additional units.

However oxidation by O₂ is more economic when high capacity production is used.

EO Uses:

- 1-In production of ethylene glycol(anti freeze agent).
- 2-Used as surfactant.
- 3-In production of polyester.
- 4-In manufacture of Hydraulic fluid.

Other old method utilized air for oxidation:

- 1-Two reactors and two absorber to complete oxidation of E to produce EO. T=260-290OC, P=10-13 atm.

Application: To produce ethylene oxide (EO) from the direct oxidation of ethylene using the Dow Meteor process.

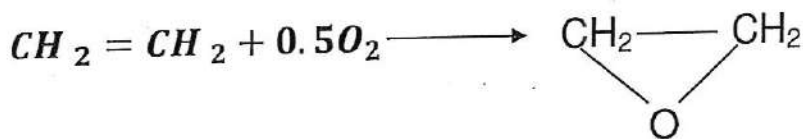
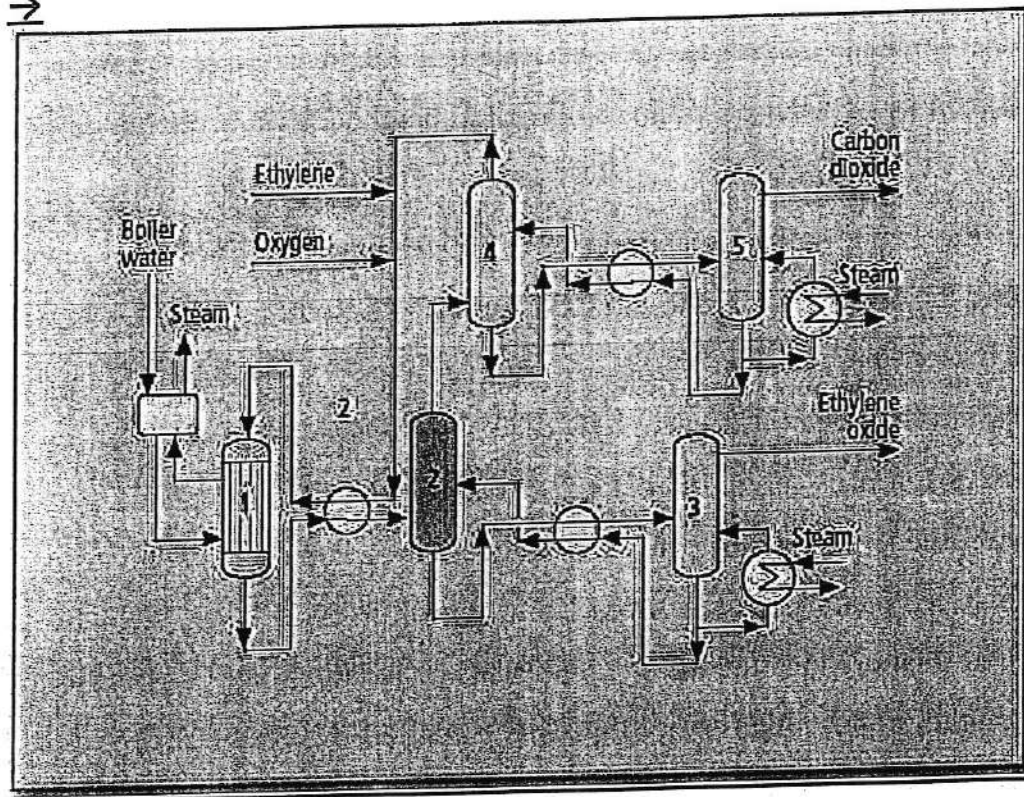
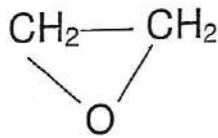
Description: The Meteor Process, a technology first commercialized in 1994, is a simpler, safer process for the production of EO, having lower capital investment requirements and lower operating costs. In the Meteor Process, a-ethylene and oxygen are mixed with methane-ballast recycle gas and passed through a single-train, multi tubular catalytic reactor (1) to selectively oxidize ethylene. The special high-productivity Meteor EO catalyst provides very high efficiencies while operating at high loadings. b- Heat generated by the reaction is removed and recovered by the direct boiling of water to generate steam on the shell side of the reactor. Heat is recovered from the reactor outlet gas before it enters the EO absorber (2) where EO is scrubbed from the gas by water. The EO-containing water from the EO absorber is concentrated by stripping (3). The cycle gas exiting the absorber is fed to the CO₂ removal section (4,5) where CO₂, which is co-produced in the EO reactor, is removed via activated, hot potassium carbonate treatment. The CO₂ lean cycle gas is recycled by compression back to the EO reactor. Most EO plants are integrated with glycol production facilities. When producing glycols, the EO stream (3) is suitable for feeding directly to a Meteor glycol process. When EO is the desired final product, the EO stream (3) can be fed to a single purification column to produce high-purity EO. This process is extremely flexible and can provide the full range of product mix between glycols and purified EO.

Economics: The process requires a lower capital investment and has lower fixed costs due to process simplicity and the need for fewer equipment items. Lower operating costs are also achieved through the

-7.8 Gcal/ton. A guideline figure to construct a 5,000-mtpd plant is US\$370 - 400 million.

Q: Explain why %methanol decrease with temp. increase?

2-Ethylene oxide



lect. 8, 9, 10, 11, 12

القسم الاول
البتروكيمياويات الاساسية

Basic Petrochemicals



الفصل الاول

خلفية الصناعة البتروكيماوية

(١-١) المقدمة

حضت الصناعات البتروكيماوية خلال الثلاثين سنة الماضية بتطورات هامة بصورة تصاعدية . وحققت طفرات كبيرة سواء في التقنيات او تعدد المنتجات وتحسين خصائصها . لقد ساهمت المنتجات البتروكيماوية في تنمية وتطوير جميع مرافق الحياة في المجتمع من خلال توفير الموارد والسلع الخدمية والاستهلاكية بخصائص متميزة . ان من اهم ما تواجه المجتمعات لتلبية متطلبات النمو السكاني ورفاهية المجتمع ، توفير الغذاء والكساء والبناء بالاضافة الى الحاجة لوسائل ووسائل الخدمات المختلفة الاخرى .

استطاعت الدول الصناعية الاستفادة من الصناعات البتروكيماوية في تنمية جميع مرافق الحياة . لقد نمت استهلاك المنتجات السلعية بصورة متزايدة ، وتنوع انماط استخدامها لخدمة التنمية والمجتمع . كما ظهرت منتجات متخصصة تمتاز بالاداء العالي وخصوصية الاستخدام واتجهت انظار الدول الصناعة للتوسع في استخدام مثل هذه المنتجات ذات الربحية العالية وتطوير ادائها .

يعتبر دخول الصناعات البتروكيماوية في الدول النامية متاخر نسبيا ، وبطاقات محددة . وتعتمد الكثير من هذه الدول على استيراد المنتجات الجاهزة او النصف مصنعة احيانا لتنمية مجتمعاتها ، نظرا لما تمتاز به هذه الصناعة من ضخامة رؤوس الاموال المستثمرة والتقنيات المعقدة والحاجة الى المعرفة للقيام بمجمعات بتروكيماوية متكاملة . الا ان هناك بوادر مشجعة للتوسع في الصناعات البتروكيماوية ونموها خارج الاقطار الصناعية المعروفة .

يعتبر استهلاك المنتجات البتروكيماوية ، وتوظيفها لخدمة المجتمع والتنمية ، دون الطموح في معظم الاقطار العربية ، رغم توفر النفط والغاز الطبيعي فيها، وتعتبر هذه المواد الاولية ومصادر الطاقة الضرورية للصناعات البتروكيماوية . لقد تم انشاء مجمعات بتروكيماوية ذات اهمية في بعض الاقطار العربية وهناك خطط طموحة للتوسع في قاعدة انتاج البتروكيماويات الاساسية وبالتالي الاعتماد محليا على انتاج البتروكيماوية المختلفة .

تتمتع الدول العربية المنتجة للنفط بصناعة استخراجية متطورة وتملك خبرات جيدة في مجال تصفية وصناعة النفط والغاز وهي المرتكزات الاساسية التي تبنى عليها المجمعات البتروكيماوية الحديثة . ان القيمة المضافة لبرميل النفط الخام بعد التكرير تبلغ نحو ثلاث دولارات ، ولكنها قد تصل الى نحو (٣٦) دولار عند تحويلها الى بتروكيماويات اساسية كالاتيلين والبروبيلين والبيزين والزايلينات . وترتفع القيمة المضافة لبرميل النفط الخام الى نحو (١٣٢) دولار عند الحصول على المنتجات البتروكيماوية الوسيطة كالبوليمرات المختلفة ، والى ما يزيد عن (٢٦٠٠) دولار اذا تم تحويلها الى منتجات نهائية* .

(١-٢) نمو الصناعة البتروكيماوية

تشمل الصناعة البتروكيماوية كافة العمليات والطرائق المستخدمة لانتاج المواد الاولية والوسيطه على اساس النفط والغازات الهيدروكاربونية لصناعة المواد المختلفة التي تعرف بالمنتجات البتروكيماوية ، كالمواد البلاستيكية والمطاط والاصماغ والالياف والمنظفات وغيرها .

اعتمدت الصناعة الكيماوية العضوية وحتى مطلع القرن العشرين على المواد الاولية التقليدية وهي الفحم والمواد السليلوزية ، علاوة على الزيوت والشحوم النباتية والحيوانية . وقد تطورت من خلال هذه الصناعة عمليات كيماوية وفيزيائية مثل التقطير الاتلافي والتخمير وعمليات الفصل والتنقية للحصول على المواد الاولية .

يعود ظهور النفط كمادة اولية للكيماويات العضوية الى منتصف العشرينات من القرن الماضي ، علاوة على استفادة الصناعة الكيماوية اللاعضوية من بعض المواد الموجودة في النفط كاستزاع الكبريت من مركباته واستخدامه لانتاج حامض الكبريتيك ومنتجاته والهيدروجين لانتاج الامونياك ومشتقاته . لقد بدأ انتاج الكيماويات على اساس النفط والغاز في المصافي النفطية نتيجة للحاجة الى العمليات التحويلية كالتكسير (Cracking) للحصول على منتجات مثل كازولين المحركات ، اذ تظهر المركبات الاولييفينية ، خاصة الغازية منها كمواد عرضية ، التي اصبحت بعد ذلك مواد اولية اساسية هامة . كاد انتاج الكيماويات على اساس النفط ان ينحصر على الولايات المتحدة الامريكية حتى بدء عقد الاربعينات من القرن الماضي.

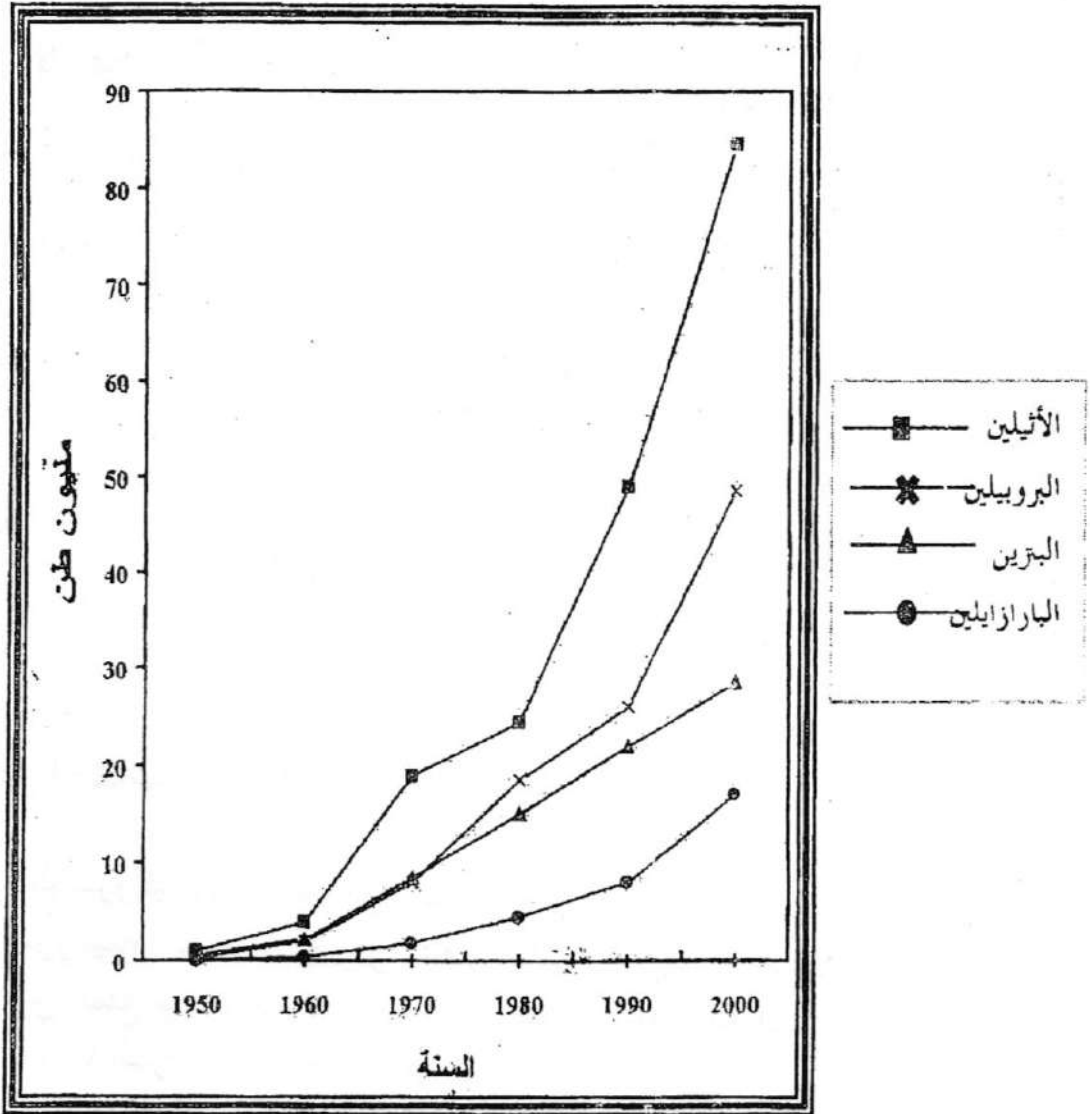
* Chemical Week, March 1989.

اجتهدت بعد الحرب العالمية الثانية كل من اوروبا واليابان الى التوسع النسبي في انشاء المصافي النفطية ، اذ كان الفحم يعد مصدرا اساسيا للكيميائيات في اوروبا الغربية الى ذلك الحين .

تعهد الخمسينيات من القرن الماضي عقد دخول الصناعة البتروكيماوية الى اوروبا ونموها فيها ، بينما تعهد الستينات نشاط اليابان في هذا المجال ، وشهد السبعينات انتشارها في بقية انحاء العالم . بينما تعهد الثمانينات بداية الصناعة البتروكيماوية الحقيقية في الوطن العربي .

شهدت الفترة خلال الستينات وحتى عام ١٩٧٣ قورا مطردا للصناعة البتروكيماوية، وتراوحت معدلات النمو بين (١٥-٢٠%) ، بينما واجهت هذه الصناعة بعض الركود بعد عام ١٩٧٣ نتيجة الزيادة الكبيرة في اسعار النفط الخام . لقد تراوحت معدلات النمو لا بعد ١٩٧٤ (٦-٨%) وبلغت نحو (٤%) في عقد الثمانينات من القرن الماضي . ويقدر نمو هذه الصناعة بمعدل (٤,٥%) سنويا خلال عقد التسعينات . اذ تشير التوقعات الى انخفاض معدلات النمو في المستقبل القريب في الدول الصناعية المتقدمة ، والتوجه اكثر الى التخصص في الانتاج والتركيز على المنتجات المتخصصة والتي تحقق ربحية اكثر . يقابل ذلك نموا اكثر في الدول الاخرى ، خاصة الاقطار المنتجة للنفط والتوقع ان تتجه الى الصناعة البتروكيماوية لاستغلال ثرواتها النفطية .

لقد شهدت الصناعة البتروكيماوية تطورا ومعدلات نمو لم يشهدها تاريخ الصناعة الكيماوية من قبل . ولاقت مختلف المنتجات البتروكيماوية زيادة كبيرة في حجم الانتاج وبشكل تصاعدي منذ منتصف القرن الماضي ، كما في الشكل (١-١) الذي يشير الى نمو البتروكيماويات الاساسية الرئيسة خلال الفترة من ١٩٥٠ الى ٢٠٠٠ . كما وتعددت المنتجات البتروكيماوية بصورة واسعة وتظهر باستمرار منتجات جديدة واستخدمات متنوعة . تغطي المنتجات البتروكيماوية اليوم اكثر من (٩٥%) من منتجات الصناعة المصنوية في العالم . ومن جهة اخرى تشكل البتروكيماويات نحو (٣٦%) من انتاج الصناعات الكيماوية في العالم .



شكل (١-١) : نمو استهلاك البتروكيماويات الاساسية الرئيسية في العالم .

يبين الجدول (١-١) الاستهلاك العالمي لابرز البتروكيماويات الاساسية والتي تستخدم بدورها في انتاج العديد من المواد والسلع . ياتي الطلب على الاثيلين بالمرتبة الاولى حيث بلغ الاستهلاك نحو (٨٢) مليون طن عام ٢٠٠٠ ويتوقع نموه بمعدل (٤,٥%) سنويا . ياتي البروبيلين بالمرتبة الثانية باستهلاك نحو (٤٨,٥) مليون طن لنفس الفترة ويتوقع نموه بمعدل (٥,٣%) سنويا . يقدر الطلب على البترين

وهو من المواد الأوروماتية نحو (٢٨,٦) مليون طن وبمعدل نمو نحو (٤,٣%) سنويا ، يلي ذلك الزيولينات بمقدار (٢٥) مليون طن وبمعدل نمو نحو (٥,٥%) سنويا . بلغ استهلاك الميثانول لنفس الفترة نحو (٢٧,٢) مليون طن ويتوقع نموه بمعدل (٣,٥%) في السنة .

جدول (١-١) : الاستهلاك العالمي للبتروكيماويات الأساسية ، كما أعلن في عام ٢٠٠٠

النمو السنوي ، %	الاستهلاك مليون طن/سنة	البتروكيماويات الأساسية
٤,٥	٨٤,٧	الاثيلين
٥,٣	٤٨,٥	البروبيلين
٤,٥	٨,٣	البوتادئين
٤,٣	٢٨,٦	البتزين
٥,٥	٢٥,١	الزيولينات
٣,٠	٢٧,٢	الميثانول

(١-٣) خصائص الصناعة البتروكيماوية

اثبتت الصناعة البتروكيماوية قدرتها على النمو المستمر ، سواء في التقنيات المستخدمة لإنتاج البتروكيماويات الأساسية والوسيطة والنهائية ، أو في إنتاج مختلف السلع والمواد التي تتمتع بمزايا وخصائص قادرة على تعويض العديد من السلع والمواد التقليدية ، وربما التفوق عليها أحيانا . لقد عملت الصناعة البتروكيماوية بصورة كبيرة إلى إيجاد بدائل للمواد والسلع التقليدية وإلى إنتاج العديد من المواد المصنعة التي لم تعرف من قبل . لقد ساهم ذلك في التطور الصناعي الذي شهده العالم منذ منتصف القرن الماضي ويرجع هذا التطور الصناعي إلى التقدم العلمي والتقني في صناعة البتروكيماويات سواء على نطاق المواد الأولية الأساسية من النفط والغاز الطبيعي أو إنتاج وتصنيع المنتجات النهائية . لقد استطاعت المنتجات البتروكيماوية خلال الأربعين سنة الماضية أن تحل عوض العديد من السلع التقليدية المصنعة من المعادن والخشب والزجاج والجلود والألياف وغيرها ، وتحسين خصائصها وأدائها .

علاوة على إنتاج مواد بتروكيماوية متخصصة تتمتع بخصائص هندسية مميزة او تستخدم كإضافات لتحسين أداء بعض المنتجات .

ان ابرز العوامل التي ساعدت على نمو وتطور الصناعة البتروكيماوية ، ما يأتي :

- ١- توفر النفط الخام ومشتقاته والغاز الطبيعي وتطور تكنولوجيا التكرير والتصنيع.
- ٢- التطور الهائل الذي حصل في إنتاج وتنقية البتروكيماويات الاساسية ، والتمتع بالمرونة في إنتاج مواد وسيطة ومنتجات نهائية عديدة ، علاوة على التقدم العلمي والتقني الملحوظ الذي حظيت به هذه الصناعة على مختلف الاصعدة .
- ٣- تتمتع المنتجات البتروكيماوية النهائية بخصائص مميزة كالمثانة ومقاومة التآكل الكيماوي وسهولة التصنيع ، علاوة على امكانية انتاجها بمواصفات متنوعة تلبى حاجة المستهلك .

- ٤- كلف العديد من المنتجات البتروكيماوية النهائية معادلة او اقل احيانا من كلف نظيراتها من المواد الطبيعية التقليدية .
- ٥- زيادة الطلب على المنتجات والسلع الخدمية والاستهلاكية ومحدودية توفر المصادر الطبيعية لمعظم هذه المواد ، مما أدى الى تعويضها بالمنتجات البتروكيماوية ، علاوة على مساهمتها في جعل منتجاتها في متناول مختلف شرائح المجتمع .

يعد استهلاك الطاقة عاملا مؤثرا على كلف الإنتاج لمختلف المواد . وبالرغم من ان الصناعة البتروكيماوية تستهلك كميات كبيرة من الطاقة ، الا ان التطور التقني الذي حصل ، أدى الى ترشيد الاستهلاك . كما ان العديد من السلع والمواد يتطلب انتاجها من خاماتها التقليدية الى كميات كبيرة من الطاقة ، تفوق ما تحتاجه انتاجها من المصادر البتروكيماوية ، كما في الجدول (١-٢) .

جدول (١-٢) : مقارنة الاستهلاك النسبي للطاقة لبعض المنتجات حسب المواد المصنعة منها .

الاستهلاك النسبي للطاقة	المادة	مجال الاستخدام
١,٠	الورق	١-أكياس الأسمدة
٠,٧	بولي اثيلين	
١,٠	الحديد والصلب	٢-الانابيب (٤ انج)
٠,٢٥	المواد الخزفية	
٠,٢٠	بولي كلوريد الفينيل	
١,٠	الزجاج	٣-الاولوان المترلية
٠,٥	بولي اثيلين	

- اهم القطاعات التي ساهمت فيها الصناعة البتروكيماوية بشكل فعال ما يأتي :
- ١- البناء والتشييد .
 - ٢- الزراعة ونتاج الغذاء .
 - ٣- الالبسة ومنتجاتها .
 - ٤- التعبئة والتغليف .
 - ٥- النقل والمواصلات .
 - ٦- الاثاث والمفروشات .
 - ٧- الصناعة الكهربائية والالكترونية .
 - ٨- لوازم وعدد منزلية متنوعة ولعب الاطفال .

علاوة على العديد من المواد المتخصصة التي تستخدم مباشرة لتحسين المواصفات او اضافات لتحسين الاداء او مواد مساعدة كالمذيبات ومواد الطلاء وغيرها .

تمتاز الصناعة البتروكيماوية ، مقارنة بالصناعات الكيماوية التقليدية ، بما يأتي :

- ١- تعدد مراحل التصنيع ، ابتداء من النفط والغاز الطبيعي للحصول على المنتج البتروكيماوي النهائي .
- ٢- حاجتها لتكنولوجيا متطورة ومعقدة احيانا ، والحاجة الى كوادر فنية كفؤة وبمستويات مختلفة . كما يلزم انتاج معظم البتروكيماويات الاساسية والوسيطة بنقاوة عالية .
- ٣- ضخامة راس المال المستثمر ، اذ تتطلب معظم الصناعات البتروكيماوية كلف انشاء وتشغيل عالية نسبيا ، وبالمقابل تمتاز هذه الصناعة بربحية عالية في الغالب ، خاصة في حالة انتاج المنتجات النهائية او المواد المتخصصة اضافة الى ذلك ثبوتية كلف الانتاج او حتى حفظها عن طريق تطوير العمليات التكنولوجية وتحسين تصاميم المعدات والاجهزة وترشيد استهلاك الطاقة .
- ٤- تعدد احيانا الطاقات الانتاجية الكبيرة اكثر اقتصادية ، ويعزى ذلك في بعض الحالات الى التطور التقني الذي حصل في استخدام المعدات والاجهزة والتي تعمل بصورة اقتصادية عند الطاقات الكبيرة . كما ان عملية استرجاع المنتجات العرضية ، تكون مجدية للطاقات الانتاجية الكبيرة .
- ٥- ترافق انتاج البتروكيماويات الاساسية منتجات عرضية ، يؤثر مدى الاستفادة منها على اقتصاديات المشروع . ان ابرز مثال على ذلك انتاج الاثيلين من النفطنا الخفيفة بطريقة الانحلال الحراري (الفصل الثاني) حيث تنتج الاولفينات الاخرى كالبروبيلين والبيوتيلينات بصورة عرضية ، علاوة على كازولين الانحلال

الحراري (Pyrolysis gasoline) الفني بالمركبات الاورماتية . ويعمل استرجاع بقية البتروكيماويات الاساسية والاستفادة منها على خفض كلف انتاج الاثيلين كما في (٢-٩) ، في الفصل الثاني .

(١-٤) اصناف المنتجات البتروكيماوية ومراحل انتاجها

المواد والسلع البتروكيماوية والتي تعتمد اساسا على المشتقات النفطية او الغاز الطبيعي كمواد اولية ، تشكل اليوم قائمة طويلة من المنتجات النهائية ذات الاستخدامات الواسعة . بالاضافة الى مختلف البتروكيماويات التي تستخدم كمذيبات ومواد اساسية ومساعدة .

تصنف المنتجات البتروكيماوية حسب المنتجات السلعية (Commodity Products) والاستخدامات النهائية كما ياتي :

١-البلاستيكات المطاوعة للحرارة (Thermo Plastics) بمختلف انواعها ، واهمها بولي اثيلين ، بولي كلوريد الفينيل ، بولي برويلين وبولي ستيرين (الفصل ١٣) .

٢-الراتنجات (Resins) المتصلبة حراريا (Thermo set) ، ومنها الراتنجات الفينولية ، الامينولية ، والبولي استر غير المشبع (الفصل ١٤) .

٣-الالياف التركيبية ، وبرزها الياف بولي استر ، النايلون ، الاكريليك والالياف الاوليفينية (الفصل ١٧) .

٤-المواد المرنة (Elastomers) وتتضمن مختلف المطاطيات الصناعية ، مثل ستيرين - بوتادئين ، بولي بوتادئين ، بولي ايسوبرين ، مطاط البوتيل (الفصل ١٦) .

٥-المذيبات العضوية (Solvents) والملدنات (Plasticizers) والمواد المساعدة .

٦-المنظفات التركيبية ، وتتضمن مختلف المواد النشطة السطوح ، والتي تستخدم في الغسيل والتنظيف ولاغراض صناعية (الفصل ١٨) .

٧-الكيمياويات الزراعية ، بما فيها الاسمدة الكيماوية والمبيدات والمواد الحافظة .

٨-المواد الصيدلانية (Pharmaceuticals) والعقاقير (Drugs) ومواد التجميل .

٩-منتجات اخرى مختلفة ، مثل موانع الانجماد (Antifreeze) مضافات الوقود وزيوت التشحيم .

يصنف البروتين النفطي (Petroprotein) احيانا ضمن الصناعة البتروكيماوية ، لاعتماده على المشتقات النفطية او الغاز الطبيعي كمواد اولية . بالرغم من ان

عمليات التصنيع تختلف كليا عن الطرق المستخدمة في انتاج المنتجات البتروكيماوية الاعتيادية ، اذ تعتمد على الفعل الانزيمي لبعض الكائنات الحية المجهرية فيما يعرف اليوم التكنولوجيا الحياتية (Biotechnology) ومن امثلتها المعروفة عمليات التخمر (Fermentation) لانتاج الخل والكحول وغيرها .
تفاوت الطاقات الانتاجية والقاعدة الاستهلاكية للمنتجات البتروكيماوية السلعية المذكورة اعلاه وتعد البلاستيكات المطاوعة للحرارة اوسعها ، ومن انواعها بولي اثيلين ، بولي كلوريد الفينيل ، بولي برويلين وبولي ستيرين .

وفي ادناه الانتاج العالمي لسنة ١٩٩٢ لبعض المنتجات البتروكيماوية الرئيسة والامونياك (مليون طن) .

اللدائن	
الالياف التركيبية	١٠٣,٦
المنظفات	١٩,٨
المطاط الصناعي	١٦,٥
الامونياك	٩,٧
	٩٢

تقسر الصناعة البتروكيماوية بعمليات متعددة ومعقدة في الغالب والتي بالامكان تصنيفها ضمن ثلاث مراحل مميزة هي :

١- انتاج البتروكيماويات الاساسية (Basic Petrochemicals) من المشتقات النفطية والغاز الطبيعي ، وتعرف هذه عادة بـ (بتروكيماويات الجيل الاول) .
ومن ابرز العمليات المستخدمة ، الانحلال الحراري لانتاج الاوليفينات والاروماتيات احيانا ، والتهديب المحفز لانتاج الاروماتيات والتهديب البخاري او الاكسدة الجزئية لانتاج الهيدروجين واحادي اوكسيد الكربون ، علاوة على عمليات اخرى مثل نزع الهيدروجين لانتاج الاوليفينات وعمليات الازمرة ونقل الالكلة لانتاج الاروماتيات .

٢- البتروكيماويات الوسيطة (Intermediates) او بتروكيماويات الجيل الثاني .
وتنتج هذه عادة من البتروكيماويات الاساسية بعمليات كيماوية معروفة ، مثل الاكسدة ، نزع الهيدروجين ، الالكلة وغيرها . تشكل البتروكيماويات الوسيطة منتجات عديدة ، وتستخدم عادة في انتاج السلع الاستهلاكية المختلفة، كما ويستخدم بعضها مباشرة كمواد مساعدة او مذيبات .

٦٣-المنتجات النهائية ، وتمثل مختلف السلع التي تستخدم لأغراض مختلفة ، خدمية او استهلاكية او مساعدة . تمثل هذه المنتجات مواد موحدة او مركبة (Composite) مختلفة ومتعددة ، وتظهر باستمرار منتجات بتروكيماوية جديدة او استخدامات جديدة لمنتجات معروفة .

تربط الصناعة البتروكيماوية مباشرة بصناعة تكرير النفط والغاز الطبيعي وتعد امتدادا لها . تعمل المصافي النفطية عادة لانتاج الوقود بمختلف انواعه ، وتوفر المشتقات النفطية والغازية للصناعة البتروكيماوية . كما وتظهر بعض المنتجات ، مثل غازات التكسير والغازات النفطية والكبريت كمواد عرضية للصناعة البتروكيماوية .

يقدر حاجة الصناعة البتروكيماوية بحوالي (٧-٨%) من استهلاك النفط الخام في العالم ، ويتوقع نمو ذلك في المستقبل ، نظرا لصعوبة ايجاد بدائل للمشتقات النفطية او الغاز الطبيعي كمواد اولية للصناعة البتروكيماوية .

يختلف اعتماد الصناعة البتروكيماوية على المنتجات النفطية او الغاز الطبيعي حسب مناطق العالم ومدى توفر ذلك فيها ففي حين تعتمد معظم الصناعة القائمة على اساس الاوليفينات الواطنة في الولايات المتحدة الامريكية على الغاز الطبيعي فيما تعد المنتجات النفطية الخفيفة لقيما مناسبة في اوربا الغربية واليابان لانتاج الاوليفينات .

(١-٥) خامات الصناعة البتروكيماوية

الخامات الهيدروكاربونية وهي النفط الخام والغاز الطبيعي والفحم التي تعرف ايضا بالوقود الاحفوري (Fossil Fuel) تشكل اليوم مصدرا اساسيا للطاقة وكمواد اولية للصناعة الكيماوية العملاقة . وتعد اهم سلعة متداولة دوليا وعاملا مؤثرا في العلاقات الاقتصادية والسياسة . لقد اصبح موضوع الحصول على الهيدروكاربونات من الامور الحيوية التي تواجه المجتمعات في حياتها . اتجهت الانظار الى ايجاد بدائل للمصادر الهيدروكاربونية ، خاصة في انتاج الطاقة ، كما في الجدول (١-٣) . البدائل المعروفة اليوم تتمثل في الطاقة النووية ، الكهرومائية ، الشمسية والحرارة الجوفية . تعد هذه البدائل محدودة وتشكل حوالي (١٥%) من مجمل استهلاك الطاقة في العالم . لذا تبقى اهمية مصادر الطاقة التقليدية ، وهي النفط والفحم والغاز ، حاسمة ولن تلاقي منافسة جذرية من المصادر الاخرى في الوقت الحاضر .

يقدر الاحتياطي العالمي لأنواع الوقود الأحفوري نحو (٧٥٢) مليار طن مكافئ للنفط ، كما في الجدول (١-٤) . ويشكل الفحم نحو (٦٤%) من ذلك . كما ويقدر العمر الانتاجي لكل من الفحم والنفط والغاز الطبيعي نحو (٣٣٠ ، ٤٥ ، ٦٤) سنة على التوالي على اساس الاحتياطي والانتاج المعلن لعام ٢٠٠٠ .

جدول (١-٣) : توزيع مصادر الطاقة الاولية في العالم (%) .

المصادر	١٩٧٣	١٩٧٩	١٩٨٢	١٩٩٩
النفط	٤٧,٣	٤٦,١	٤٢,٤	٣٨,٧
الفحم	٢٨,٢	٢٦,٧	٢٧,٨	٢٧,٧
الغاز الطبيعي	١٨,٣	١٨,٧	١٩,٠	٢١,٣
الطاقة المائية	٥,٤	٦,٢	٦,٩	٦,٦
الطاقة النووية وغيرها	٠,٨	٢,٣	٣,٣	٥,٦
الاجمالي (مليار طن مكافئ للنفط)	٥٩١٥,٣	٦٨٠٩,٢	٦٦٤٤,٩	٨٠١٣,٣

جدول (١-٤) : الاستهلاك السنوي والاحتياطي للوقود الأحفوري .

الاستهلاك (مليار طن مكافئ)	الفحم	النفط	الغاز الطبيعي	الاجمالي
الاحتياطي المؤكد :	٢,١٠	٣,٥٦	٢,١٦	٧,٨٢
مليار طن مكافئ	٤٨٣,٠	١٤٠,٤	١٣٤,٤	٧٥١,٨
%	٦٣,٨	١٨,٥	١٧,٧	١٠٠
العمر الانتاجي (سنة)	٢٣٠	٤٠	٦٤	٩٥

احتل الفحم ومنتجاته دورا هاما خلال الثورة الصناعية كمصدر للطاقة وللكيمائيات واستمر ذلك حتى مطلع الاربعينات من القرن الماضي . الا انه فقد هذا الدور تدريجيا مقابل التوسع المتزايد للنفط والغاز الطبيعي في هذا المضمار ، اذ

تضاعف الطلب على هذين المصدرين عدة مرات خلال النصف الثاني من القرن الماضي ومتزامنا مع تزايد الطلب على مصادر الطاقة .

تنتج الكيماويات من الفحم بتكاليف عالية وباستخدام عمليات أكثر تعقيدا وبمرونة أقل . علاوة على ان حصة كيماويات الفحم محدودة ولا تجاري تلك التي يمكن الحصول عليها من النفط والغاز . كما وبعد الفحم مصدرا غير ملائم لانتاج وقود المحركات المختلفة . وهناك جهوداً تبذل لتطوير التقنيات المعروفة او ايجاد طرائق جديدة لاستخدام الفحم ومنتجاته كمصدر للطاقة وربما للكيماويات ايضا ولكن تبقى الكلف العالية عائقا لتحقيق ذلك .

تعتمد الصناعة البتروكيماوية اليوم على الغازات الهيدروكاربونية والمشتقات النفطية كمواد اولية لانتاج مختلف البتروكيماويات الاساسية وكوقود لسد حاجة هذه الصناعة التي تعد بدورها مستهلك كبير للطاقة .

ان استخدام منتجات الغاز الطبيعي والمشتقات النفطية في هذا المجال يرتبط مباشرة باسلوب عمل مصافي تكرير النفط ومعامل صناعة الغاز ومدى توفر المنتجات النفطية والغازية . يشير الجدول (١-٥) الى مصادر اللقيم الهيدروكاربوني البالغ نحو (٥١٥) مليون طن عام ٢٥٥٥ لانتاج البتروكيماويات الرئيسة في العالم . تحتل النفط موقع الصدارة بنحو (٢٩%) كمادة اولية للبتروكيماويات ، بينما تستخدم الغازات الهيدروكاربونية بنسبة (١٤%) لهذا الغرض .

(١-٦) الغاز الطبيعي

مصادر الغاز (Sources)

الغاز الطبيعي عبارة عن خليط من الهيدروكاربونات البرافينية ، خاصة الميثان والايثان ، وكميات تختلف باختلاف نوعه ومصدره من البروبان والبيوتان وكميات قليلة من الهيدروكاربونات السائلة . وتحتوي معظم انواع الغاز الطبيعي على كبريتيد الهيدروجين وثنائي اوكسيد الكربون والنروجين و احيانا الهليوم وغازات اخرى ، ويبين الجدول (١-٦) مكونات انواع مختارة من الغاز الطبيعي .

جدول (١-٥) : الاستهلاك العالمي للخدمات الهيدروكاربونية في انتاج البتروكيماويات الاساسية .

المادة الخام	الاولفينات مليون طن/ سنة (%)	الاروماتيات مليون طن/سنة (%)	الميثانول مليون طن/سنة (%)	الاجمالي مليون طن/سنة (%)
الميثان	-	-	١٤,٠٣١ (٨٩,٧)	١٤,٠٣١ (٢,٧)
الايثان	٢٨,٧٨١ (٢٦,٥)	-	-	٢٨,٧٨١ (٥,٦)
البروبان	٢١,٣٤٦ (١٠,٥)	٠,٨٠٠ (٠,٣)	-	٢٢,١٢٦ (٤,٣)
البوتان	٦,٣٠١ (٢,٧)	٠,٨٨٦ (٠,٣)	-	٧,١٨٧ (١,٤)
النفثا	١٥٤,٤٩٣ (٥٣,٣)	٤٦,٠٩٨ (١٧,٦)	٠,١٥٢ (١,٠)	٢٠٠,٧٤٣ (٣٩,٠)
كازولين الانحلال الحراري	-	٢٣,٢٩٩ (٨,٩)	-	٢٣,٢٩٩ (٤,٥)
التهديب المحفز	-	١٩١,٥٧٦ (٧٢,٩)	-	١٩١,٥٧٦ (٣٧,٢)
زيت الغاز	٢٤,٥٥٠ (٦,٠)	-	٠,٩٤٦ (٦,٠)	٢٥,٤٩٦ (٥,٠)
غيرها	٠,٧٤١ (١,٠)	-	٠,٥١٠ (٣,٣)	١,٢٥١ (٠,٣)

واستنادا الى التركيب الكيماوي ومجال الاستخدام تعدد الغازات التي تنتج عرضيا في المصافي النفطية ضمن هذا السياق . وتصنف الغازات الهيدروكاربونية ذات الاهمية كموايد للصناعة البتروكيماوية حسب مصدرها وكالآتي :

- ١- الغاز الطبيعي الحر (Free Natural Gas) .
- ٢- الغاز المصاحب (Associated Gas) .
- ٣- غازات التصفية كغازات التكسير والتهديب المحفز (Refinery Gases) .

جدول (٦-١) : تركيب بعض انواع الغاز الطبيعي .

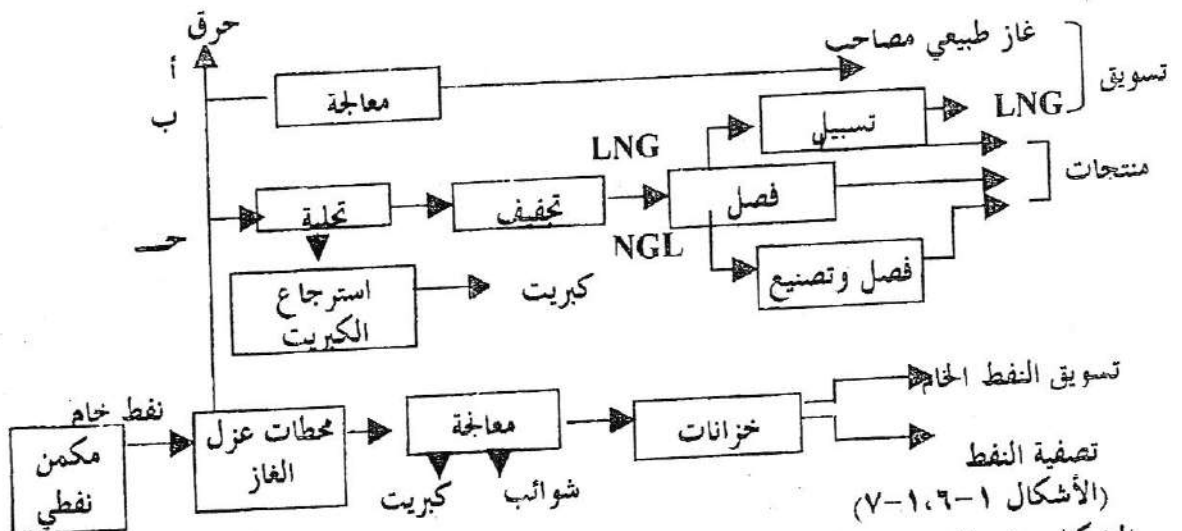
المصدر	النوع	ميثان	ايثان	بروبان	بوتان	بنتان+	$\frac{H_2}{S}$	$\frac{C}{O_2}$	N_2
شمال العراق	مصاحب	٥٤,٥	٢١,٠	٦,٨	٥,٠	٢,٠	٨,١	٢,٥	٠,١
جنوب العراق	مصاحب	٧٥,٥	١٣,٥	٥,٢	٢,١	٠,٨	-	٢,٠	٠,٩
بحر الشمال	مصاحب	٤٦,٥	١٣,٢	١٩,٣	١٠,٣	٨,٠	-	٠,٧	١,٢
ابو ظبي (زكرم)	مصاحب	٧٢,٠	١٣,٩	٦,٥	٢,٦	١,٤	٠,٦	٢,٣	٠,٧
الجزائر (راس الرمل)	حر	٨٣,٥	٧,٠	٢,٠	٠,٨	٠,٤	-	٠,٢	٦,١
بحر الشمال	حر	٩٤,٣	٣,١	٠,٥	٠,٢	٠,٢	-	٠,٥	١,٢

ينتج الغاز الطبيعي الحر (غير المصاحب) من مكانه تحت اعماق الارض ، ويكون على الاغلب من النوع الجاف (dry gas) ، أي يحتوي على الميثان والايثان بصورة اساسية . توجد حقول الغاز الطبيعي في مناطق مختلفة من العالم ، خاصة في بعض جمهوريات الاتحاد السوفيتي سابقا ، امريكا الشمالية ، اوربا الغربية والشرقين الادنى والاقصى . حيث بلغ الانتاج العالمي عام ٢٠٠٠ نحو (٢١٨٣) مليار متر مكعب ، كما في الجدول (٧-١) . يقدر الاحتياطي العالمي المؤكد للغاز الطبيعي نحو (١٤٠) الف مليار متر مكعب ، أي ما يعادل نحو (١٢٤) مليار طن (مكافئ للنفط) ، ويملك شرق اوربا بما فيه دول الاتحاد السوفيتي السابق والشرق الاوسط نحو (٧٢%) منه ، كما في الجدول (٧-١) والذي يشير ايضا الى تقدير عمر المكامن حسب الرقعة الجغرافية استنادا الى الانتاج لعام ٢٠٠٠ .

جدول (٧-١) : توزيع الانتاج السنوي والاحتياطي المؤكد للغاز الطبيعي في العالم .

العمر الانتاجي (سنة)	الاحتياطي من العالي (%)	الانتاج مليار م ^٣	الرقعة الجغرافية
٧٥	٣٨,١	٧١١	اوربا الشرقية والاتحاد السوفيتي السابق
٢٦٣	٣٤,٦	١٨٤	الشرق الاوسط
٧٩	٧,٨	١١٣	افريقيا
٤٧	٧,١	٢١٢	الشرق الاقصى والباسيفك
١٢	٥,٠	٥٣٣	امريكا الشمالية
٦٩	٤,٣	٨٧	امريكا الجنوبية
١٨	٣,٠	٢٣٣	اوربا الغربية
		١١٤	اخرى
٦٤		٢١٨٧	العالم

تحتوي معظم مكامن النفط الخام على غازات هيدروكربونية مشبعة تعرف بالغاز المصاحب . يفصل عادة الغاز من النفط في محطات عزل الغاز (Degassing Stations) التي تعمل على مراحل تحت ضغوط مختلفة بهدف تثبيت النفط قبل تسويقه وتكريره . يمتاز الغاز المصاحب بمحتوى عال من الايثان مقارنة بالغاز الحر ، كما ويحتوي كميات من البروبان والبيوتان والسوائل الهيدروكربونية . تختلف نسب مكونات الغاز المصاحب حسب المكامن النفطية ، كما في الجدول (٦-١) الذي يبين بعض النماذج للمقارنة . كما يبين الشكل (٢-١) خطوات



الشكل (٢-١) : مراحل عزل الغاز المصاحب وتسيقه (أ، ب، ج) بدائل .

عزل الغاز المصاحب الذي يعد اللقيم المفضل لوحدات انتاج الاولفينات الواطئة. هذا ويتوقف انتاج واحتياطي الغاز المصاحب على انتاج واحتياطي النفط الخام. يتميز الغاز الطبيعي الحر باستقلاله عن انتاج النفط الخام ، مما يسهل مهمة متخذي القرار في انتاجه ، بمعزل عن سياسة انتاج النفط الخام . بينما يرتبط انتاج الغاز الطبيعي المصاحب بانتاج النفط الخام ، لذلك يجري حرق معظمه في الدول المنتجة للنفط الاقل تصنيعا . الغاز الطبيعي الذي يحرق مباشرة في الهواء يقدر بنحو (١٢٠) مليار م^٣ لعام ١٩٩٦ .

تنتج في المصافي النفطية كميات من الغازات الهيدروكربونية تدعى غاز المصافي كنواتج عرضية عند تكرير النفط والحصول على مختلف المنتجات النفطية . عند اجراء التقطير الجوي للنفط الخام ، تفصل غازات التقطير (Distillation Gases) كقطعة اولى من اعلى البرج ، وتحتوي عادة على الميثان والايثان والبروبان والبوتان ، وقليل من الهيدروكربونات الاثقل كما في الجدول (١-٨) . ويجري احيانا عزل الغاز من قطفة النفط الخفيفة بهدف تثبيتها في وعاء التصعيد (Reflux drum) ، انظر الشكل (١-٦) . وتختلف كمية غاز التقطير وتركيبه عادة حسب نوع الخام ، وعمق عمليات فصل الغاز من محطات العزل (Degassing) . يستخدم الميثان عادة وقودا في المصافي ، بينما يفصل البروبان والبوتان على شكل غاز البترول المسال (LPG) . كما يستخدم البوتان الخطي للسيطرة على الضغط البخاري لكازولين المحركات عند المزج .

جدول (١-٨) : تركيب النموذج من غازات التقطير
النفط الخام : الكثافة (٢٥,٧) درجة معهد البترول الامريكى (API) .
محتوى الكبريت : (١,١٢%) وزنا .
الحصيلة : (٢,٦%) حجما من النفط الخام .

المكونات	% حجم
ايثان	٣,٩
بروبان	١٥,٤
ايسوبوتان	٧,٧
بوتان خطي	٢٦,٩
ايسوبنتان	١٩,٢
بنتان خطي	٢٦,٩

هناك انواع اخرى من الغازات تنتج خلال العمليات التحويلية في المصافي النفطية وحسب طبيعتها ، كما في الجدول (٩-١) وتختلف حصيلة الغاز ومكوناته حسب الظروف التشغيلية .

جدول (٩-١) : حصيلة الغاز في بعض العمليات التحويلية .

حصيلة الغاز % وزن (البوتان وادنى)	الخام	العمليات التكويك Coking كسر اللزوجة Visbreaking
١٣	المتبقي لنفط عربي ثقيل	التهديب الخف
٢,٥	المتبقي الجوي لنفط كويتي	التكسير الحواري
٩,٣	نفثا ثقيلة	التكسير الخف
١٤	المتبقي الجوي	التكسير بالهدرجة
١٤	المتبقي الجوي	
١٥	نفط خام شمال الاسكيا	

يحتوي غاز التهديب الخف كميات من الهيدروجين بالامكان فصلها والاستفادة منها في عمليات المعاملة داخل المصفي ويكون هذا النوع من الغاز غنيا بالبروبان والبوتان ، كما في الجدول (١٠-١)

جدول (١٠-١) : تركيب النموذج من غاز التهديب الخف .

المكونات	التركيب ، % وزن
هيدروجين	١٨,٣
ك١ + ك٢	١٠,٧
بروبان	١٩,٤
بوتان	٥١,٦

تصاحب عمليات التكسير (Cracking) بهدف الحصول على كازولين المحركات من المشتقات النفطية الثقيلة تحرير كميات من الغازات الهيدروكاربونية كنتاج عرضي بنحو (١٤%) وزنا ، حسب اللقيم وشدة التكسير . يحتوي هذا النوع من الغازات على كمية من الاوليفينات ، بالامكان فصلها والاستفادة منها كمواد اولية

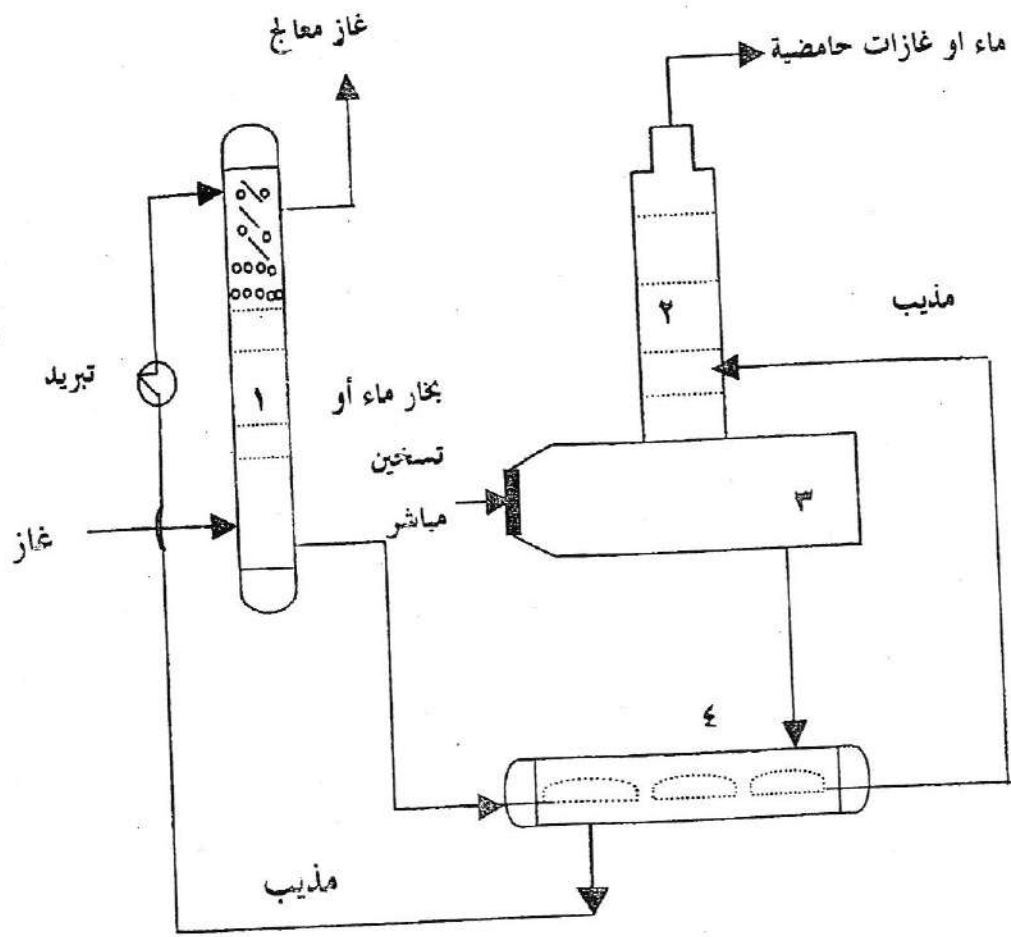
اساسية في المصافي لانتاج كازولين الالكلة (Alkylated Gasoline) او في الصناعة البتروكيماوية. ويعتبر الغاز المستحصل بواسطة التكسير بالهدرجة مشبع ويحوي على نسبة عالية من البوتان والبروبان .

معالجة الغاز (Gas Treatment)

يخضع الغاز الطبيعي الى عمليات معالجة ، حسب مصدره والغرض من الاستخدام بهدف فصل الشوائب والسوائل فيه . تتضمن عادة صناعة الغاز العمليات الرئيسية الآتية :

- ١-التحلية (Sweetening) أي فصل الغازات الحامضية واسترجاع الكبريت .
- ٢-التجفيف ، لفصل او خفض محتوى الماء في الغاز .
- ٣-الفصل ، ويتضمن عزل المتكثف (Condensate) او تجزئة الغاز حسب الطلب
- ٤-التسييل بهدف التسويق او التخزين ، او جراء عمليات الفصل . هذا وقد يحوي الغاز (المصاحب) على مواد صلبة ، يجري فصلها عبر مصائد او مرشحات خاصة .

يحوي معظم انواع الغاز الطبيعي على كميات مختلفة من غازي كبريتيد الهيدروجين وثنائي او كسيد الكربون (الغازات الحامضية) . كما وقد يحوي على المركبتان (RSH) وثنائي كبريتيد الكربون (CS_2) وكاربونيل الكبريت (COS). ان لوجود مثل هذه المركبات ، مساوي عند اجراء العمليات التحويلية على الغاز او استخدامه، تتمثل بمشاكل التآكل والتلوث ، واحتمال انجماد ثنائي او كسيد الكربون عند درجات الحرارة الواطئة علاوة على التأثير على خصائص الغاز المطلوبة . كما ويتطلب تسويق واستخدام الغاز على خفض محتوى الماء لخفض نقطة الندى ، ولتجنب المشاكل التي تحدث من وجوده في الغاز مثل تكوين الهيدرات (Hydrates) .



١- برج امتصاص ٢- برج تعرية
 ٣- مرجل تدوير ٤- صهريج تركيد
 الشكل (١-٣) : اسلوب عمل المعالجة بالامتصاص .

هناك طريقتان رئيسيتان تستخدم على النطاق الصناعي ، في تجفيف او تحلية الغاز ، وهما :

- ١- طريقة الامتصاص (Absorption) باستخدام مذيب مناسب .
- ٢- طريقة الامتزاز (Adsorption) بوجود مادة صلبة فعالة .

كلا الاسلوبين المذكورين يعملان بطريقة مشابهة ، سواء للتحلية او التجفيف . وهناك حالات يستخدم فيها أي من الطريقتين اعلاه ، للتحلية والتجفيف في ان واحد ، الا ان ذلك يتم بكفاءة اقل .

الشكل (١-٢) يبين مخططاً مبسطاً لاسلوب عمل طريقة الامتصاص في التجفيف او التحلية . يستخدم في عملية التجفيف مذيبات سائله ابرزها مركبات الغلايكول مثل ثنائي اثيلين غلايكول (DEG) وثلاثي اثيلين غلايكول (TEG) ، تمتاز هذه المذيبات بكفاءة عالية وسهولة التشغيل . كما وتمتع بثبوتية بوجود الشوائب مثل مركبات الكبريت ، ثنائي او اكسيد الكربون والاكسجين في الغاز . هناك مواد اخرى تستخدم في التجفيف بالامتصاص اهمها كلوريد الكالسيوم ، الذي يتمتع بكلف واطئة نسبيا ، الا ان كفاءة التجفيف اوطى ، وحصول بعض المشاكل التشغيلية (Foaming) والستاكل مقارنة بالغلايكول هذا وهناك كلوريد الليثيوم الذي يتمتع بكفاءة جيدة ومشاكل قليلة الا ان كلف هذه المادة عالية نسبيا .

تتضمن وحدة التجفيف بالامتصاص المعروفة ، عادة على برجى الامتصاص والتعرية (Stripping) ، وملحقات ومعدات مثل المبادلات الحرارية ، المضخات ، المرشحات ، الخزانات واجهزة التحكم والسيطرة . يجري برجى الامتصاص والتعرية عادة صواني فقاعية (bubble) . يزود الغاز عادة عند اسفل برج الامتصاص ويتركه من الاعلى بمواصفات محتوى الرطوبة المطلوبة . يزود الغلايكول الفقير (Lean Glycol) عند اعلى البرج ويتركه محملاً بالماء من الاسفل على شكل غلايكول غني (Rich Glycol) وبعد تبادل حراري مع الغلايكول الفقير الساخن من برج الترع ، ينساب الى برج الترع للتنشيط . يجري نزع الماء والحصول على التركيز المطلوب للغلايكول عادة عند التسخين عند درجات حرارة لا تتجاوز (٢٠٤م) وضغط واحد جو لتجنب انحلال المذيب وفقدانه . يعمل برج الترع على اعطاء تركيز (٩٨,٤-٩٨,٧%) للغلايكول ، وعند الحاجة الى تركيز اعلى يجري التسخين بوجود غاز الترع و/او ضغط مخجلخ (Vacuum) وحسب الظروف التشغيلية لبرج الامتصاص ومتطلبات محتوى الماء في الغاز . يستخدم في الترع الغاز الطبيعي لتوفيره ، او بدائل مثل الايسو او كتان . يتم التسخين في مرجل التدوير (Reboiler) ، الذي يسخن مباشرة في الغالب او كهربائيا او باستخدام بخار الماء . ان ابرز مشاكل التشغيل تتمثل في حصول التوغيغ (Foam) تحلل الغلايكول ، الانسداد في برج الترع بسبب الاملاح وفقدان المذيب .

تجري عملية التحلية بالامتصاص باسلوب مشابه لعملية التجفيف . هناك مذيبات عديدة ملائمة لهذا الغرض ، ابرزها على النطاق الصناعي الايثانول امين (Ethanol amine) . يعد احادي ايثانول امين (MEA) وثنائي ايثانول امين (DEA) اكثر المذيبات المستخدمة ، خاصة الامين الثاني لكفائته في التحلية ، وسهولة التشغيل وعدم تسبب التاكل والفقدان .

يزود الفاز عند اسفل برج الامتصاص والمذيب من الاعلى ، ليمر عبر الصواني الفقاعية ويحصل امتصاص الغازات الحامضية كما في الشكل (١-٣) . ينساب المذيب المشبع من اسفل البرج ويمر عبر مبادلات حرارية الى برج الترع . يستخن البرج عبر المكثفات لتكثيف بخار الماء واعادته . تنساب الغازات الحامضية الى الخارج لحرقها او استرجاع الكبريت منها .

يترك الامين الفقير الخالي من الغازات الحامضية برج الترع ، ويمر عبر المبادلات الحرارية مع الامين الغني من برج الامتصاص ، ومبادلات ماء الى الصهرج (Surge tank) ومنه يضخ الى برج الامتصاص .

هناك طرائق عديدة لتحلية الغاز الطبيعي بالامتصاص ، تختلف في استخدام المذيب وتحظى باهمية صناعية اقل من تلك التي تستخدم الايثانول امين . ومن اهم الطرائق البديلة طريقة (Sulfinol) التي تستخدم مذيب (Sulfolane) وطريقة (Marox) تستخدم الصودا الكاوية و (Selexol) التي تستخدم ثنائي مثيل ايثر ، كما ان هناك طريقة تستخدم محلول كاربونات البوتاسيوم الساخن .

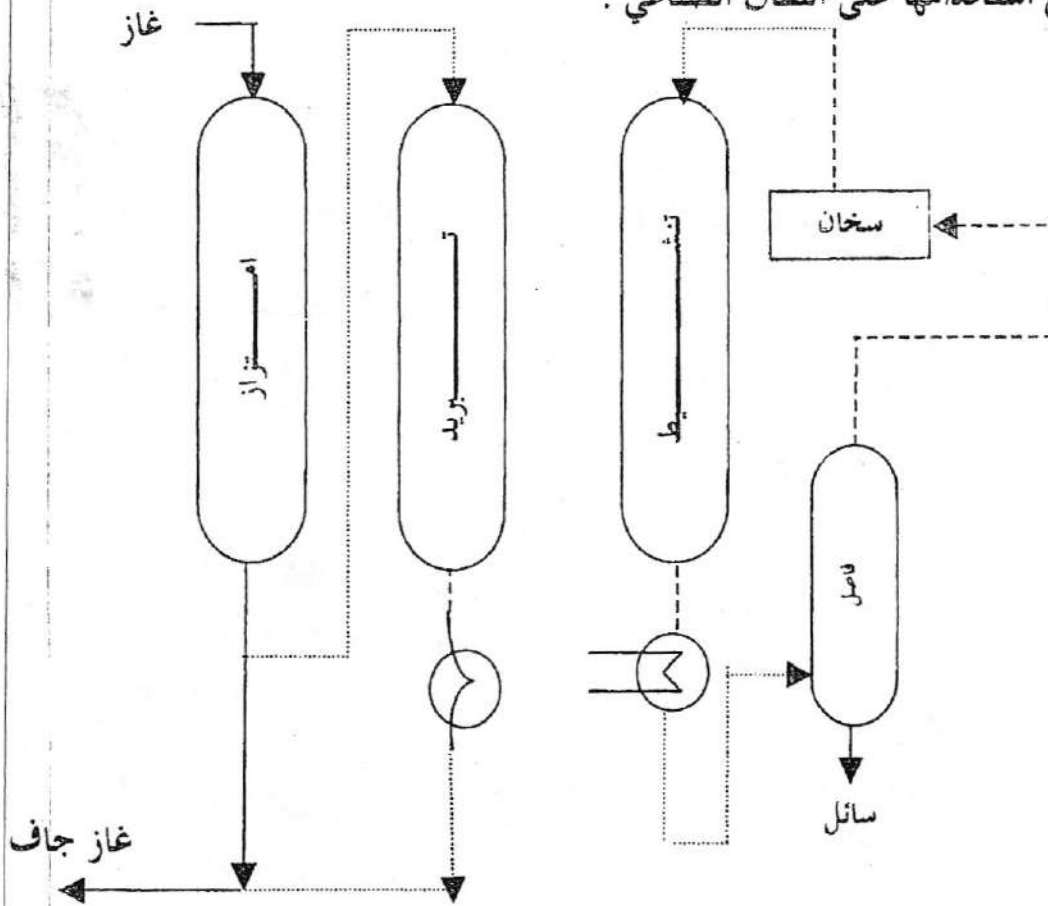
تعتمد طريقة الامتزاز (Adsorption) في معالجة الغاز الطبيعي على وجود مادة صلبة فاعلة تستخدم هيئة حشوة (Bed) تتمتع بمساحة سطحية عالية . يحصل احتجاز جزيئات الماء او الغازات الحامضية على سطح الحشوة بطريقة الامتزاز الفيزيائي في الغالب . المواد الملائمة هي البوكسيت (Bauxite) ، الالومينا ، السليكا جيل والمناخل الجزيئية . تعد المناخل الجزيئية اليوم الاكثر استخداما على النطاق الصناعي ، لما تتمتع به من فعالية وانتقائية عاليتين ومزايا تشغيلية ، رغم كلف المادة الفاعلة العالية مقارنة بالحشوات الاخرى . يجري الامتزاز بصورة دورية ، على ثلاث مراحل ، مرحلة الامتزاز ، أي فصل جزيئات الماء أو الغازات الحامضية عند درجات حرارة واطنة نحو (١٣٠م) ، وضغط مناسب . بعد تشبع الحشوة الصلبة ، تتم مرحلة التعرية (التشيط) أي إزالة الجزيئات المترمة عند درجات حرارة عالية . وأخيراً تتم مرحلة تبريد البرج ومحتوياته وتهيئته لعملية الامتزاز . تستغرق دورة الامتزاز في الظروف الاعتيادية نحو (٨) ساعات .

يستخدم عملياً برجان في أن واحد على الأقل ، يكون احدهما في مرحلة الامتزاز والاخرى في مرحلتي التشيط والتهيئة . وعند وجود برج ثالث تتم مرحلة التبريد والتهيئة بصورة منفصلة . يبين الشكل (١-٤) مخططاً لعملية التجفيف بالامتزاز . يتم في مرحلة التشيط دفع غاز ساخن غير فعال عند (١٧٠-٢٣٠م) من أسفل البرج . يقوم الغاز اولا بتسخين البرج ومحتوياته ، ثم نزع جزيئات الماء وتبخيرها ،

وطردها الى الخارج . يلي ذلك دفع غاز بارد لخفض درجة حرارة البرج والحشوة ، الى درجة حرارة الامتزاز . ويستغرق التنشيط عادة (٤-٨) ساعات وحسب طريقة تشغيل الوحدة .

عند اختيار حشوة الامتزاز والتصميم المثالي للعملية ، بالامكان اعتبار التجفيف بالامتزاز أكفء اقتصاديا من طريقة الامتصاص باستخدام الغلايكول . تستخدم المناخل الجزيئية كذلك لتحلية الغاز والسوائل الهيدروكاربونية ، حيث يتم فصل كبريتيد الهيدروجين والمركبتان وثنائي اوكسيد الكربون سوية مع الماء .

يعتمد اسلوب التحلية بالامتصاص مع محاليل الامين اكثر كفاءة من طريقة الامتزاز ولذا شاع استخدامها على النطاق الصناعي .



الشكل (٤-١) : محط تجفيف الغاز بالامتزاز .

فصل الغاز (Gas Separation)

الغاز الطبيعي بانواعه ومختلف مصادره عبارة عن خليط معقد ، لا يستخدم عادة بهذا الشكل . تهدف عمليات فصل الغاز الى ازالة السوائل الهيدروكاربونية وتحسين المواصفات الفيزيائية . تستخدم عمليات تجزئة الغاز للحصول على المنتجات المطلوبة وحسب الاستخدام كما في الشكل (١-٥) . تجري عمليات الفصل بثلاث طرائق .

١- الامتزاز ، باستعمال مادة صلبة مناسبة كالمناخل الجزيئية ، الكاربون النشط والسليكا جيل . ويعتمد على اساس ان سرعة الامتزاز النسبية تزداد بارتفاع الوزن الجزيئي للهيدروكاربون . يتم تشغيل الوحدة بأسلوب مشابه لعمليات الامتزاز في التجفيف والتحلية .

٢- الامتصاص باستعمال سائل مناسب مثل النفط الثقيلة ، الكيروسين او زيت الغاز . تعمل الوحدة بأسلوب مشابه لعمليات الامتصاص في التحلية والتجفيف .

٣- التقطير تحت الضغط او عند درجات الحرارة الواطئة او الاثنى معا حيث تستخدم عدة أبراج تقطير وحسب المنتجات المطلوب فصلها ونقاؤها . وتعرف الأبراج حسب التقطير المستحصل ، برج ازالة الميثان ، ازالة الايثان ، ازالة البروبان وازالة البوتان وهكذا .

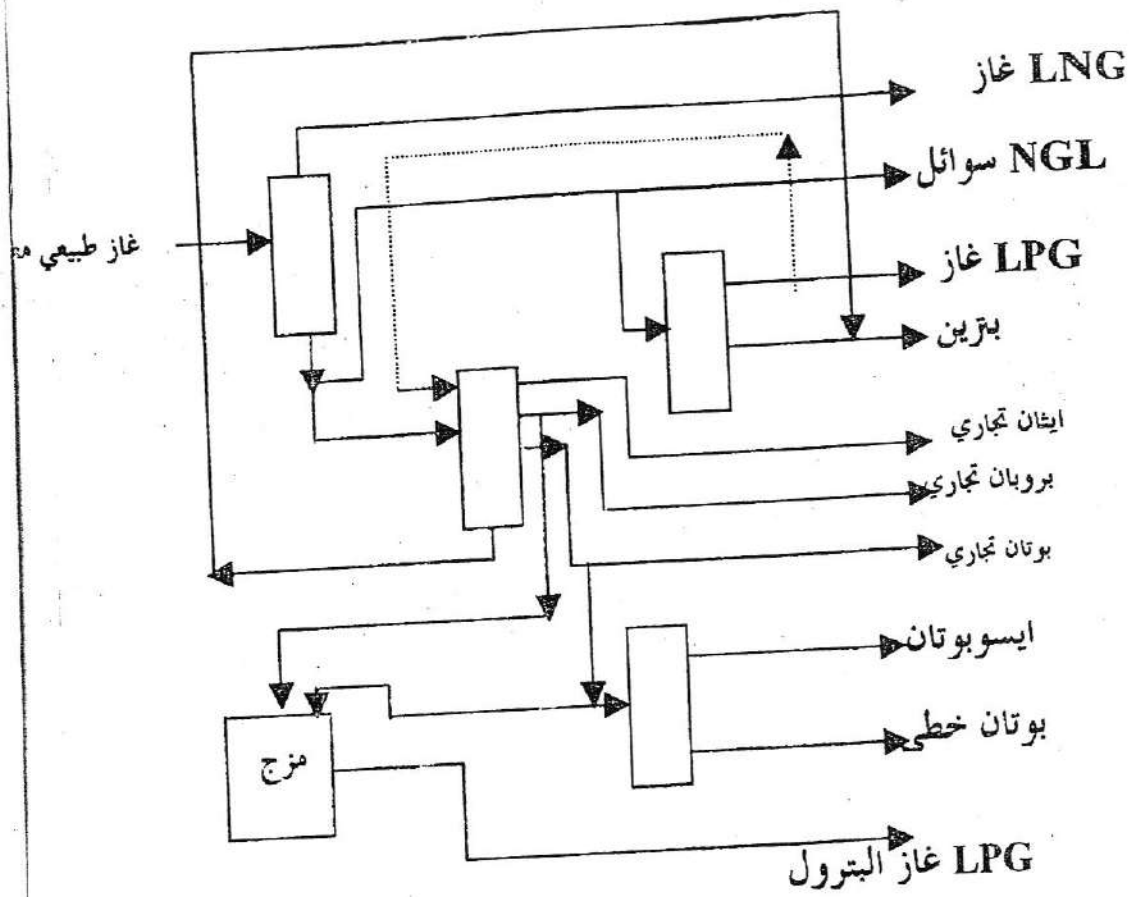
يمثل الشكل (١-٥) مخططاً مبسطاً لعمليات فصل الغاز . يتم بصورة مبدئية ازالة الهيدروكاربونات المتكثفة (Condensate) من الغاز ، وتعرف هذه بسوائل الغاز الطبيعي (Natural Gas Liquids) ، وهو خليط يتكون اساساً من الايثان والبروبان والبوتان والبتان ومركبات هيدروكاربونية ثقيلة اخرى . يتم فصل سوائل الغاز الطبيعي بعد معالجة الغاز وخفض محتوى الماء والغازات الحامضية . تجري عمليات الفصل عادة باستخدام الامتصاص بسوائل هيدروكاربونية ، اذ يتم فصل نسبة قليلة من الايثان او باستخدام التبريد والامتصاص عندما تفصل نسبة كبيرة من الايثان . يجري التبريد بواسطة البروبان السائل الى درجات حرارة منخفضة يحددها تركيب الغاز ودرجة الفصل المطلوبة . تستخدم في الامتصاص سوائل هيدروكاربونية بوزن جزئي يقع بين (١٠٠-١٨٠) تتم العملية بطريقة التيار المعاكس (Counter Current) ، حيث ينساب السائل من اعلى برج الامتصاص والغاز عند اسفله ، ويكون السائل في تماس مستمر مع الغاز . تعتمد سرعة تدوير السائل ، حسب نسبة الفصل المطلوبة ، وعند استرجاع كمية اكبر من الايثان

يستخدم التبريد . يتم نزع الهيدروكربونات من سائل الامتصاص بالتسخين وتزال بقايا الميثان في برج ازالة الميثان .

الغاز المعالج يتكون من الميثان بصورة اساسية مع كميات قليلة من الايثان ويتمتع بخصائص شبيهة للميثان . يستخدم الغاز بصورة رئيسية كوقود ، وتعد القيمة الحرارية خاصة مهمة له ، وتتاثر بدورها بمحتوى الهيدروكربونات الاخرى . تتمثل الاستخدامات الكيماوية للغاز المعالج الفقير ، باستخدامات الميثان نفسه كما سيجري تفصيله في النصلين السادس والحادي عشر . واهم ذلك في انتاج الغاز التخليقي (Synthesis Gas) وكيماويات اخرى ، مثل كبريتيد الكربون ومنتجات الميثان المكلورة وكمادة اولية لانتاج البروتين وحيد الخلية او اسود الكربون .

الغاز المعالج يعرف بالغاز الطبيعي المسال (LNG) ويجري تسييله لغرض الخزن او التسويق والاستخدام . يتطلب التسييل خفض محتوى الماء الى نحو (١٠) جزء بالمليون وغازي كبريتيد الهيدروجين وثنائي اوكسيد الكربون الى نحو (٥٠) و (١٠٠) جزء بالمليون على التوالي . تتم عملية التسييل اما بطريقة التمدد (Expansion) او التصفيق (Refrigeration) . يتم بالطريقة الاولى خفض الضغط لقسم من الغاز (تحت الضغط العالي) الى ضغط ادنى عبر الممددات ، مما يعمل على خفض درجة الحرارة ، ويعمل هذا على تبريد الغاز وتسييله في مبادلات حرارية خاصة .

تستخدم طريقة التصفيق على نطاق اوسع في تسييل الغاز ، وتم عادة باستخدام ثلاثة سائل تصفيق (Refrigerants) منفصلة هي البروبان ، الايثان والميثان على توالي في دورة تعاقبية (Cascade) . يختلف تركيب الغاز الطبيعي المسال (LNG) حسب مصدره ودرجة فصل سائل الغاز الطبيعي وبين الجدول (١-١١) مقارنة بين نوعين منه . يتم خزن الغاز الطبيعي المسال عادة عند درجات حرارة واطنة تحت الضغط الاعتيادي داخل صهاريج خاصة ، معزولة حراريا . كما ينقل الغاز ويسوق بالحالة السائلة تحت الضغط الاعتيادي ودرجات حرارة منخفضة في اوعية خاصة . وهناك شبكات الانابيب لنقل الغاز لغرض الاستهلاك والتصنيع ضمن مواقع محددة . اما سائل الغاز الطبيعي (NGL) فيجري خزنها عادة تحت الضغط ، للحد من تطاير المكونات ، في خزانات دائرية او اسطوانية وينقل بالحالة السائلة تحت الضغط او بدون ضغط عند درجات حرارة منخفضة في ناقلات خاصة .



الشكل (١-٥) : مخطط فصل الغاز الطبيعي .

جدول (١-١١) : مقارنة تركيب نوعين من الغاز الطبيعي المسال (LNG) (% حجمًا) .

غاز اذنونسي	غاز جزائري	المكونات
٩٠,٧٥	٧٨,٥٥	الميثان
٤,٩٤	٨,١٤	الايشان
٢,٩٢	٢,٣٠	البروبان
١,٣١	١,١٤	ايسوميرات البوتان
٠,٠٧	٠,٠٢	ايسوميرات البنتان
٠,٠١	٠,٨٥	نتروجين
٩٩٨٦	١٠٠٣٠	القيمة الحرارية ، ك سعرة/م ^٣

تتبع عملية فصل سوائل الغاز الطبيعي الخام عدة مسالك وحسب الحاجة ، كما في الشكل (١-٥) حيث تفصل اولا الى قطفتين رئيسيتين ، هما :

- قطفلة تحوي البروبان بصورة رئيسة وكميات اقل من البوتان ، وتعرف بغاز البترول المسال (LPG) .

- قطفلة تتكون اساسا من البنتان وهيدروكاربونات اثقل وتعرف بالبترين الطبيعي .

يستخدم الكازولين الطبيعي عادة في تركيب كازولين المحركات لرفع الضغط البخاري . كما ويعد لقيم ملائم في الصناعة البتروكيماوية .

يعد غاز البترول المسال (LPG) وقودا يختلف تركيبه قليلا حسب موسم السنة ، ولا يتجاوز الضغط البخاري بطريقة ريد (RVP) ، (٦, ٨) بار في كافة الاحوال . ينتج عادة عند مزج نسب معينة من البروبان والبوتان ، التي يتم فصلها في برجسي ازالة البروبان والبوتان على التوالي . كما ويعد لقيما ملائما للصناعة البتروكيماوية ومصدراً للبروبان والبوتان .

يجري فصل الايثان التجاري ، خاصة في مجمعات انتاج الاثيلين ، حيث يستخدم لقيما بخصائص وفق متطلبات الاستخدام . كما يفصل البروبان التجاري الذي يحوي نحو (٩٥%) ك٣ على الاقل ، ويتمتع بضغط بخاري نحو (٥, ١٤) بار حسب طريقة ريد (RVP) كحد اعلى . يفصل البوتان التجاري ، الذي يتكون من ايسوميرات البوتان والبيوتيلين بصورة اساسية ، ومن خصائصه ، الضغط البخاري ، نحو (٨, ٤) بار كحد اقصى . يبين الجدول (١-١٢) ابرز خصائص المنتجات التجارية للبروبان والبوتان .

جدول (١-١٢) : خصائص البروبان التجاري والبوتان التجاري .

البوتان التجاري	البروبان التجاري	الخصائص
٤,٨	١٤,٥	الضغط البخاري عند (٣٨ م) ، حد على (جو)
٠,٥٨٢	٠,٥٠٩	الوزن النوعي للسائل (١٥,٥/١٥,٥ م)
٢,٠	١,٥	الوزن النوعي للغاز (الهواء = ١)
٩,٤ -	٤٦ -	درجة بداية الغليان ، عند (١ جو م)
٤,٤ -	٤٣,٣ -	نقطة الندى ، عند (١ جو م)
١,٢٨	١,٣٧	الحرارة النوعية للسائل ، ١٥,٥ م (ك جول/كغم. م)
٠,٨٩	٠,٩٤	الحرارة النوعية للغاز ، (١٥,٥ م) (ك جول/كغم. م)
٣٨٤,٥	٤٣١	حرارة التبخير ، عند درجة الغليان (ك جول/كغم)

(٧-٩) النفط ومشتقاته

الانتاج والاحتياطي

احتل النفط الخام مركزا هاما في مصادر الطاقة الاولية وقد نمت انتاجه بصورة متصاعدة ونسب عالية خلال النصف الثاني من القرن الماضي كما في الجدول (١-١٣) . لقد بلغ الانتاج العالمي اقصى حد له عام ١٩٧٩ بما يعادل (٣,٢) مليار طن ، تم اخذ بالهبوط بعض الشيء بسبب ارتفاع اسعار النفط من جهة وتوسيد استهلاكه واستخدام البدائل المناسبة من جهة اخرى . عماد انتاج النفط الخام بالارتفاع خلال عقد التسعينات من القرن الماضي ليلبلغ نحو (٣,٥٦٧) مليار طن عام ٢٠٠٠ .

جدول (١-١٣) : تطور انتاج النفط الخام (مليون طن) .

الانتاج العربي	الانتاج العالمي	السنة
٤٠	٥٥٠	١٩٥٠
١٩٩	١١٥٠	١٩٦٠
٧٦٠	٢٣٥٩	١٩٧٠
١١٤٣	٣١٩١	١٩٧٩
٨٠٠	٢٩١٥	١٩٨٩
١٠٤٠ (تقدير)	٣٥٦٧	٢٠٠٠

يشير الجدول (١-١٤) الى توزيع الاحتياطي النفطي المؤكد في العالم ، والذي يقدر نحو (١٢٣٨,٠٤١) مليار طن لعام ٢٠٠٠ . تملك اقطار الشرق الاوسط مجتمعه نحو (٦٦,٥%) من الاحتياطي العالمي للنفط الخام ، ويوجد نحو (٦٢%) من الاحتياطي النفطي في الاقطار العربية .

يشير الجدول (١-١٥) الى انتاج الاقطار الرئيسية للنفط الخام عام ٢٠٠٠ . إذ بلغ انتاج اقطار منظمة الاوبك مجتمعة نحو (١,٥) مليار طن ما يعادل نحو (٤٢%) من الانتاج العالمي ، بينما بلغ انتاج اوربا وروسيا نحو (٦٥٩) مليون طن ما يعادل (١٨,٥%) وانتاج الولايات المتحدة الامريكية نحو (٣٥٢) مليون طن بنسبة (٩,٤%) من الانتاج العالمي .

يختلف استهلاك النفط بشدة حسب الاقطار العالمية ، حيث تستهلك الولايات المتحدة الامريكية نحو (٢٥%) واوربا (٢١,٢%) واليابان (٧,٣%) من الانتاج العالمي للنفط ، بينما بلغ استهلاك كافة اقطار اوبك نحو (٥٧%) والصين نحو (٦,٦%) .

يستخدم النفط بصورة رئيسية وقودا للمحركات المختلفة وقودا صناعيا لتسخين الافران والمراجل البخارية . كما تكتسب المنتجات النفطية اهمية في انتاج زيوت التزيت والمواد الاسفلتية وكالكيم اساس للصناعة البتروكيمياوية . يجري اليوم تحويل نحو نصف كميات النفط الخام المنتج الى وقود المحركات بمختلف انواعها وهي حسب الصدارة ، بترين المحركات ، الديزل والوقود النفاث ، كما ويستخدم نحو (٨%) من النفط الخام أي ما يعادل نحو (٢٨٥) مليون طن سنويا لانتاج البتروكيمياويات .

نظرا لصعوبة ايجاد بدائل للنفط الخام كمصدر لانتاج وقود المحركات وزيوت التزيت والصناعات البتروكيمياوية ، يتوقع ازدياد استخدامه في هذه المجالات . توجد اليوم بدائل مناسبة للوقود الصناعي وتوليد الطاقة الكهربائية كالفحم واستخدام الطاقة النووية . تتجه الدول الصناعية التي تعد بنفس الوقت المستهلك الرئيس للنفط الخام بصورة متزايدة الى استخدام البدائل المذكورة وبنفس الوقت الاستفادة القصوى من النفط الخام لانتاج وقود المحركات وكالكيم في الصناعة البتروكيمياوية .

جدول (١-١٤) : توزيع الاحتياطي المؤكد للنفط الخام في مختلف مناطق العالم عام ٢٠٠٠ .

المنطقة	الاحتياطي - مليون طن	% من الاجمالي
الشرق الاوسط :		
العربية السعودية	٣٥٦٤٢	٢٥,٨
العراق	١٥٠٩٥	١٠,٩
الكويت	١٣٠٢٤	٩,٥
الامارات العربية	١٢٨٥١	٩,٣
ايران	١٢٢٦٣	٨,٩
بقية الاقطار	٣٠٧٣	٢,١
المجموع	٩١٩٤٨	٦٦,٥
اميركا :		
فنزويلا	١٠١٥٤	٧,٤
المكسيك	٣٨٦٤	٢,٨
الولايات المتحدة الامريكية	٢٨٣٦	٢,١
بقية الاقطار	٢٩٨٢	٢,٢
المجموع	١٩٨٣٦	١٤,٥
افريقيا :		
ليبيا	٣٨٨٨	٢,٨
نيجيريا	٣٠٥٣	٢,٢
بقية الاقطار	٣٠٥٣	٢,٢
المجموع	٩٩٩٦	٧,٢
اوربا :		
روسيا	٦٦٠٩	٤,٨
النرويج	١٤٤٩	١,١
بقية الاقطار	١٣٦٩	١,٩
المجموع	٩٤٢٧	٦,٨
الشرق الاقصى	٦٨٣٤	٥,٠

جدول (١-١٥) : انتاج النفط الخام لعام ٢٠٠٠ في المناطق الرئيسية في العام .

القطر	مليون طن
العربية السعودية	٤٤٠
الولايات المتحدة الامريكية	٣٥٢
روسيا الاتحادية	٣٢٦
ايران	١٧٨
المكسيك	١٧٣
فنزويلا	١٥٩
العراق	١٣٣
بريطانيا	١٢٨

التنزيك الكيماوي

النفط الخام عبارة عن خليط من المركبات الهيدروكاربونية ذات عدد كاربوني تصاعدي ابتداء من الميثان ، ويحتوي في الغالب على كميات قليلة او ضئيلة من مركبات العناصر الاخرى كمشتقات هيدروكاربونية كالكبريت والاكسجين والنتروجين علاوة على بعض مركبات الفلزات خاصة الفناديوم والكروم والنيكل .
ويشع تركيب العناصر في النفط ضمن الحدود المبينة في الجدول (١-١٦) .
يحدد التركيب الكيماوي للنفط الخام خواصه الفيزيائية والكيماوية وبالتالي محتوى القطفات ونوعيتها . تصنف المركبات الهيدروكاربونية بشكل عام في النفط ومشتقاته الى ثلاث مجاميع رئيسة .

الجدول (١-١٦) : التحليل العنصري الشائع للنفط الخام .

العنصر	% وزنا
الكاربون	٨٣ - ٨٧
الهيدروجين	١١ - ١٤
الكبريت	٠,٣ - ٠,٥
النيتروجين	٠,١ - ٠,٥
الأكسجين	نحو ٠,٥
الفلزات	نحو ٠,٣

١- البرافينات ذات الصيغة الكيميائية العامة (C_nH_{2n+2}) وهي مركبات مشبعة توجد في النفط ابتداءً من الميثان إلى المركبات ذات العدد (٤٤) أو أكثر حيث قد يصل أحياناً إلى (٧٠) . البرافينات تكون عند درجات الحرارة الاعتيادية إما غازية ، (ك١ - ك٤) أو سائلة (ك٥ - ك١٥) أو صلبة ابتداءً من الهكساديكان الخطي ك١٦ ذائبة في النفط أو على صورة بلورات . البرافينات تكون خطية أو متشعبة ابتداءً من العدد الكربوني (٤) ، وذات سلاسل جانبية مختلفة . يزداد عدد المتجانسات (Isomers) المتشعبة بزيادة العدد الكربوني . تشكل البرافينات التركيب الشائع في المشتقات النفطية الخفيفة ، وتنخفض نسبتها عند ارتفاع درجة الغليان للمشتق النفطي ، ويعطي الجدول (١-١٧) امثلة لذلك .

لا يحتوي النفط الخام عادةً على الأوليفينات وتتكون هذه المركبات غير المشبعة خلال عمليات التكرير وتكون بدورها كذلك خطية أو متشعبة .

٢- النفثينات (Naphthenes) أو سايكلو برفينات هي مركبات حلقة مشبعة ذات حلقة واحدة كالسيكلو بنتان والسيكلو هكسان أو متعددة الحلقات كالديكالين (Decaline) المتكون من حلقتين . كما وترتبط بها في الغالب سلاسل برفينية جانبية . تعد الهيدروكربونات النفثية أكثر تركيب النفط شيوعاً ، وتزداد مع ارتفاع مدى غليان المنتجات كما في الجدول (١-١٧) .

٣- الأروماتيات (Aromatics) مركبات هيدروكربونية غير مشبعة ذات خاصية أروماتية (عطرية) تتكون من حلقة واحدة كالبنزين أو حلقتين ، النفثالين أو متعددة الحلقات . يرتبط في التركيب الأروماتي عادةً سلاسل برفينية

١- اساس برافيني (Paraffinic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات البرافينية ، واطي ، واطي .
 - اساس نافتيني (Naphthenic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات النافتينية ، واطي ، واطي .
 - اساس عطري (Aromatic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات العطرية ، واطي ، واطي .

التي هي من حيث التركيب الكيميائي ، وتختلف باختلاف المصدر ، وتختلف باختلاف المصدر ، وتختلف باختلاف المصدر .
 - اساس برافيني (Paraffinic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات البرافينية ، واطي ، واطي .
 - اساس نافتيني (Naphthenic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات النافتينية ، واطي ، واطي .
 - اساس عطري (Aromatic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات العطرية ، واطي ، واطي .

الاساس	البنزين	الكولون	البنزين	البنزين	البنزين
البنزين	١٠	٥٥	٣٥	٥	٣٥
الكولون	١٠	١٠	١٠	١٠	١٠
البنزين	١٠	١٠	١٠	١٠	١٠
الكولون	١٠	١٠	١٠	١٠	١٠
البنزين	١٠	١٠	١٠	١٠	١٠
الكولون	١٠	١٠	١٠	١٠	١٠

(بالتالي)

تختلف باختلاف المصدر ، وتختلف باختلاف المصدر ، وتختلف باختلاف المصدر .
 - اساس برافيني (Paraffinic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات البرافينية ، واطي ، واطي .
 - اساس نافتيني (Naphthenic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات النافتينية ، واطي ، واطي .
 - اساس عطري (Aromatic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات العطرية ، واطي ، واطي .
 - اساس برافيني (Paraffinic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات البرافينية ، واطي ، واطي .
 - اساس نافتيني (Naphthenic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات النافتينية ، واطي ، واطي .
 - اساس عطري (Aromatic base) ، تسود فيه الهيدروكربونات العطرية ، واطي ، واطي .

٣- اساس اروماتي (Aromatic base) ، ويعرف ايضا بالنفط ذي الاساس الاسفلي وتعود فيه الاروماتيات التي تصل نسبتها الى (٨٠%) ، ويحتوي على نسبة عالية من الاسفلت ويعد هذا الصنف من النفط الثقيل ومن الانواع القليلة.

٤- اساس مختلط (Mixed base) ، وهو الاكثر شيوعا ، وتتوزع فيه المركبات البرافينية والنفتينية على حد سواء بنسب تختلف حسب مصدره ويتمتع بخصائص بين الانواع المذكورة سلفا .

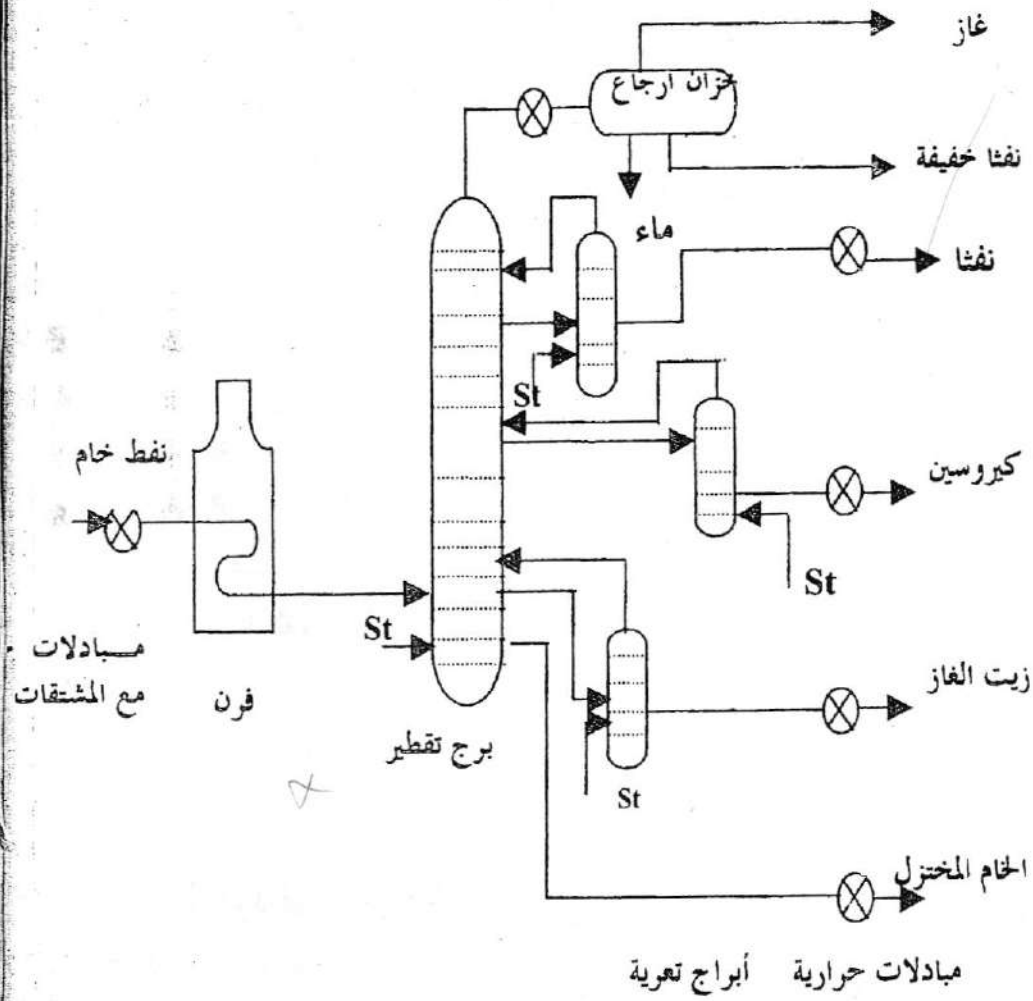
المشتقات النفطية

يجري تقطير النفط الخام الى قطفات (Cuts) حسب درجات الغليان ومجالات الاستخدام وذلك باستخدام ابراج تحت الضغط الجوي الاعتيادي او تحت ضغط مخزل (Vacuum) لخفض درجات غليان القطفات الثقيلة .

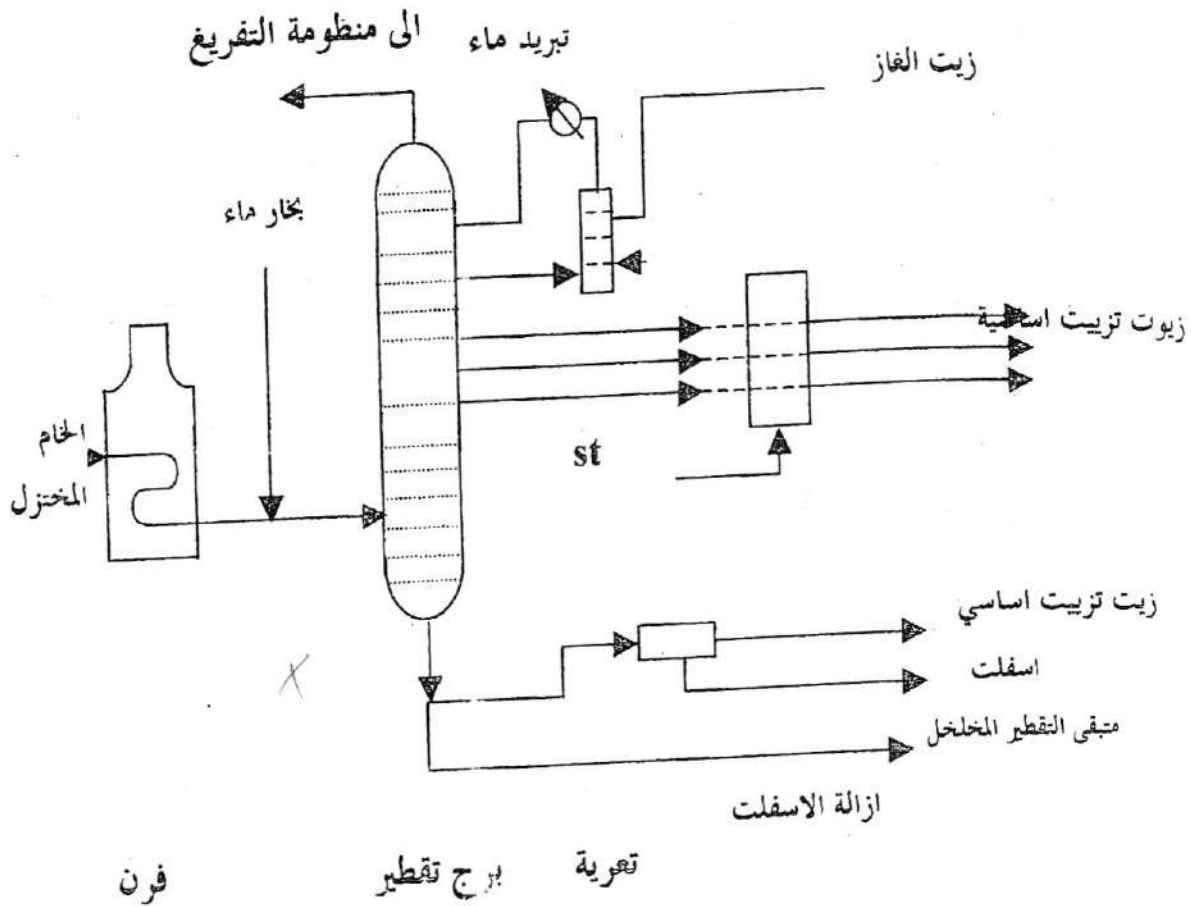
يتم تسخين النفط الخام عادة في مبادلات حرارية مع المشتقات اولا ثم في الافران الانبوبية (Pipestill) لغاية (٣٥٠ - ٤٠٠ م) لمنع حصول التكسير لبعض المركبات الهيدروكاربونية ، كما ويستخدم لهذا الغرض بخار الماء عند زقه مع النفط الخام .

تسحب القطفات المتقطرة حسب مدى الغليان من مناطق مختلفة لبرج التقطير . ويجري ازالة المكونات الخفيفة من القطفات النفطية في ابراج الترع او التعرية باستخدام بخار الماء بهدف الحصول على الضغط البخاري المطلوب لها .

القطفات النفطية لبرج التقطير الجوي تمثل عادة حسب مدى الغليان ، الغازات ، النفط الخفيفة ، النفط الثقيلة ، الكيروسين وزيت الناز الخفيف والمتوسط وينساب من اسفل البرج المتبقي (Residue) الذي يعرف ايضا بالخام المختزل (Reduced Crude) . اما القطفات النفطية في حالة استخدام التقطير تحت ضغط مخزل تمثل زيت الغاز الثقيل وزيوت التزيت الاساس بالاضافة الى المتخلف (Residue) . تبين الاشكال (١-٦) و(١-٧) مخططا للتقطير الجوي والمخزل على التوالي .



الشكل (٦-١) : مخطط التقطير الجوي للنفط الخام .



الشكل (١-٧) : مخطط التقطير المختزل

القطرات المباشرة تمثل مشتقات خام ، تتعرض احيانا الى معاملات تنقية وعمليات تحويلية ومزج بهدف انتاج منتجات نهائية تستخدم كوقود بمختلف انواعه او مواد اولية للصناعة البتروكيماوية ومنتجات خدمية اخرى . يلخص الجدول (١-١٨) الخصائص الرئيسية ومحتوى المشتقات لبعض النفوط الخام المختلفة . في ادناه استعراض موجز للمشتقات النفطية من تقطير النفط الخام .

تاخذ الغازات كقطعة من اعلى برج التقطير الجوي او عند تثبيت النفط الخفيفة وتمثل هيدروكربونات مشبعة بمدى ك_١ - ك_٢ في الاغلب . يستخدم الغاز الجاف المتكون اساسا من الميثان والايثان عادة كوقود في المصافي اما النوع الرطب المتكون من البروبان والبوتان علاوة على الايثان يستخدم لانتاج غاز البترول المسال (LPG) ، كما وتستخدم متجانسات البوتان في عمليات الالكلية

(Alkylation) مع البروبيلين لانتاج كازولين المحركات بعدد او كتان عال .
ويستخدم البوتان الخطي في تركيب الكازولين لتنظيم الضغط البخاري يعد الغاز
لقيم مناسب لانتاج الاثلين والغاز التخليقي .

الجدول (١-١٨) : الخصائص المميزة لنفوط خام مختلفة .

الاسكا	فزيولا	(ليبيا)	(الكويت)	مصدر النفط الخصائص:
٢٧,٠	٢٦,٥	٣٧,٦	٣١,٣	الكثافة القياسية (API)
٠,٨٢	١,٥٥	٠,١٤	٢,٥	محتوى الكبريت (% وزن)
١٨,٠	٢٥,٠	٩,٠	٩,٦	اللزوجة (ملم ^٢ /ثانية)
١٠ -	٣٥ -	٢٤ -	٤ -	درجة الانسياب (م)
صفر	٠,٧٠	٢,٣	٢,٥	حصيلة التقطير (% حجم) عدد الكاربون (٤) واخف
١١,٨	١٣,٧٠	١٧,٣	١٦,٧	النفثا ك. - ١٥٠ م
٣٨,٤	٣٢,٦	٣٧,٤	٣٥,١	المقطرات الوسطية ٣٧٠-١٥٠ م
٤٩,٨	٥٣,٠	٤٣,٠	٤٥,٧	المتبقي ، اكثر من ٣٧٠ م
	٢٣,١	٢٢,٩	١٩,٨	التقطير المخلخل ٣٧٠-٥٢٥ م
	٢٩,٩	٢١,١	٢٥,٩	المتبقي

النفثا الخفيفة او قطفة الكازولين الخفيفة تعد المنتج السائل الخفيف من اعلى برج
التقطير ، ويسود فيها عدد كاربون (٥-٦) . يجري للنفثا الخفيفة عادة ازالة
الكبريت كما في عملية الغسيل بالصودا الكاوية او الهدرجة .

تستخدم النفثا الخفيفة في انتاج كازولين المحركات عند مزجها كقطفة خفيفة
مباشرة ، وفي عمليات الازمرة لرفع عدد الاوكتان للكازولين . كما وتعد النفثا
الخفيفة لقيم رئيسي لانتاج الاثلين والمنتجات المشاركة الاخرى في وحدات التكسير
البخاري (الفصل الثاني) و انتاج المذيبات البترولية .

تمثل النفثا الثقيلة قطفة الكازولين الثقيل ، يتم ازالة الكبريت فيها بالهدرجة . وتعد
المادة الاولية الاساسية لوحدة التهذيب الخف (الفصل الخامس) اذ يمثل ناتج
التهذيب المعروف بالريفورميت قطفة سائلة بحدود غليان من (ك.ه) الى (١٨٠ م)
وتعد احدى المكونات الرئيسية لكازولين المحركات . ويعد الريفورميت مصدرا

رئيساً لإنتاج الأروماتيات من نوع البترين والتولوين والزايلينات وهي مواد أولية أساسية في الصناعة البتروكيمياوية (الفصل الخامس). يعد الناتج المنقى بعد فصل الأروماتيات لقيم مناسب لوحدات التكسير البخاري. وتستخدم النفط الثقيلة في إنتاج الوقود النفاث عند مزجها مع الكيروسين وفي صناعة المذيبات البترولية.

الكيروسين قطفة وسطية يجري إزالة الكبريت فيها بالهدرجة وتستخدم على نطاق واسع في إنتاج الوقود النفاث (Jet Fuels) الذي يحضى بطلب عالمي متزايد. أهم خصائص الوقود النفاث، التطايرية والتي تتحدد بالوزن النوعي وخصائص التقطير ونقطة الوميض ونقطة الدخان التي تتأثر بدورها بمحتوى الأروماتيات في الوقود علاوة على نقطة الانجماد والثبوتية. ينتج الوقود النفاث عادة من الكيروسين المهدرج وقطفة مناسبة من ناتج التكسير المحفز.

تعد قطفة الكيروسين ملائمة لعملية فصل البارافينات الخطية بعدد كاربون (٩-١٥) المستخدمة في صناعة المنظفات من نوع الأكليل بترين الخطي (الفصل الرابع). كما ويستخدم الكيروسين على نطاق ضيق كلقيم في وحدات التكسير البخاري لإنتاج الأوليفينات.

ينتج زيت الغاز (Gas Oil) من برج التقطير الجوي والمخلخل، ويكون في الغالب بثلاثة أصناف هي زيت الغاز الخفيف والثقيل وزيت غاز الضغط المخلخل (Vacuum Gas Oil). يستخدم زيت الغاز الخفيف على نطاق واسع في إنتاج وقود محركات الديزل. بينما يستخدم الزيت الثقيل وزيت الضغط المخلخل في وحدات التكسير المحفز والهيدروجيني. وتستخدم في بعض الحالات الأنواع الثقيلة في إنتاج زيت الوقود.

يجري فصل البارافينات الخطية بمدى عدد كاربون (١٢-١٨) من قطفة مناسبة لزيت الغاز ويستخدم هذا النوع من البارافينات في إنتاج المنظفات التركيبية. ويستخدم زيت الغاز أيضاً في بعض وحدات التكسير البخاري لإنتاج الأوليفينات.

متخلف بصرج التقطير الجوي الذي يعرف بالمتبقي الواسع أو الحام المختزل (Reduced Crude) يعرض إلى عملية التقطير المخلخل لفصل زيت الغاز الثقيل وزيت التزيت الأساس، كما يعد مصدراً أساسياً لزيت الوقود (Fuel Oils). يمثل متخلف التقطير المخلخل سائل ثقيل شبه صلب أحياناً. تستخدم المتخلفات

النفطية في الصناعة البتروكيماوية كمواد اولية لانتاج الكوك النفطى ، الغاز التخليقي وبتروكيماويات اخرى .

العمليات التحويلية

لا تصلح في الغالب المشقات النفطية المباشرة للاستخدامات المختلفة وتعرض الى عمليات تنقية وعمليات تحويلية ومزج احيانا ، بهدف الحصول على الخصائص التي تفي بمتطلبات الاداء والاستخدام . كما تعمل معظم المصافي الحديثة ، خاصة في الدول الصناعية ، بمرونة لتلبية الطلب على مختلف المنتجات .

تحتوي المنتجات البترولية على بعض الشوائب التي تؤثر على خصائصها وبالتالي على استخدامها كوقود لاغراض مختلفة . ومن الشوائب غير المرغوب فيها الكبريت والتروجين والفلزات والاحماض النفثينية والاوليفينات احيانا .

شاع استخدام عمليات المعاملة بالهيدروجين لازالة او خفض محتوى الشوائب والحفاظة على ثبوتية المنتج دون تغير جذري في مدى الغليان . تستخدم المعاملة بالهيدروجين لمختلف القطفات والمنتجات النفطية ابتداءا من النفط الى المتخلفات النفطية . تعمل وحدات المعاملة عند درجات حرارة لا تتعدى (٢٥٤ م) للحد من حدوث التكسير ، بوجود حفازات من اكاسيد الفلزات .

تستخدم عمليات التهذيب المحفز (Catalytic Reforming) للنفثا الثقيلة بهدف رفع عدد الاوكتان لقطفه البترين (الفصل الخامس) كما تجري لنفس الغرض عمليات الازمرة للنفثا الخفيفة في بعض الحالات ، لرفع العدد الاوكتاني لها .

تعمل بعض المصافي ، خاصة في الولايات المتحدة الامريكية ، لزيادة حصيلة كازولين المحركات باستخدام عمليات تحويلية للغازات الهيدروكاربونية من منتجات المصافي نفسها . في عمليات الالكلة (Alkylation) تستخدم غازات هيدروكاربونية مشبعة وغير مشبعة مثل السبوتان والبيوتيلين والبروبيلين لانتاج كازولين الالكلة (Alkylation) الذي يتمتع بعدد اوكتان عال كما تجري عمليات البلمرة الانتقائية للبيوتيلين والبروبيلين لانتاج كازولين البلمرة (Polymer gasoline) بعدد اوكتان جيد . يضاف كازولين الالكلة والبلمرة عادة الى تركيب كازولين المحركات للحصول على المواصفات المطلوبة .

شاع استخدام عمليات التكسير (Cracking) بمختلف اصنافها في المصافي النفطية بهدف تحويل المشتقات الثقيلة والمتبقية النفطية الى منتجات خفيفة ووسطية ، خاصة لزيادة حصيله كازولين المحركات ووقود الديزل على حساب زيت الوقود . يتم تشغيل المصافي النفطية محليا عادة حسب الطلب على المنتجات المختلفة وامكانية تصريفها . كما تؤثر على عمل المصافي ، مصادر الطاقة الاخرى كالغاز الطبيعي والفحم والتي تحدد بدورها الطلب على زيت الوقود للاغراض الصناعية والاستهلاكية . ويجب تطويع عمليات التكسير احيانا للحصول على منتجات مثل الكسوك البترولي او خفض لسزوجة زيت الوقود ، علاوة على الحصول على الاولييفينات الواطئة .

تتلخص انواع عمليات التكسير في المصافي النفطية بما ياتي :-

١- تكسير حراري وانتقائي ، كما في عمليات كسر اللزوجة (Visbreaking) والتكويك (Coking) .

٢- تكسير محفز ، للحصول على كازولين بعدد او كتان عالي بشكل عام .

٣- تكسير هيدروجيني (Hydrocracking) لتحويل مختلف المشتقات النفطية الى منتجات بمدى غليان اوطني .

كسر اللزوجة (Viscosity breaking or Visbreaking) عبارة عن عمليات تكسير حراري تحت ظروف معتدلة نسبيا ، تهدف الى خفض اللزوجة ونقطة الانسياب للمخلفات النفطية . تعمل هذه العمليات على خفض لزوجة زيت الوقود الثقيل في المصافي وبالوقت نفسه الى الحصول على كميات قليلة من الكازولين والمقطرات الوسطية . تتلخص التفاعلات الرئيسية بازالة او اختصار السلاسل الجانبية الطويلة للنفثينات والاروماتيات علاوة على تكسير الراتنجيات . يتعرض الحام الشمعي الى خفض اللزوجة اكثر من الحامات النفثينية او ذوات المحتوى الاسفليتي العالي . هناك مسلكان رئيسان لعمليات كسر اللزوجة هما تكسير الفرن (Coil furnace) والتكسير بالتنقيع (Soaker) والاخير يستخدم وعاءا اضافيا لزيادة زمن التفاعل وبنفس الوقت خفض درجة الحرارة اللازمة الى نحو (٣٠٠م) مقابل (٤٨٠م) لمسلك الفرن .

تجرى عمليات التكويك (Coking) (الفصل ١١) تحت ظروف تكسير حراري عالية الشدة لتحويل المخلفات النفطية ، خاصة المتخلف الجوي ، جزئيا الى

مقطرات وتكوين فحم الكوك كمنتج رئيسي. في ادناه حصيلة المنتجات لاحدى عمليات التكوين المعوق (Delayed Coking).

الغاز	١٠,٥ % وزنا
الكازولين	٢٣,٣ % حجما
زيت الغاز	٤٥,٢ % حجما
الكوك	٣٠,٤ % وزنا

غاز التكوين عبارة عن خليط من المركبات الهيدروكاربونية بصورة رئيسة.

التكسير المحفز

تستخدم عمليات التكسير ، خاصة لزيت الغاز الثقيل ، بهدف الحصول على حصيلة اضافية من كازولين المحركات. يعطي التكسير المحفز حصيلة اعلى من الكازولين بعدد او كان اعلى مما في عمليات التكسير الحراري بينما يعطي الاخير حصيلة عالية من الزيت المتخلف لذا شاع استخدام عمليات التكسير المحفز ، خاصة بطريقة الطبقة المسيلة (Fluidized bed) (FCC) لتحويل المشتقات الثقيلة. تجري التفاعلات الكيماوية في التكسير الحراري بميكانيكية الجذور الحرة ، بينما تتم هذه التفاعلات خلال التكسير المحفز ايونياً عن طريقة تكوين ايونات الكاربونيوم (Carbocation). التفاعلات الرئيسية التي تحدث تتمثل في تكسير السلاسل البرافينية ومجاميع الالكيل في المركبات الاروماتية والنفثية وتكوين البرافينات والاولفينات. كما تحدث على نطاق ثانوي تفاعلات الازمرة والبلمرة وتكوين الاروماتيات والكوك. وفي ادناه تحليل لاحد نواتج التكسير المحفز بالطريقة المسيلة.

توزيع الناتج (بالمائة وزناً)

٤	هيدروجين - ك ٢
١٨	ك ٣ - ك ٤
٥٥	كازولين
١٠	ديزل
٩	زيت ثقيل
٤	كوك
	حصيلة الاولفينات في الغاز (بالمائة وزن)
١	الاثيلين
٥	البروبيلين
٨	البوتيلين
٢	البوتيلين المتشعب

يُحصل تكوين الكوك الذي يترسب على الحفاز ويحد من نشاطه مع مرور مدة التشغيل. لذا يتطلب إعادة التنشيط بين فترة وأخرى، عن طريق حرق الكوك بالهواء. تستخدم لهذا الغرض تقنيتان، هما التكسير المحفز المسيل (Fluidized bed) (FCC) أو الطبقة المتحركة (Moving bed). لقد تم تطوير تقنية التكسير المسيل وأصبحت التقنية الرئيسية في هذا المجال. يقدر نحو (95%) من وحدات التكسير المحفز القائمة تعمل بطريقة التسييل، وكافة الوحدات الحديثة من هذا النوع. التفاعلات الكيميائية التي تحدث بأسلوب تنشيط الحفاز متشابهة في كلا المسلكين. ويجري العمل تحت ضغوط واطئة إلى نحو (2,5) جو ودرجات حرارة (480 - 540 م) في التكسير، و(620 - 760 م) لمرحلة التجديد (Regeneration) وبوجود حفاز على أساس السليكا - الألومينا. في طريقة الطبقة المتحركة ينزل الحفاز المنشط بتأثير وزنه داخل المفاعل، حيث يحصل التلامس مع المشتق النفطي عند ظروف التكسير بعدها يدفع إلى فرن التجديد لإزالة الترسبات الفحمية عند تسخينه بتيار الهواء. يعاد تدوير الحفاز ميكانيكياً إلى المفاعل.

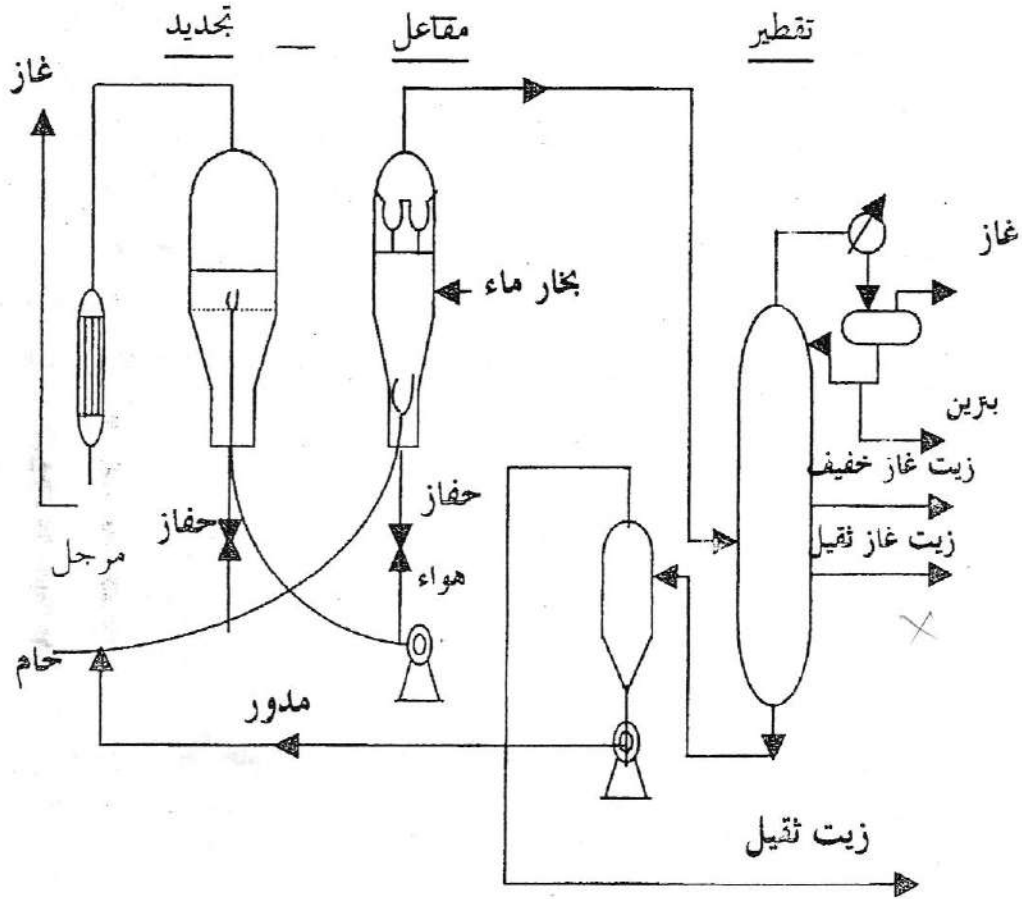
تستخدم اليوم طريقة الطبقة المسيلة على نطاق واسع لسهولة نزع الكاربن المترسب من الحفاز ولكفائتها العالية وتعمل على مرحلتين، مرحلة التفاعل ومرحلة التجديد (التنشيط). يستعمل الحفاز على هيئة مسحوق يختلط باستمرار في المفاعل بالخرقة الخام ومنتجات التفاعل أو بالهواء وغازات الاسترجاع في فرن التنشيط. يؤدي احتراق الفحم عند التنشيط إلى رفع درجة حرارة الحفاز مما يساعد على التسخين في مرحلة التكسير.

حفازات التكسير الصناعية، تكون إما على شكل سلكات الأنيوم الطبيعية المعاملة بالحامض، السليكات - الألومينا التخليقية غير البلورية أو على شكل بلوري كالمناخل الجزيئية. ترتفع عادة نسبة التحويل بارتفاع درجة الحرارة ونسبة الحفاز إلى الخام علاوة على فعالية الحفاز وزمن التلامس. يبين الشكل (1-8) مخطط وحدة التكسير المحفز المسيل.

التكسير الهيدروجيني (Hydrocracking)

التكسير الهيدروجيني، عبارة عن تكسير محفز تحت ظروف الهدرجة حيث يحصل هدرجة أو تشبع المركبات غير المشبعة ومنتجات التفاعل الهيدروكاربونية القلقة حيث يتم رفع نسبة الهيدروجين إلى الكربون في الناتج وتجنب تكوين الفحم. حضرت عمليات التكسير الهيدروجيني باهتمام متزايد خلال السنوات الأخيرة، لتلبية الطلب على الكازولين والمقطرات الوسطية في المصافي النفطية خاصة لتوفير

الهيدروجين من وحدات التهذيب المحفز . هنالك اسلوبان لاجراء العملية ، يعتمدان على نوع القيم المستخدم .



الشكل (١-٨) : وحدة التكسير المسيل المحفز (FCC) .

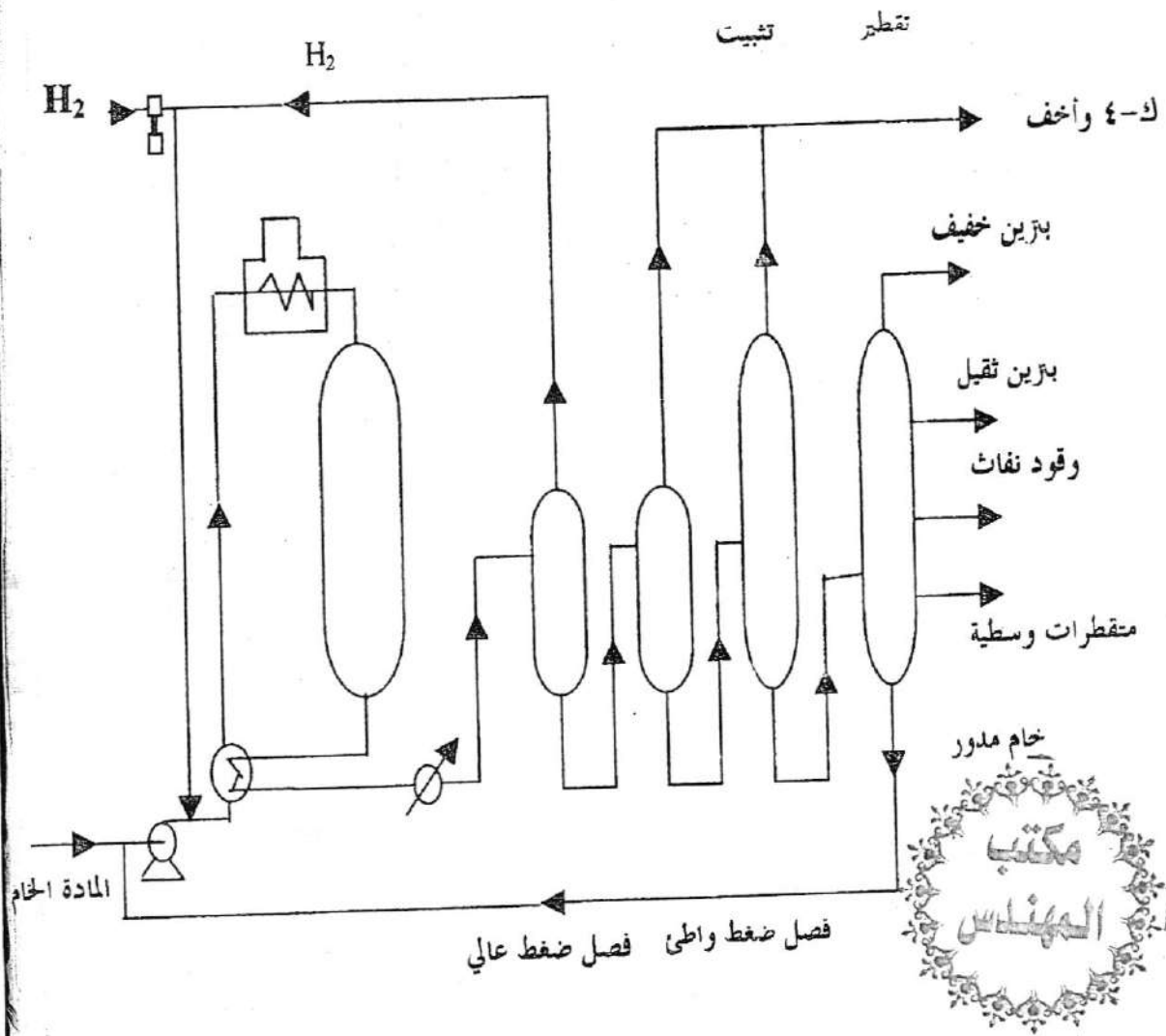
- ١- تكسير هيدروجيني للمقطرات البترولية (Distilled Feed) يعرف بـ (Hydrocracking) ، لانتاج قطفات خفيفة وغازات نفطية .
 - ٢- تكسير هيدروجيني للمتخلفات الزيتية (Residual Oils) ، مثل النفط المختزل والمتخلف عند التقطير المخلخل والمنتجات الثقيلة الاخرى ، لانتاج قطفات نفطية متنوعة ، وتعرف بـ (Hydroprocessing) .
- الحفازات المستعملة في التكسير الهيدروجيني متعددة وتتميز بفعالية للتكسير والهدرجة في ان واحد ، واهمها على اساس الزيوليت مع كميات قليلة من الفلزات النادرة مثل اكاسيد البلاديوم ، التنكستن ، البلاتين او النيكل . تختلف الظروف التشغيلية حسب الطريقة والحام المستعمل ، وتتراوح درجات الحرارة بين (٢٦٥-٤٢٥م) وضغط (٦٥-١٣٥) جو . تتاثر نسبة التحول الى المنتجات الاخف ،

بنوع الحطام المستخدم علاوة على درجة الحرارة ، السرعة الحيزية واستهلاك الهيدروجين .

كما تتأثر فعالية الحفاز بمحتوى النتروجين ، الأوكسجين ، الكبريت والفلزات في الحطام ، مما يتطلب أحيانا معاملة مسبقة ، يتم تشغيل التكسير الهيدروجيني للحصول على أكبر حصيلة من الكازولين والمقطرات الوسيطة ، كما في الشكل (٩-١) .
تجرى تقنية التكسير الهيدروجيني إما بأسلوب الطبقة المتحركة (Moving bed) أو الطبقة المثبتة (Fixed bed) ، باستخدام مرحلة واحدة أو مرحلتين . الجدول (١٩-١) يبين حصيلة المنتجات لأحدى الطرائق المعروفة كالمفوضج لعمليات التكسير الهيدروجيني .

جدول (١٩-١) : حصيلة منتجات التكسير الهيدروجيني بأسلوب الطبقة المتحركة .

متبقي التقطير الجوي	متبقي التقطير المخلخل	المادة الخام :
١٥,٧	١٠,٧	الكثافة القياسية ، API .
٢,٧	٣,٢	محتوى الكبريت ، % وزن .
٦٢,٣	١٠,٥	الخصيلة :
١٧,٨	١٢,١	الغاز ، ك ٥ و أقل ، م ^٣ /م ^٣ خام .
١٠,٢	٨,٩	النفثا ، ك ٥ - ٢٠٤ م ، % حجم .
١٩,٧	١٤,٣	الكروسين ، ٢٠٤ - ٢٦٠ م ، % حجم
٣٧,١	٣٦,١	زيت الغاز الخفيف ، ٢٦٠ - ٣٤٠ م ، % حجم
٢٠,٠	٣٢,٧	زيت الغاز الثقيل ، ٣٤٠ - ٥٦٥ م ، % حجم
		المتخلف ٥٦٥ + م ، % حجم .
١٧٥	٢٣٣	استهلاك الهيدروجين ، م ^٣ /م ^٣ خام



الشكل (٩-١) : التكسير الهيدروجيني بطريقة المرحلة الواحدة .

(٨-١) المراجع العلمية

1. A.M. Braunstein, "Trends in petrochemical Technology", Petroleum Publishing Co.Tulsa, 1976.
2. L.F.Hatch and S.Matar, "From Hydrocarbons to Petrochemicals", Gulf, Huston, 1981.
3. A.L.Waddams, "Chemicals from Petroleum", 4th Edition , J. Murray , London, 1978.
4. A.V.Hahn,"The petrochemical industry, Market and Economics" , Mc Graw-Hill, 1970.

شكل محلول مائي بتركيز (٦-١٠%) . يتم رفع التركيز وتنقيته بطريقة حرارية وكيميائية لاحقة . هناك كيميائيات اخرى تنتج من الايسوبروبانول ، مثل (Isopropyl xanthate) كمعامل تعويم (flotation) و (Isopropyl oleate) المستخدم في الزيت .

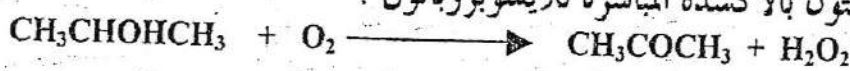
(٥-٨) الاستون

ينتج الاستون بكميات تجارية كنتاج عرضي في طريقة انتاج الفينول باكسدة الكيومين (الفصل العاشر) . يعد اليوم هذا المسلك رئيسيا لسد الطلب على الاستون ويؤثر مباشرة على الطاقات الانتاجية التقليدية بالاعتماد على الايسوبروبانول او من اكسدة البروبيلين مباشرة . ينتج الاستون من الايسوبروبانول مباشرة ، بطريقة نزع الهيدروجين بوجود حفاز ، او بالاكسدة المباشرة او بائتلاف الطريقتين . تتم طريقة نزع الهيدروجين عند درجة حرارة نحو (٥٠٠م) وضغط نحو (٣) جو بوجود حفاز من النحاس او البراص .



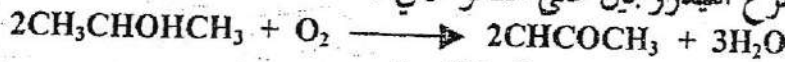
تبلغ الحصييلة نحو (٩٥-٩٨%) . ويستخدم او كسيد الحارصين كعامل حفاز لنزع الهيدروجين عند درجات حرارة اقل ، اي نحو (٣٨٠م) . وهناك طريقة تجري بالطور السائل بوجود مذيب غير فعال (inert) يتمتع بدرجة غليان مرتفعة وحفاز من نوع راني - نيكل (Raney Nickel) عند (١٥٠م) . الحفاز المذكور عبارة عن مسحوق النيكل مخضر بطريقة خاصة ويتمتع بفاعلية عالية . يجري تكثيف الاستون والاييسوبروبانول من ناتج التفاعل ، ثم يفصلان بالتقطير . ويستفاد من الهيدروجين ، الذي ينتج بنقاوة عالية في عمليات كيميائية اخرى .

يجري انتاج الاستون بالاكسدة المباشرة للايسوبروبانول .



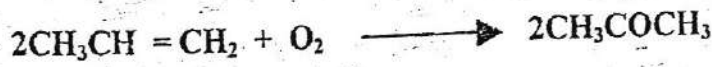
تتم الاكسدة بالطور السائل عند (٩٠-١٤٠م) وضغط نحو (٣-٤) جو بدون حفاز . تبلغ نسبة التحول نحو (١٥%) والحصييلة (٨٧%) من بيروكسيد الهيدروجين ونحو (٩٣%) من الاستون .

يتم تفاعل الاكسدة / نزع الهيدروجين على النحو الاتي .



عند امرار الايسوبروبانول مع الهواء فوق حفاز من الفضة او النحاس عند (٤٠٠-٦٠٠م) وضغط نحو (٣) جو . تبلغ الحصييلة (٨٥-٩٠%) .

تعد طريقة واكر Wacker process ملائمة لانتاج الاستيتون من البروبيلين مباشرة .



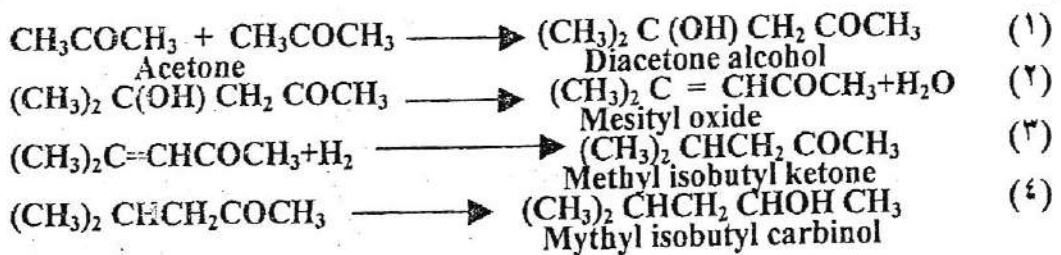
الطريقة محورة لعملية انتاج الاستيتالديهيد من الاثيلين (الفصل السابع) وتحت ظروف تشغيلية مشابهة . تتكون منظومة الحفاز من كلوريد البلاديوم وكلوريد النحاسيك ، والاخير يحفز تفاعلات الاكسدة . ظروف التفاعل نحو (٩٠-١٢٠م) و (٩-١٢) جو . تبلغ حصيله الاستيتون (٩٢-٩٤%) من النسبة النظرية . يجري تنقية الاستيتون الخام باستخدام منظومة تقطير من برجين . يحوي البرج الاول عددا كبيرا من الصواني لضمان الازالة التامة للبروبيونالديهيد الناتج العرضي . وبالرغم من ان طريقة واكر لانتاج الاستيتون من البروبيلين مباشرة تعد ملائمة وذات مغزى تقني كبير ، الا ان الاعتماد عليها يتاثر بالطاقات المتاحة لانتاج الاستيتون من اكسدة الكيومين . هذا وينتج الاستيتون بصورة عرضية في عملية انتاج اليل الكحول (Allyl alcohol) من تفاعل الايسوبروبانول مع الاكرولين (راجع الفقرة ٨-٦ من هذا الفصل) .

الاستخدام

يستخدم الاستيتون كمذيب في عمليات كيميائية مختلفة وكمادة اولية لانتاج كيميائيات ذات اهمية صناعية ، وكمادة مساعدة في انتاج المواد الصيدلانية والتجميلية . وفي ما يلي اهم الكيميائيات الوسيطة من الاستيتون .

Methyl methacrylate ، Methyl isobutly ketone ، Diphenylpropane (Bisphenol A) ، Methacrylic acid ، Hexylene Glycol ، Diacetone alcohol ، Methyl isobutyl Carbinol ، Isophorone ، Mesityl oxide ، Ketene

يستخدم الاستيتون كمذيب ضمن مجالات عديدة ، اهمها في الاكساء السطحي (surface coating) ، في غزل الياف اسيتات السليلوز ، وكمذيب حامل للاستيلين داخل الاسطوانات . يتم انتاج مثيل ايسوبوتيل كيتون ومثيل ايسوبوتيل كاربينول من الاستيتون بسلسلة من التفاعلات الكيميائية وكما ياتي :



التفاعل الاول عبارة عن تفاعل تكثيف يتم عند امرار الاستون خلال برج محشو مع جير الصودا (Soda lime) عند درجات حرارة واطنة نحو (-35م). يستخدم الناتج (ثنائي استون كحول) كمذيب او كمادة اولية وسيطة . وعند هدرجته بوجود حفاز من راني - نيكل ينتج هيكسيلين كلايكول (Hexylene glycol) الذي يستخدم كمائع كبح هيدروليكي ومذيب ، وكوسط اندماج في بعض بوليمرات تغطية السطوح . ويستخدم كعامل منع التليج في محركات البترين .

التفاعل رقم (٢) اعلاه عبارة عن تفاعل ازالة الماء ينتج عنه مستيل او كسيد ويهدرج الاخير ليعطي مثيل ايسوبوتيل كيتون . تتم الهدرجة عند (١٥٠-٢٠٠م) و (٣-١٠) جو ضغط بوجود حفاز من النيكل او النحاس . وعند مواصلة الهدرجة ينتج مثيل ايسوبوتيل كارينول كما في التفاعل (٤) اعلاه .

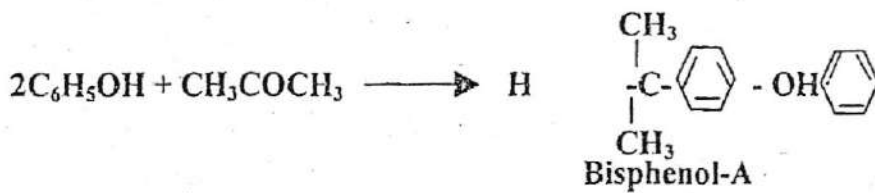
هناك طريقة معلنة من قبل شركة (VEBA) لانتاج ايسوبوتيل كيتون من الاستون والهيدروجين بمرحلة واحدة .



تجري العملية بالطور السائل عند (١٣٠-١٥٠م) و (٣٠-٧٠) جو او بالطور الغازي عند (٢٠٠-٢٥٠م) وضغط قليل فوق الضغط الجوي . الحفاز المناسب عبارة عن راتنجيات من مبادل ايوني موجب مع البلاديوم .

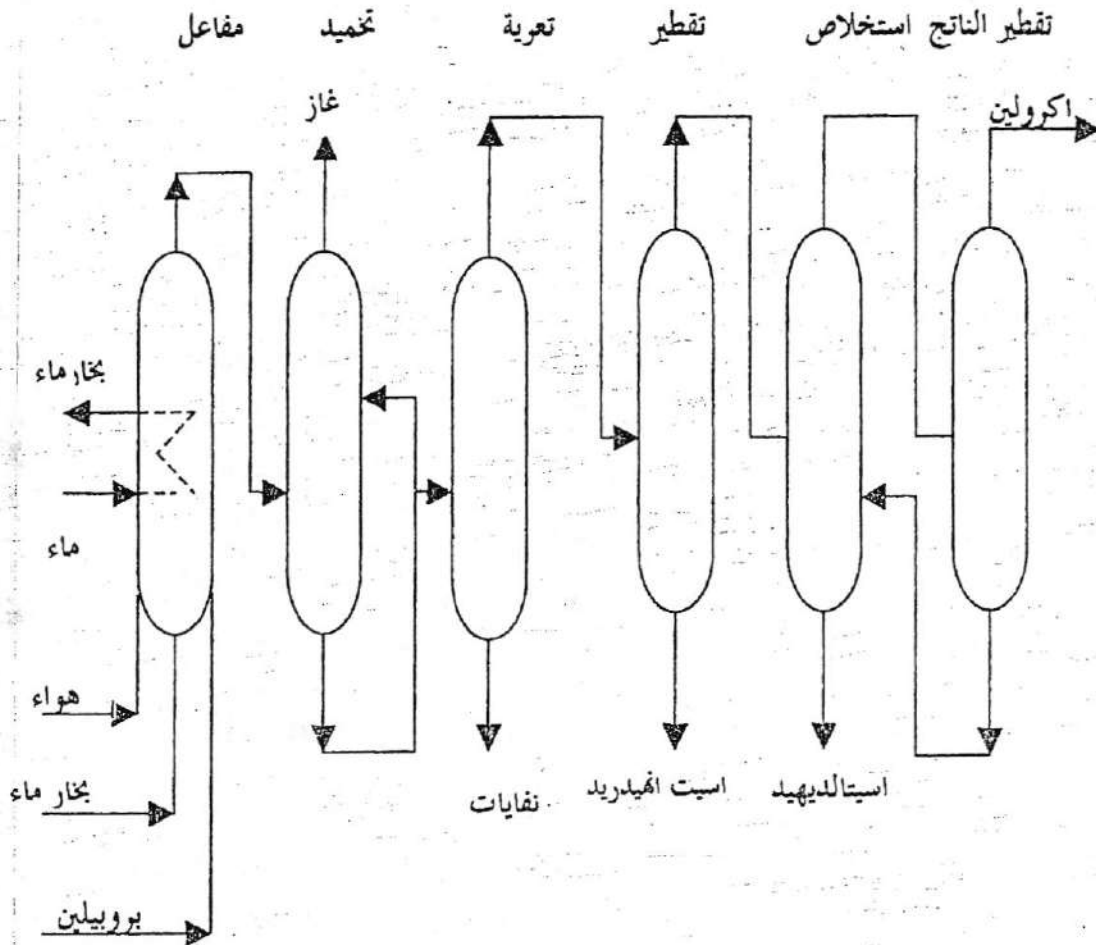
من اهم استخدامات مثيل ايسوبوتيل كيتون ، كمذيب طلاء اللك (Lacquer solvent) ، ويستخدم مثيل ايسوبوتيل كاربونيل في عمليات المعاملة بطريقة التعويم بالرغوة (Froth Flotation) وكمذيب .

ينتج ثنائي فينيل بروبان ، المعروف (Bisphenol A) عند تكثيف الاستون مع الفينول .



يتم التفاعل بوجود حفاز حامضي ، مثل حامض الكبريتيك او حامض الهيدروليك ، ويفصل الناتج بالتقطير والتبلور . يستخدم ثنائي فينيل بروبان بصورة رئيسية في انتاج راتنجيات الايبوكسي (Epoxy resins) والبولي كاربونات (Polycarbonate) وغيرها (الفصل ١٤) .

ويقدر بنحو (٢,٢٦٧) مليون طن لم يتم عزله ويزود مباشرة الى مفاعل اضافي لاكسدته الى حامض الاكرليك . بين الشكل (٧-٨) مخططا لانتاج الاكرولين من اكسدة البروبيلين بطريقة سوھيو .



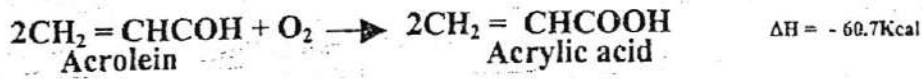
الشكل (٧-٨) : مخططا لانتاج الاكرولين من اكسدة البروبيلين بطريقة سوھيو .

هناك طريقة من قبل شركة شل (Shell) لانتاج الاكرولين عند اكسدة البروبيلين ، تختلف اساسا عن طريقة سوھيو بمنظومة الحفاز المستخدم ، والمتكون من اوكسيد النحاسيك على الالومينا واستخدام الاوكسجين في الاكسدة . الظروف التشغيلية المعانة للطريقة نحو (٣٥٠م) و (٢) جو ضغط بوجود بخار الماء كوسط مخفف ، وتبلغ نسبة التحول نحو (٢٠%) والحصيلة نحو (٨٥%) .

يقدر الاستهلاك العالمي للاكرولين نحو (٣,٦٠٧) مليون طن بما فيها نحو ٢,٢٦٧ مليون طن تستخدم مباشرة لانتاج حامض الاكرليك في مصانع انتاج الاكرولين . لذا

يعد حامض الاكريليك المستهلك الرئيسي للاكرولين ، اضافة الى استخدامه في انتاج الكليسيرين .

تجري اكسدة الاكرولين الى حامض الاكريليك في مفاعل انبوي مشابه لمفاعل اكسدة البروبيلين الى الاكرولين ، عند (٢٣٠-٣٠٠م) وضغط جوي بزمن تلامس (٣-١) ثا .



الحفاز المستخدم على اساس الموليبدينات وحاويا الفسفور والفناديوم . وهناك الحفاز المطور على اساس الموليبدينات متعدد الفلزات ، اذ يحوي النحاس والانتيمون لزيادة الفاعلية والانتقائية . تبلغ الحصيصة على الحفاز المطور نحو (٩٥%) من حامض الاكريليك ، بينما تقدر صافي الحصيصة نحو (٩٠%) على اساس البروبيلين . ان معظم الانتاج العالمي لحامض الاكريليك وأستراته يتم عن طريق الاكرولين .

وبالامكان اجراء اكسدة البروبيلين بمرحلة واحدة الى حامض الاكريليك مباشرة . تجري الاكسدة باستخدام الهواء وبوجود بخار الماء عند (٤٠٠-٥٠٠م) فوق مزيج من اكاسيد المعادن كحفاز مثل الكوبلت ، الموليبديوم ، الزموت ، القصدير والانتيمون . تشمل المنتجات العرضية اكاسيد الكربون وحامض الخليك والاكرولين الذي يتم تدويره في منظومة التفاعل .

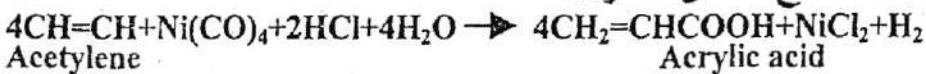


ينتج حامض الاكريليك ايضا من الاثيلين بطريقة الكربنة — المؤكسدة (Oxidative Carbonylation) مع احادي اوكسد الكربون والاكسجين بوجود منظومة حفاز من كلوريدات البلاديوم / النحاسيك .



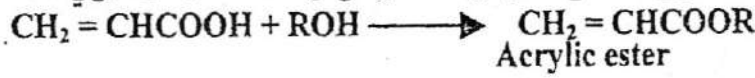
وتعتبر هذه الطريقة محورة لطريقة واكر (Wacker) لانتاج الاستالدهيد باكسدة الاثيلين مباشرة بالطور السائل المتجانس (لاحظ الفقرة ٧-١٠) . الظروف التشغيلية الاعتيادية للكربنة المؤكسدة تبلغ نحو (١٤٠م) و (٧٥) جو ، بحصيصة (٨٠-٨٥%) على اساس الاثيلين . ومن الجدير بالذكر ان طريقة الكربنة — المؤكسدة لا تتم مع البروبيلين .

تعد كربنة الاستيلين (Carbonylation) مع كاربونيل النيكل وحامض الهيدروليك الطريقة التقليدية لانتاج حامض الاكريليك .



تتأثر اقتصاديات هذه الطريقة بكلف انتاج الاستيلين ، وكاربونيل النيكل علاوة على مشاكل التآكل التي تظهر اثناء التشغيل .

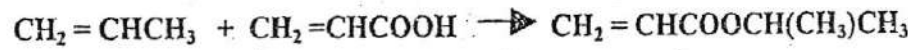
تعد استرات حامض الاكريليك من المشتقات ذات الاهمية ، وتنتج بعمليات الاسترة الاعتيادية لحامض الاكريليك والكحول . يبين الشكل (٨-٨) مخططا لطريقة صناعية لاسترة حامض الاكريليك بالطور السائل ، بوجود حفاز من راتنجات مبادل ايوني .



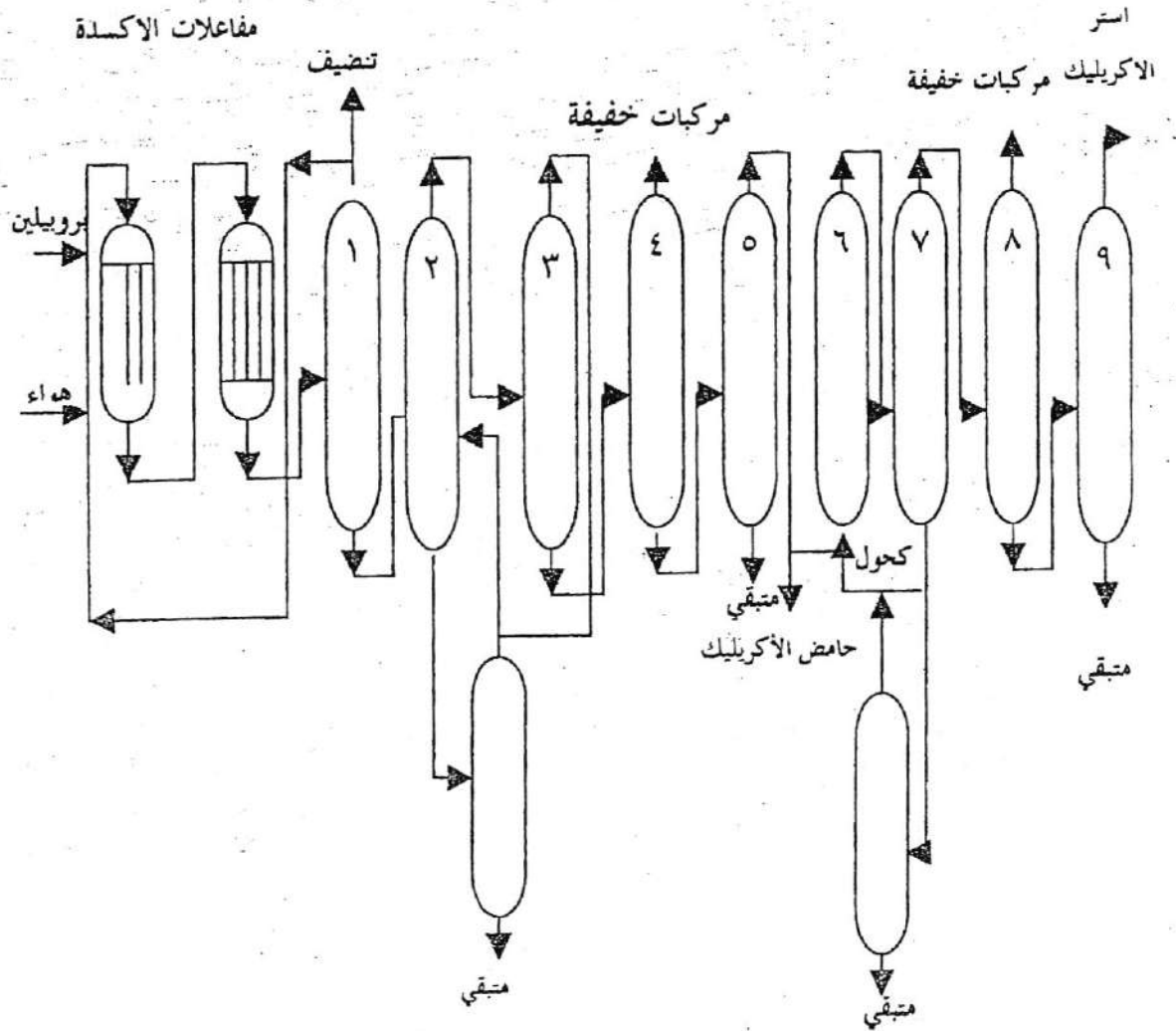
كما وينتج استرات حامض الاكريليك من الفورمالديهيد والكيتين (Ketene) عبر مركب وسطي يدعى (Propiolactone) . ينتج الكيتين بطريقة الانحلال الحراري عند درجات حرارة عالية لكل من حامض الخليك والاسيتون .

يبلغ الانتاج العالمي لحامض الاكريليك نحو (٢,٧) مليون طن سنويا ويستخدم الحامض والاسترات بصورة رئيسية في صناعة البولي استرات وبعض انواع البلاستيكات . وتستخدم الاكريلات ، خاصة اثيل اكريليت في مجالات الطلاء (ذي العصاره) (Latex coating) وفي المعاملات التكميلية للنسيج ، الجلود والراتنجات المتصلبة حراريا (Thermoset) ، واستخدامات اخرى في صناعة البوليمرات .

ينتج الايسوبروبيل اكريليت (Isopropyl acrylate) من تفاعل حامض الاكريليك مع البروبيلين :



يجري التفاعل عند (٩٥-١٠٠م) وضغط للحصول على الطور السائل بوجود حفاز معروف بـ (Amberlyst 15H+) وهو عبارة عن راتنجات البولي ستيرين المسلفنة ذات المسامية العالية . يستخدم ايسوبروبيل اكريليت على شكل بوليمر مشترك ملدن (Plasticizing copolymer) .



- ١- امتصاص ٢- استخلاص ٣- فصل المذيب ٤- نزع المركبات الخفيفة ٥- إعادة التقطير
٦- مفاعل الأسترة ٧- أستخلاص ٨- نزع المركبات الخفيفة ٩- إعادة التقطير

الشكل (٨-٨) : الطريقة المستمرة لإنتاج استرات الأكريليك من البروبيلين .

(٧-٨) الكليسيرين (Glycerine)

ينتج الكليسيرين كمادة عرضية عند صوبنة (Saponification) الزيوت النباتية والحيوانية لغرض إنتاج الصابون . شاع إنتاج الكليسيرين على أساس بتروكيمياوي وبنقاوة عالية تلبى متطلبات الاستخدامات الخاصة . يعد البروبيلين المادة الأولية

الاساسية في انتاج الكليسيرين كما في الشكل (٨-٩) . ويلاحظ وجود مسلكين احدهما يتطلب استخدام الكلور والاخر بدونه .

طريقة الكلور

يبين الشكل (٨-٩) الخطوات الرئيسية لانتاج الكليسيرين من البروبيلين باستخدام الكلور . يجري اولا تحضير كلوريد الاليل (Allyl chloride) بالكلورة الساخنة (Hotchlorination) للبروبيلين .

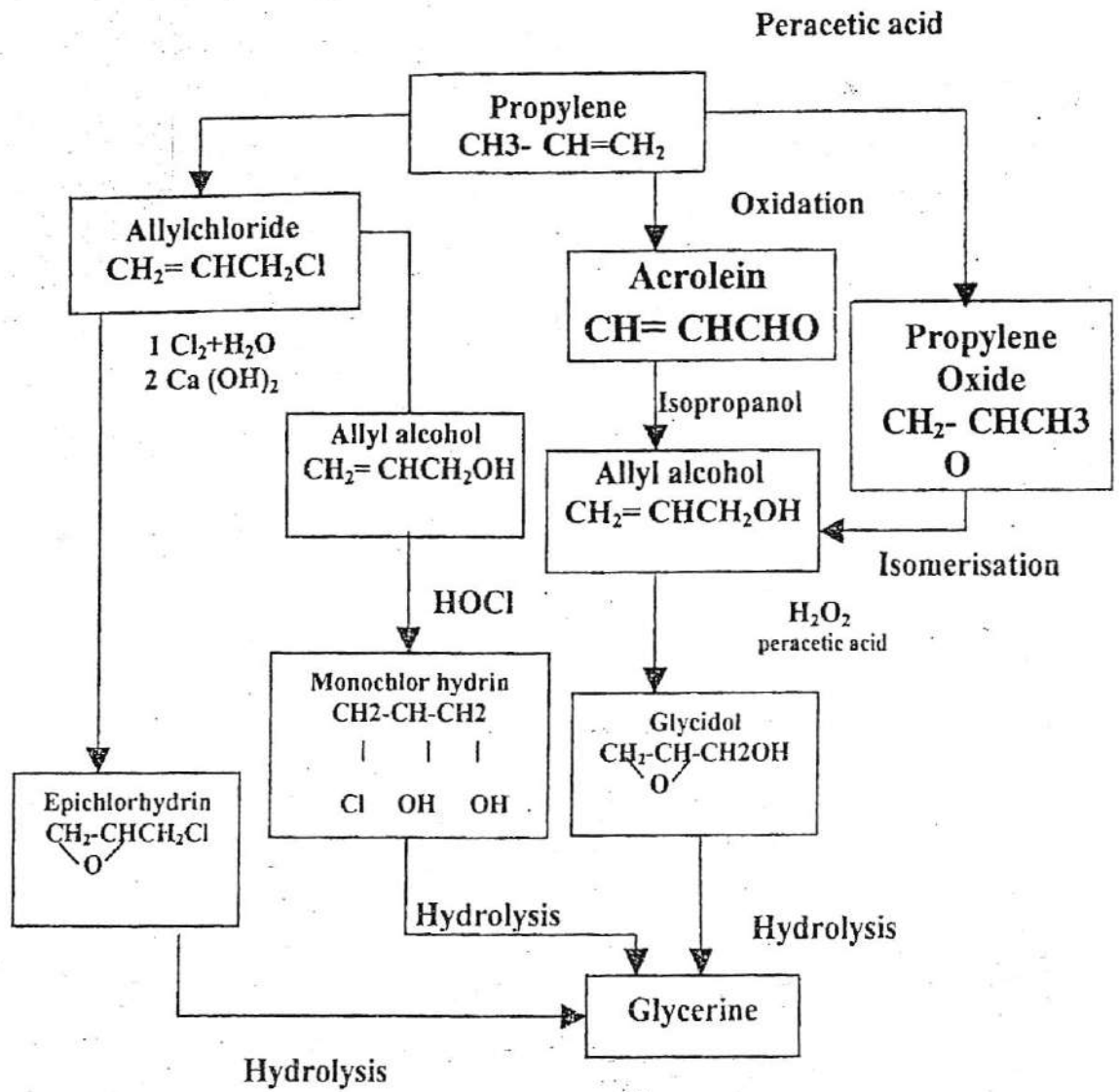


ويتكون ثنائي كلورو بروبان (1,2-Dichloropropane) كناتج عرضي عن طريق تفاعل الاضافة للبروبيلين . يبين الجدول (٨-٦) تأثير درجة الحرارة على انتقائية الكلورة .

جدول (٨-٦) : تأثير درجة الحرارة على تكوين كلوريد الاليل وثنائي كلوريد البروبان .

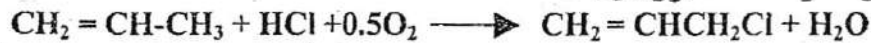
درجة الحرارة ، م	ثنائي كلوريد البروبان %	كلوريد الاليل %
٢١٠	٧٤,٧	٢٥,٣
٤٠٠	٤,٠	٦٩,٠
٥٩٠	٠,٣	٩٩,٧

صناعيا يستخن البروبيلين الجاف بصورة اولية ويمزج مع الكلور بنسبة وزنية نحو (٤:١) . يتم التفاعل عند (٥٠٠ م) وضغط (٢) جو وزمن تلامس نحو (٢) ثانية بدون حفاز . يبرد الناتج ويفصل البروبيلين وكلوريد الاليل بالتقطير ، اذ ياخذ كلوريد الاليل من اسفل البرج وينقى بالتقطير باستخدام برجين اضافيين ، ياخذ كلوريد الاليل النقي من اعلى البرج الثاني .



الشكل (٨-٩) : المسالك الصناعية لانتاج الكليسرين من البروبيلين .

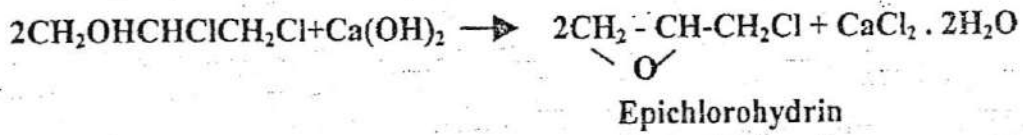
هناك طريقة معلنة من قبل شركة هوكست (Hoechst) (سابقا) لانتاج كلوريد الاليل باستخدام الكلورة المؤكسدة للبروبيلين .



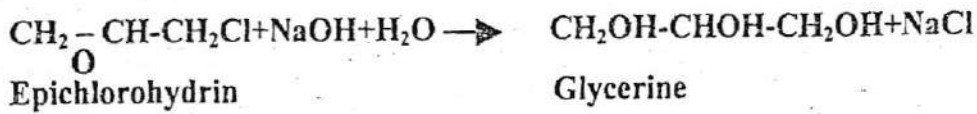
يجري تفاعل البروبيلين وكلوريد الهيدروجين والاكسجين في محلول مائي عند (٢٤٠م) تحت الضغط الجوي الاعتيادي فوق حفاز من التليريوم (Tellurium) فوق حامل . يتم تجنب مشاكل التاكل بهذه الطريقة ، وطريقة الكلورة الساخنة بالاختيار المناسب للمواد المقاومة للاحماض . يجري في المرحلة اللاحقة تفاعل حامض الهيوكلووريد مع كلوريد الاليل لانتاج ثنائي كلوروهيدرين (Dichlorohydrin) .



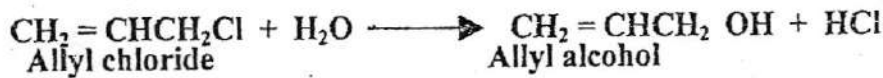
يتم تهيئة حامض الهيوكلوريد في برج منفصل عند تفاعل الكلور مع الماء . يتم تفاعل كلوريد الاليل وحامض الهيوكلوريد عند نحو (٢٨م) بالطور السائل . يفصل الناتج الى طبقتين في وعاء الفصل ، وتدور الطبقة المائية الى برج حامض الهيوكلوريد . وتزود الطبقة الالمانية الى مفاعل اخر ، اذ يتم تحويل ثنائي كلوروهيدرين عند التفاعل مع هيدروكسيد الكالسيوم عند درجات حرارة فوق (٦٠م) .



وفي خطوة لاحقة يجري تميؤ (Hydrolysis) ابي كلوروهيدرين مع (١٠%) محلول هيدروكسيد الصوديوم في مفاعل تحريك عند (١٥٠م) .



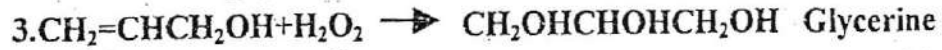
ينتج الكليسيرين على شكل محلول مخفف يحوي ملح الطعام . بعد ازالة الماء بالتبخير يفصل الملح ويركز المحلول الى نحو (٩٨%) بالتقطير . تجدر الاشارة الى ان المادة الوسطية ، ابي كلوروهيدرين تمثل مادة اولية لصناعة راتنجات الايبوكسي (Epoxy resins) والتي تستخدم في الطلاء السطحي ، وبعض الاستخدامات الكهربائية والهندسية الخاصة . هناك مسلك اخر يتم فيه تميؤ كلوريد الاليل الى كحول الاليل كما في الشكل (٨-٩) .



وعند تميؤ كلوروهيدرين ينتج الكليسيرين . من المآخذ الرئيسة في انتاج الكليسيرين بمسلك كلوريد الاليل الحاجة الى الكلور الذي يتحول في النهاية الى كلوريد الصوديوم وي طرح على شكل نفايات .

الطريقة بدون كلور :

يعتمد هذا المسلك على البروبيلين والهواء والماء فقط كمواد اولية ، كما في الشكل (٨-٩) . في ادناه موجز التفاعلات الكيميائية التي تحدث :



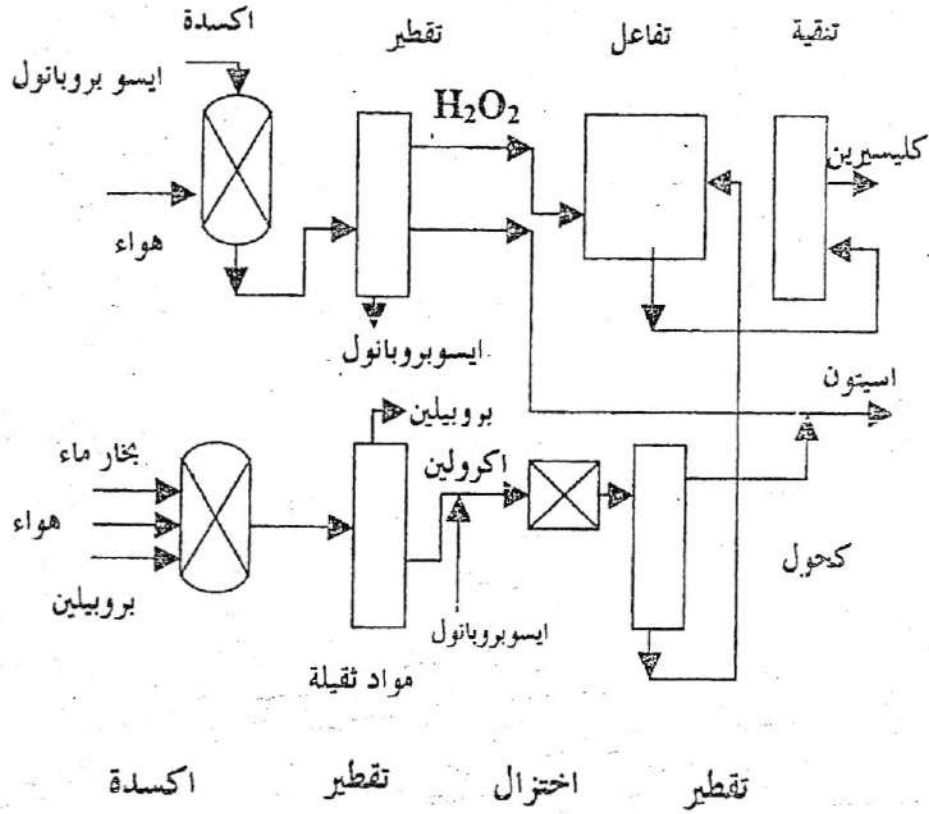
الخطوة الاولى في الطريقة تتمثل في انتاج الاكرولين عند اكسدة البروبيلين . ثم يجري اختزال الاكرولين الى كحول الاليل عند المعاملة مع الايسوبروبانول عند (٤٠٠م) بوجود حفاز من خليط اكاسيد المغنيسيوم والخاصين ، اذ ينتج الاستون عرضيا ، وتبلغ حصيلته كحول الاليل نحو (٧٧%) . يعامل كحول الاليل مع بيروكسيد الهيدروجين بوجود حفاز يحوي حامض التنكستن واحد املاحه عند (٦٠-٧٠م) بالطور السائل . عند التفاعل تتم اضافة مجموعتين من الهيدروكسيل الى الاصرة المزدوجة لينتج الكليسيرين .

تجدر الاشارة هنا الى ان بيروكسيد الهيدروجين يمكن انتاجه على اساس الايسوبروبانول عند الاكسدة المباشرة لانتاج الاستون (لاحظ ٨-٥) . كما ينتج الايسوبروبانول مباشرة من البروبيلين كما في (٨-٤) اعلاه . في الشكل (٨-١٠) مخطط انتاج الكليسيرين بدون الكلور .

تبرز ايجابيات هذا المسلك في الاستغناء عن الكلور وتجنب ما يسببه من طرح النفايات . كما ويمتاز الكليسيرين المنتج بنقاوة عالية ، خاصة للاستخدامات الصحية والغذائية . وتتمثل سلبيات الطريقة في الكلف العالية نسبيا لبعض الكيمياويات اللازمة مثل بيروكسيد الهيدروجين .

من الملاحظ في طريقة انتاج الكليسيرين من البروبيلين بدون الكلور ، يتم التعامل مع كيمياويات متعددة ، هي الاكرولين ، كحول الاليل ، بيروكسيد الهيدروجين ، الايسوبروبانول علاوة على الاستون كنتاج عرضي . ان هذه الكيمياويات استخدامات ذات اهمية صناعية ، مما يؤثر على كلف انتاج الكليسيرين بهذا المسلك . تجدر الاشارة الى وجود تحويل في عملية انتاج كحول الاليل عن طريق ازمرة (Isomerisation) او كسيد البروبيلين كما في الشكل (٨-٩) . يتم التفاعل بالطور الغازي عند (٢٥٠-٢٨٠م) باستخدام فوسفات الليثيوم القاعدية كحفاز . تتراوح نسبة التحول (٢٠-٢٣%) والانتقائية نحو (٩٤-٩٨%) .

تستخدم شركة (DAICEL) طريقته الخاصة في انتاج اوكسيد البروبيلين وحامض البيرخليك ضمن تحويل لمسلك انتاج الكليسرين بدون الكلور (لاحظ الفقرة ٨-٣). يجري ازمرة اوكسيد البروبيلين ثم يبتقى خلال رشاش داخل سائل المفاعل. يستخدم مذيب ذي درجة غليان مرتفعة نسبيا كوسط للتفاعل ، خاصة وان التفاعل يتم عند نحو (٢٧٥ م). حفاز الازمرة عبارة عن فوسفات الليثيوم المحضرة بطريقة خاصة يزود على شكل مستحلب الى وسط التفاعل . يجري فصل الناتج من المذيب وتنقيته بالتقطير التجزيئي . تدعي الشركة بان طريقة الطور السائل تعطي نسبة تحول وانتقائية عاليتين ، كما بالامكان استرجاع الحفاز باستمرار .

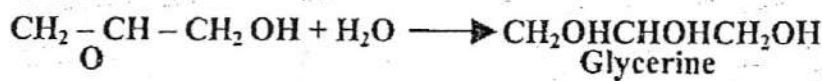


الشكل (٨-١٠) : انتاج الكليسرين من البروبيلين بدون كلور .

الخطوة التالية في هذه الطريقة عبارة عن مرحلة التفاعل بين كحول الاليل وحامض البيرخليك .



Allyl alcohol peracetic acid Glycidol Acetic acid



يجري تغذية كحول الاليل خلال الجزء السفلي من المفاعل ويزود محلول حامض البيرخليليك في مذيب استيات الاثيل من خلال الجزء الوسطي ، ويضاف الماء من الاعلى . يتم تثبيت درجة الحرارة في الجزء السفلي من المفاعل عند (٦٠-٧٠م) ، والضغط بحدود (١٠٠-١٥٠ ملم زئبق) . الخليط الازوتروبي المتكون من استيات الاثيل والماء ، يفصل من اعلى البرج تحت ضغط مخجل . يتم تميؤ الكليسييدول (Glycidol) جزئيا في المفاعل . ويسحب من الاسفل الى مفاعل التميؤ لتكملة لتفاعل الى الكليسيرين . يجري فصل الكليسيرين من حامض الخليك وينقى بالطرائق التجارية الاعتيادية .

يجري بطريقة (FMC) الامريكية تغذية كحول الاليل من خلال قعر المفاعل وتزويد حامض البيرخليليك من الجزء العلوي . يتم التفاعل عند (٥٠-٧٥م) بوجود مذيب يتكون من كيتون ذي درجة غليان بحدود (١٢٠-١٧٠م) . يفصل الكليسييدول بالتقطير ويزود الى مفاعل التميؤ ، اذ يحصل على محلول مائي من الكليسيرين الذي يجري تركيزه وتنقيته بالطرائق الاعتيادية .

الاستخدام

يعد الكليسيرين من الكيماويات الغير سامة ، لذا شاع استخدامه في مجالات متعددة في الحياة اليومية كمادة مساعدة او مذيب . يدخل الكليسيرين في صناعة مواد التجميل (Cosmetics) والعقاقير (Drugs) وحفظ الاغذية . كما شاع استخدامه للمحافظة على رطوبة المواد ، كما في صناعة التبوغ والفلين . ويدخل الكليسيرين في صناعة احبار الطباعة ولوازم القرطاسية وصبغ الاحذية ، ويستخدم كذلك كزيت هيدروليكي لنقل الحركة . ويعد الكليسيرين مادة اولية لبعض المنتجات ، كما في انتاج الراتنجات الالكيدية (Alkyd resins) واليور ايثان بولي يول (Urethane polyols) . ويستخدم كملدن في صناعة السلوفان (Cellophane) وفي انتاج الديناميت والمتفجرات .

(٦٥%) من استهلاك الكليسيرين في الولايات المتحدة الامريكية يستخدم كمادة اولية في عمليات تخليق الكيماويات ، بينما يشكل ذلك نحو (٤٠%) من الاستهلاك في اوربا . ويستخدم الكليسيرين في انتاج الراتنجات الالكيدية والسلوفان بنسبة اكبر في اوربا لما في الولايات المتحدة الامريكية . بينما يعد استخدامه كمادة مساعدة في صناعة مواد التجميل والعقاقير والتبوغ بنسبة اكبر في الولايات المتحدة الامريكية .

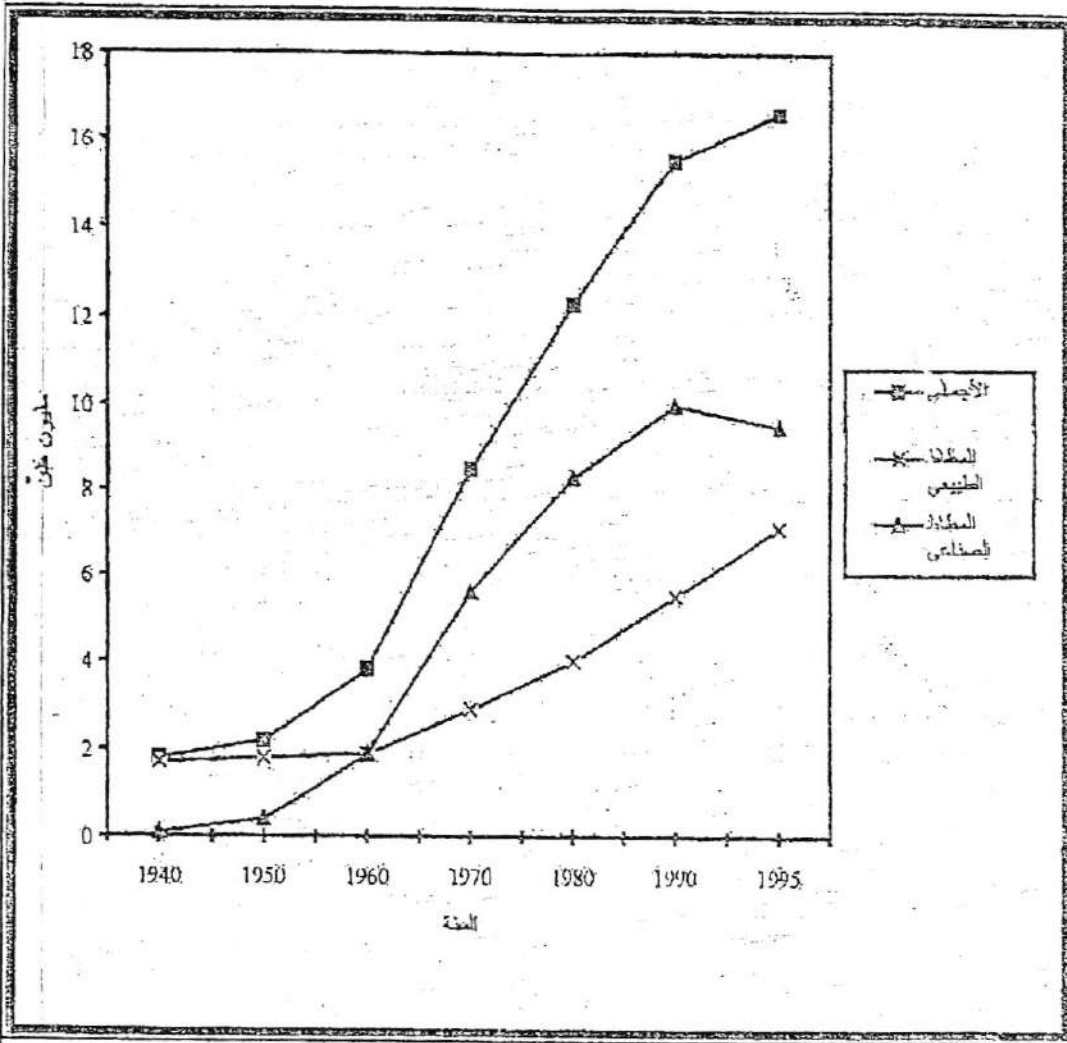
الفصل السادس عشر المطاط الصناعي (Synthetic Rubber)

(١-١٦) المواد المرنة (Elastomers)

المواد المرنة عبارة عن أصناف عديدة من البوليمرات ذات الخصائص الميكانيكية والفيزيائية المتميزة للاستخدام في صناعة الإطارات المطاطية لمختلف وسائل النقل ، الخفيفة والثقيلة وفي صناعة الأنابيب والخراطيم والاحزمة الناقلة وإكساء الأسلاك الكهربائية وفي صناعة العديد من الأجزاء المكتملة في المكين والعدد ، وصناعة الكفوف والعدد الطبية . كما وتستخدم في اللواصق والأصماغ وأغراض خاصة أخرى .

المطاط الطبيعي الذي يستخرج من أشجار خاصة معروفة منذ فترة طويلة . أما المطاط الصناعي والذي ينتج على أساس بتروكيميائي في الغالب فقد تم إنتاج أصناف مميّنة منه لأول مرة عام (١٩١٨) في ألمانيا . وعند وقوع معظم مصادر المطاط الطبيعي في يد اليابان خلال الحرب العالمية الثانية ، تم إنتاج المطاط الصناعي وتم إنتاج أصناف جديدة تماكي في الخصائص المطاط الطبيعي أو تفوق عليه . يوجد اليوم المطاط الصناعي بأصناف متعددة ، تمتاز بخصائص مميزة ، ويستخدم بعضها في استعمالات لا يستطيع المطاط الطبيعي تعويضها .

لقد نما إنتاج المواد المرنة نمواً سريعاً خلال الأربعين سنة الماضية كما في الشكل (١-١٦) . وبعد عام ١٩٦٥ أخذ إنتاج المطاط الصناعي يفرق تدريجياً وباستمرار إنتاج المطاط الطبيعي إذ بلغ مجمل الإنتاج عام ١٩٧٥ نحو (٨,٥) مليون طن يشكل الصناعي فيها ما يقارب (٦٦%) وفي عام ١٩٨٤ بلغ مجمل إنتاج المطاط والمواد المرنة في العالم نحو (١٣,٢٥) مليون طن ويشكل المطاط الصناعي نسبة (٦٨%) . بلغ مجمل استهلاك أوروبا الغربية من المطاط نحو (٣,٥) مليون طن ، نحو (٧٠%) مطاط صناعي بصورة رئيسية نوع ستيرين-بوتادين ، بوتادين ، أثيلين-بروبيلين والبوليتيل ، كما في الجدول (١-١٦) .



الشكل (١٦-١) : تطور إنتاج المواد المرنة .
 جدول (١٦-١) : استهلاك المطاط الصناعي في أوروبا الغربية عام ١٩٩٩ .

مجمّل الاستهلاك (٣,٥) مليون طن وكما يأتي % :

SBR	ستيرين-يوتادين	٣٤
BR	بوتادين	٢٤
EPR	أثيلين-بروبيلين	١٤
IIR	بوتيل	١٣
NBR	أكرولينونتريل-بوتادين (نتريل)	٩
CR	كلوروبرين (نيوبرين)	٥
IR	ايزوبرين	١

يرتبط تطور إنتاج المطاط مباشرة بصناعة العجلات ، خاصة السيارات حيث يشكل هذا الحقل نحو (٦٠%) من استهلاك المطاط على النطاق العالمي . ينتج المطاط الصناعي اليوم بأنواع مختلفة ومتعددة ، ويستخدم عند مزجه مع المطاط الطبيعي أو بديلاً عنه . كما توجد أصناف تميز باستخدامات خاصة .

يعد مطاط الستيرين-البوتادين النوع الرئيسي ويشكل نحو (٦٠%) من مجمل إنتاج المطاط الصناعي ، يلي ذلك مطاط البولي بوتادين بنسبة نحو (١٦%) . هناك عدد من أصناف المطاط الصناعي تتراوح نسبة الاستهلاك فيها بين (٢-٦%) وهي مطاط البوتيل والكلوروبرين والايسوبرين والاثيلين-بروبيلين والنتريل . وهناك عدد من الأصناف تشكل مجملها (٣%) من إنتاج المواد المرنة ، وأهمها مطاط بولي يورايثان ، الألكريليك ، أبي كلور هيدرين ، السليكون ، الفلور ، الاثيلين - فينيل اسيتات وغيرها .

المواد الأولية الأساسية لإنتاج المطاط الصناعي عدا مطاط السليكون تعد مجملها على أساس بتر وكيمائي ، عدا الحاجة إلى الكلورين في إنتاج مطاط الكلوروبرين . تأثر تقنية البلمرة أحسباً على خصائص البوليمر المنتج واستخداماته ، كما في إنتاج مطاط الستيرين-بوتادين (SBR) . والذي يعد مطاط للأغراض المتعددة . إن السيطرة على التركيب الهيكلي لبوليمرات المطاط ذات تأثير كبير على الخصائص ، ومجالات الاستخدام .

تعد عادة عمليات تصنيع المطاط أصعب بكثير من تصنيع البلاستيكات ويتطلب وقت أطول وقوى عاملة أكثر . إن عمليات التركيب (Compounding) والفلكنة (Vulcanization) تكسب المطاط القوى اللازمة وتعمل على تحسين خصائصه وإدانة الأداء .

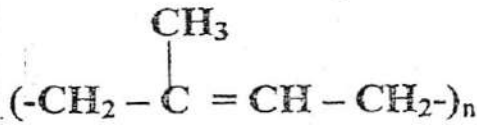
يسوق المطاط عادة على شكل كتل لزجة يصعب تحويلها إلى مسحوق . وبالإمكان إنتاج مسحوق المطاط عند الإنتاج مما يتمتع به من سهولة الخزن والتسويق والمزج مع المواد الأخرى أثناء التصنيع ويزود مباشرة إلى مرحلة البثق . يبين جندل (١٦-٢) : أبرز خصائص المواد المرنة المركبة بالكاربون .

جدول (١٦-٢) : بعض الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للمواد المرنة المركبة بالكاربون (قيم نموذجية) .

مقاومة الصدأ	الخصائص	الإجهاد	النوع
الخشونة	الاستطالة %	كغم/سم ^٢	
Resistance to aging	Elongation	Tensile stress	الوزن النوعي
ضعيف	٤٦	٦٠٠	١,٠٦ NR المطاط الطبيعي
ضعيف	٥٠	٧٣٠	١,٠٨ مطاط الستيرين-بوتادين SBR
ضعيف	٤٠	٥٥٠	١,٠٤ مطاط البوتادين BR
ضعيف	٥٧	٦٥٠	١,٠٥ بولي ايسوبرين IR
متوسط	٥٠	٥٥٠	١,٠٦ ايسوبوتيلين-ايسوبرين IIR
متوسط	٧٢	٢٥٠	١,٢٥ بولي كلوروبرين CR
جيد	٧٠	٤٥٠	١,٠٤ الاثيلين-بروبيلين EPDM
متوسط	٧٢-٥٦	٦٢٠-٣٥٠	١,١٣-١,٠٨ NBR اكريلونتريل-بوتادين (أصناف مختلفة)
	٧٨	٥٢٥	١,٢٦ بولي يوريثان (مطاط نقي)
ميز	٧٣	٣٠٠-٢٠٠	١,٨٠-١,٧٤ مطاط الفلور

(١٦-٢) المطاط الطبيعي (Natural Rubber)

يتكون المطاط الطبيعي من تركيب هيدروكاربوني بوزن جزيني عال من وحدات الايسوبرين (Isoprene) بهيكلية السز (Cis-Structure)



ينتج المطاط الطبيعي من العصارة الحليبية (Latex) المستحصلة من أشجار المطاط المعروفة بـ (heave brasiliensis) والتي تنمو خاصة في جنوب شرق آسيا . تستخرج عصارة المطاط من الأشجار ويضاف لها مادة مثبتة لمنع التخثر . يتراوح الوزن الجزيني للمطاط الطبيعي بين (٢٠٠٠٠٠-٥٠٠٠٠٠) وكثافته نحو (٠,٩٢) غم/سم^٣ ويمتاز بسهولة التصنيع . للمطاط الطبيعي خصائص مميزة حيث يتمتع بقوة الشد العالية ومقاومة جيدة اتجاه التشقق (Tear) والثني (flex) أما المقاومة الحرارية ومقاومة الزيوت والأوزون والتأثيرات الجوية فتعد أقل نسبياً مما للمطاط الصناعي .

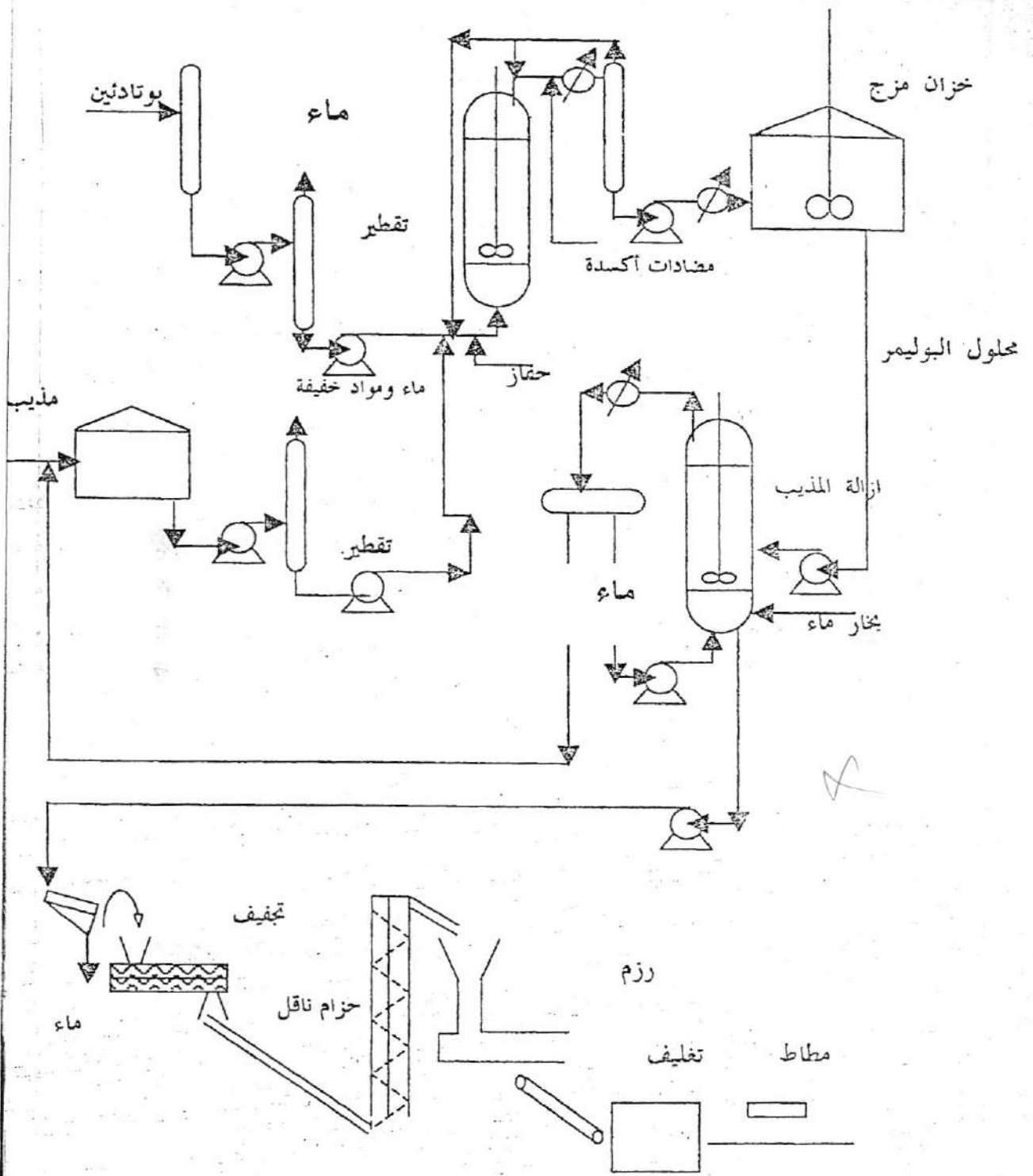
يتضمن تصنيع المطاط مزج مكونات تركيبية (Compounding) ، الفلكنة ، البثق ، القولبة أو الصقل (Calendering) . تجسري للمطاط الطبيعي لبعض الاستخدامات عمليات كيميائية وتكنولوجية للحصول على خصائص معينة أهمها :

- المعاملة بحماز حامضي لزيادة الكثافة ودرجة حرارة الليونة ويستخدم لإغراض اللصق والطلاء .
- الكلورة ، حيث يحصل التفاعل مع الكلور ، لتكوين مسحوق أبيض يحوي نحو (٦٥%) كلور قابل للذوبان في المذيبات العضوية ويستخدم في الأصباغ واللصق .
- المعاملة مع كلوريد الهيدروجين للحصول على منتج ذي نفاذية قليلة للماء ويستخدم للتغليف واللصق .
- المعاملة مع الثايولات أو مع ثنائي أكسيد الكبريت للحصول على مطاط عديم التبلور يستخدم في صناعة بعض أجزاء السيارات والأنابيب ومواد اللصق .
- بلمرة بعض المونيمرات على المطاط الطبيعي مثل الستيرين ، الأكريلونتريل والأكريليك للحصول على مطاط مطعم (grafted rubber) يمتاز بخصائص مرغوبة مثل الصلادة ، قوة التصادم العالية ويستخدم في صناعة إطارات السيارات ، الأحذية والجلود الاصطناعية .

(١٦-٢٧) مطاط الستيرين - البوتادين (SBR)

يعد مطاط الستيرين - البوتادين أهم أنواع المواد المرنة من حيث الطاقة الإنتاجية ، بسبب التمتع بالخصائص الفيزيائية والميكانيكية الجيدة واعتدال الكلف الإنتاجية . ينتج البوليمر عادة باللمرة المشتركة لنحو (٧٥%) بوتادين و (٢٥%) ستيرين ، وتستخدم منذ فترة طويلة تقنية المستحلب بوجود حفاز الجذور الحرة ، إذ يتم إنتاج النوع المعروف تجارياً (Buna S) منذ عام ١٩٣٠ في ألمانيا بهذه الطريقة . بعد استخدام حفاز زيكر - ناتا في الخمسينيات أصبح بالإمكان التأثير على التركيب الفراغي للبوليمر وما ينتج عن ذلك من توجيه الخصائص الفيزيائية وإنتاج أنواع جديدة . وفي ما يلي تقنيات البلمرة المستخدمة لإنتاج (SBR) :

- بلمرة المستحلب بوجود بادئات الجذور الحرة ومواد استحلاب (Emulsifier) ومعدلات (Modifier) في الماء بنسبة تحول تتراوح بين (٦٠-٧٥%) . يتم توقف البلمرة باستخدام مواد مانعة . تجسري البلمرة لإنتاج المطاط الساخن (hot rubber) عند نحو (٥٠م) بوجود حفاز من بيكبريتات البوتاسيوم وتتم عند



شكل (١٦-٢) : انتاج مطاط البوتادين ببلمرة المحلول (طريقة فيلبس).

(١٦-٥) مطاط البوتيل (Butyl Rubber)

مطاط البوتيل عبارة عن بوليمر مشترك بين الأيسوبوتيلين مع نجر (٢-٥%) أيسوبرين . تجري البلمرة بالطور السائل عند نحو (-٩٠ إلى -١٠٠م) بوجود حفاز كاتيوني من كلوريد الأنتيمون أو كلوريد اليورون في كلوريد الميثيل . يتم إزالة حرارة البلمرة الزائدة عند تدوير اثيلين سائل حول المفاعل . يزال المذيب والمواد الخام غير المتفاعلة من عجينة المطاط المتكون ويضاف مضادات الأكسدة للنتائج ويجفف ويخزن . معدل الوزن الجزئي للنتائج نحو (٢٠٠-٨٠٠) الف ويمثل نسبة الأيسوبوتيلين إلى الأيسوبرين بحدود (٣٠ إلى ١) في البوليمر ذي الوزن الجزئي (٣٥٠ ألف) . هذا النوع يعرف بمطاط الأيسوبوتيلين - أيسوبرين (IIR) ، ووجود العدد القليل من الأواصر غير المشبعة يساعد على الفلكنة .

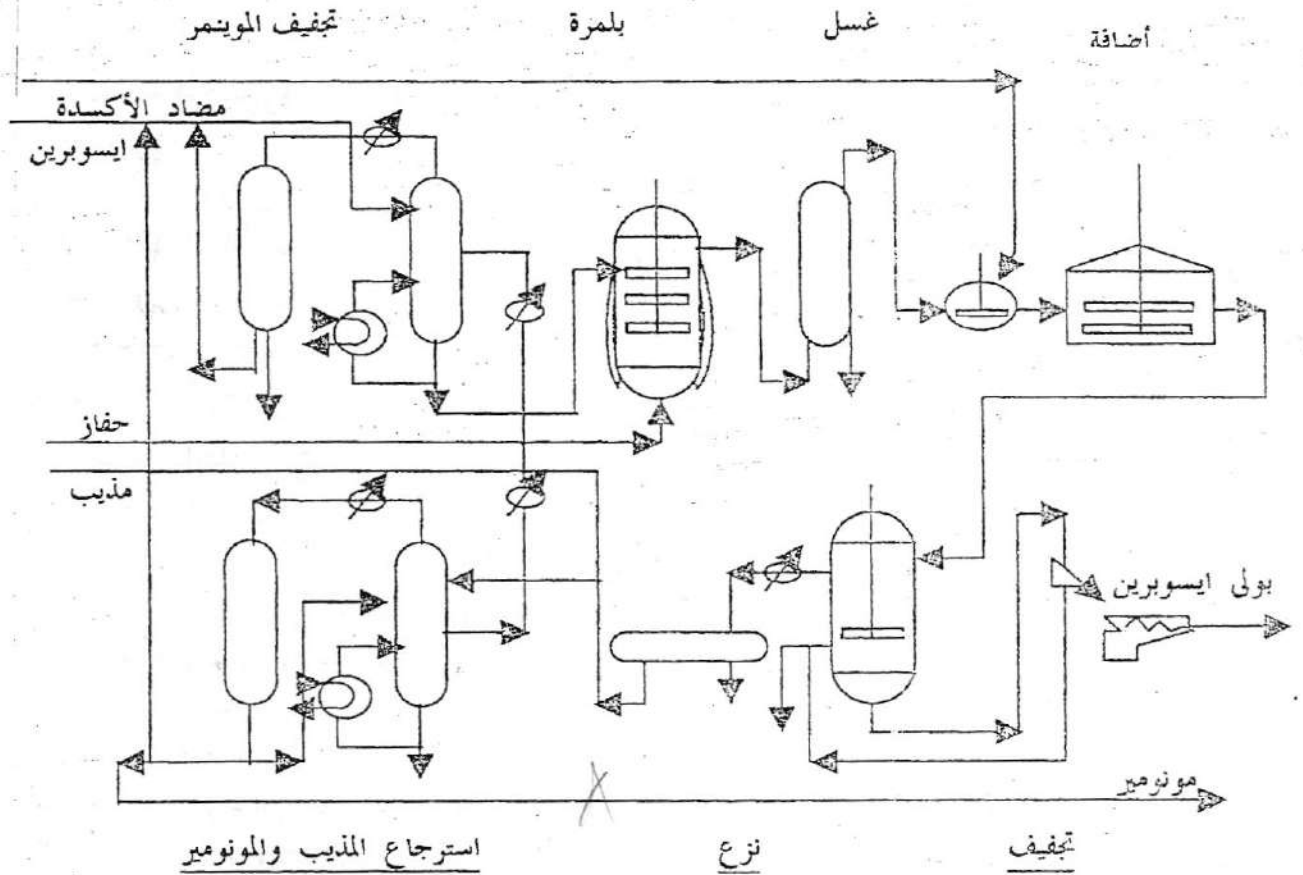
يمتاز مطاط البوتيل بنفاذية رديئة للغازات ومقاومة عالية للكثير من المذيبات والكيميائيات وبخصائص كهربائية جيدة . وبسبب طبيعة التركيب الكيميائي المشبع للبوليمر ، لذا يمتاز مطاط البوتيل بديمومة طويلة ومقاومة عالية للظروف الطبيعية ومقاومة التشقق .

شاع استخدام مطاط البوتيل في تبطين الإطارات المطاطية وأنباب الهواء وخاصة إطارات الطائرات . كما ويستخدم في اللصق ، وفي صناعة السيارات كمساند للأجزاء المتحركة ، وتغطية الأسلاك وفي منتجات ميكانيكية أخرى .

(١٦-٦) بولي ايسوبرين (Polyisoprene) ×

كما هو الحال في إنتاج السبولي بوتادين ، تعطي بلمرة الأيسوبرين خليطاً من الأيسوميرات في حالة عدم توجيه التفاعل والسيطرة عليه . بعد ظهور منظومة حفازات زيكر - ناتا أصبح من الممكن بلمرة الأيسوبرين لإنتاج بوليمر يسود فيه تركيب سز - بولي ايسوبرين (cis-1.4 Polyisoprene) . ويتمتع بخصائص شبيهة بالمطاط الطبيعي الذي يتكون بدوره من تركيب سز - بولي ايسوبرين . تم صناعياً إنتاج بولي ايسوبرين الحاروي على (٩٢-٩٨%) سز في عام ١٩٦٠ . تستخدم عادة تقنية البلمرة في المذيب ، ويتطلب مونيمراً نقياً جداً وجافاً . يستخدم حفاز من نوع زيكلر ورابع الكيل الأنتيمون ورابع كلوريد التيتانيوم أو مجموعة الكيل الليثيوم . الكيولات الليثيوم تعطي علاقة على النسبة العالية من تركيب سز ، وزن جزئي عال بتوزيع ضيق . تجري البلمرة في وعاء الضغط (autoclave) بوجود مذيب

هيدروكاربوني اليقاتي عند نحو (٥٠ م). وعند حصول نسبة التحول المطلوبة نحو (١٠ %). يضاف عامل إيقاف البلمرة مثل الأوكسجين ، الأركون ، أو الأمين .
 في الشكل (١٦-٣) مخطط طريقة سنام بروجيتي (SNAM PROGETTI) لبلمر الأيسوبرين في المحلول باستخدام حفاز من نوع زيكلو - ناتا . تجري البلمرة عند درجات حرارة قريبة من الاعتيادي . يجري معاملة محلول البوليمر الناتج بالماء لإزالة الحفاز ، وتضاف مضادات الأكسدة . يفصل المذيب والمونيمر غير المتفاعل بالتزغ ببخار الماء ، يفصل البوليمر من الماء في مصفاة هزازة (vibrator Screen) ويجفف ويجول إلى بالات . ينقى المذيب بالتقطير ويجفف ويدور . كما يفصل المونيمر غير المتفاعل ويدور جزئياً .



شكل (١٦-٣) : طريقة (SNAM PROGETTI) لبلمرة الايسوبرين في المحلول .

يتمتع البولي ايسوبرين بخصائص فيزيائية وميكانيكية شبيهة إلى حد ما بخصائص المطاط الطبيعي ، مثل قوة الشد ، ومقاومة التشقق ، الإسترخاء ، تحرير الحرارة ودرجة انصاف وكذلك بعض الخصائص الكيمياءية . وبالمقارنة بالمطاط الطبيعي يمتاز مطاط الأيسوبرين بنقاوة أكثر ولون أفتح وسهولة التصنيع ، وبالمقابل أقل قوة قبل الفلكنة وقابلية أعلى للاستطالة .

يستخدم في مجالات شبيهة للمطاط الطبيعي ليذهب نحو (55%) من الإنتاج لصناعة الإطارات ، علاوة على البضائع الميكانيكية ومواد الأحذية والأحزمة ومستلزمات الرياضة وإنتاج اللواصق واللوازم الطبية لتمتعه بنقاوة عالية .

(١٦-٧) مطاط الكلوروبرين (CR)

يمتاز مطاط الكلوروبرين أو النيوبرين بخصائص ميكانيكية وفيزيائية مميزة ، خاصة المقاومة العالية تجاه المواد الكيمياءية والمذيبات والأكسدة ، ويستخدم لأغراض خاصة . ينتج المطاط من بلمرة الكلوروبرين (٢-كلورو-١،٣-البوتادين) في المستحلب باستخدام حوامض صابونية كعامل استحلاب وحفاز من بيكبريتات أو بيرو أكسيدات علاوة على مركبتان كمعدل (modifier) للبلمرة عند درجة حرارة (٣٠-٥٠ م). يجري تقسية مطاط الكلوروبرين ، وإضافة مواد مثل مضادات الأكسدة ، الألكاسيد الفلزية ، عوامل التقسية ، المالتات ، الملدنات لتحسين خصائصه .

يتمتع مطاط الكلوروبرين بخصائص عامة مشابهة لأنواع المواد المرنة الأخرى ، مثل مقاومة الشد ، المرونة ، مقاومة الإحتكاك ، خصائص درجات الحرارة الواطئة . أما مقاومة الحرارة والأوزون والظروف البيئية معظمها أفضل مما للمواد المرنة الأخرى .

يستعمل مطاط الكلوروبرين في إكساء الأسلاك والقابلات الكهربائية ، في صناعة الأحزمة السانقلة المستخدمة في استخراج الفحم كما ويستخدم في صناعة خزانات الوقود وحافظات الزيوت في المحركات وغيرها علاوة على استخدامه في اللصق على نطاق واسع .

(١٦-٨) مطاط أثيلين - بروبيلين

البلمرة المشتركة بين الأثيلين والبروبيلين تعطي بوليميراً مشبعاً يتمتع بخصائص المرونة المطاطية ومقاومة مميزة للحرارة والأوزون . تجري البلمرة عادة بوجود نسب قليلة من أوليفين ثنائي (الدينات Dienes) مثل (١-٤) هكساداين ، الأيزوبرين ، أثيلدين

نوربورين (Ethylidene Norbornenes) للحصول على مطاط اثيلين - بروبيلاين دايسين (EPDR) الممكن كلفنته مع الكبريت . تختلف خصائص البوليمر حسب نسبة المونيمرات المستخدمة والتراكيب الاعتيادي يتكون من نحو (٥٥%) اثيلين (٤٠%) بروبيلاين ، (٥%) دايسين (مونيمر ثالث) .

تجري البلمرة عادة بتقنية المحلول (Solution) بوجود حفاز على أساس زيكلر - تاين يستخدم مزيجاً من أوكسي تراي كلوريد الفناديوم والكيل الأليوم . تجري البلمرة وسط هيدروكاربوني خامل وجاف عند (٦٠م) وضغط نحو (٢٥) جو كما في طر (DMS) أو عند (-٢٠م إلى ٢٠م) وضغط (١٠-٢٢) جو كما في طر (Montecatini Edison) . يجري تحطيم الحفاز وتضاف مضادات الأكسدة والمثبتات وتم يفصل المذيب ويغسل البوليمر ويجفف .

يتمتع مطاط الاثيلين-البروبيلاين بكثافة واطنة ، مقارنة بالأنواع الأخرى . ولذا يمتاز بسوزن أقل . كما يمتاز بمقاومة مميزة للحوامض والقواعد والمذيبات القطبية وللحرائق وللظروف البيئية . قوة الشد فيه مشابهة للمطاط الستيرين-البوتادين ومقاومة التشنج أقل ، كما يتمتع بخصائص درجات الحرارة افضل مما للمطاط الطبيعي ومطاط الستيرين-البوتادين . يستخدم بكثرة في صناعة السيارات ووسائط النقل وصناعة الإطارات ومنتجاتها من البضائع الميكانيكية وإكساء القابلات ، الأنابيب المطاطية الأحزمة ، أغراض الطلاء وغيرها .

(٩٦-٩) مطاط الأكريلونتريل-البوتادين (NBR)

مطاط الأكريلونتريل-البوتادين أو ما يعرف أيضاً بمطاط النتريل (NR) ينتج من البلمرة المشتركة للأكريلونتريل-البوتادين بنسب مختلفة ويعد من المواد المرنة الخاصة لأغراض معينة ، يمتاز به من مقاومة مميزة للزيوت والمذيبات الهيدروكاربونية ومرونة عند درجات الحرارة الواطنة .

تجري البلمرة المشتركة في المستحلب بوجود الماء ومنظفات لا أيونية أو حوامض صابونية كعوامل استحلاب وبادئات ومعدل للبلمرة مثل الكيل مركبتان . بادئات البلمرة عبارة عن بروكسيدات لا عضوية عند درجة حرارة (٤٠م) أو منظومة الاختزال عند درجة حرارة نحو (١٠م) . عند وصول البلمرة إلى نحو (٦٥%) يضاف عوامل إيقاف البلمرة من مركبات أمينية أو هيدروكيتون . تفصل المونيمرات غير المتفاعلة بالتقطير تحت ضغط مخنخل بوجود بخار ماء مشبع .

زيادة نسبة الأكريلونتريل في البوليمر تعمل على رفع مقاومة المطاط للزيوت وتقلل من اللبونة . يستخدم الراتنج بنسبة (٦٠%) أكريلونتريل على شكل عصارة (Latex) في النسيج والورق .

خصائص المطاط المفلكن شبيهة لمطاط الستيرين - البوتادين ، مثل خصائص الشد والأنضغاط والاسترخاء وخصائص درجة الحرارة الواطئة . يستخدم في حالات التعامل مع المشتقات النفطية وخزانات الدفق وحاويات الزيوت . كما ويستخدم في صناعة رولات الطباعة والتعبئة وأجزاء في الصناعة النفطية .

(٩٦ - ٩٥) مواد مرنة أخرى

هناك عدد من المواد المرنة تنتج بطاقات محدودة وتمتاز في الغالب بخصائص مميزة وتستخدم لأغراض معينة من أهمها ما يأتي :

- مطاط اليوريثان (Urethane elastomers) .

تعد البولي يوريثانات من البوليمرات التي تمتاز بالمرونة المطاطية والخصائص المرغوبة مثل سهولة التصنيع ومقاومتها الجيدة للحك والدهون والمذيبات والتمزق . تنتج من بلمرة بولي استرات أو بولي أثيرات مع ايسوسيانات (راجع ٩٤ - ٩٥) . وتستخدم في أجزاء المحركات وصناعة الحلقات الدائرية وأجزاء مقاومة الاهتزازات .

- مطاط البولي كبريتيد (Poly-sulphide Rubber) .

يحتوي هذا النوع من المواد المرنة على الكبريت في السلاسل الرئيسية . يمتاز بمقاومة عالية جداً تجاه المذيبات والظروف البيئية والأوزون والحرارة والزيوت . يحضر مطاط البولي كبريتيد من بلمرة الداى كلوريد الأثيلين أو داى كلور داى اثيلين أو داى كلور داى اثيل فورال مع كبريتيد الصوديوم . يستخدم في مجالات مستعدة لمقاومته العالية للمذيبات الحمضية والزيوت . كما يستخدم في أجزاء منع التسرب وفي تبطين خزانات الوقود وفي صناعة الأصباغ وأجزاء صناعية أخرى .

- مطاط الفلور (Fluoro Rubber) .

يحتوي هذا النوع على الفلور في الجزيئة البوليميرية ويتمتع بقابلية ممتازة للحرارة وفصل الكيمسايويات والزيوت . ينتج بأنواع مختلفة حسب محتوى الفلور ونوع المونيمرات المستخدمة وأهمها :

(Trifluoro Chloroethylene , Hexafluoropropylene , Vinylidene - fluoride) .

تجري البلمرة المشتركة بين خليط من المونيميرات عند (٢٠م) إلى (٥٠م) بوجود حفاز من نوع منظومة الاختزال في بلمرة المستحلب بوجود الماء أو بلمرة الكتلة . يستخدم في أجزاء الطائرات ولمنع التسرب من محركات الديزل وزيت الوقود وأنايب نقل الوقود والديزل .

— مطاط الإكريليك (Acrylic rubber) .

هذا النوع عبارة عن مواد مرنة تتكون من ايستر ألكيل اكريليك كمركب أساسي . تمتاز بمقاومة حرارية مميزة ومقاومة بيئية وللزيوت بتأثير التركيب الكيميائي المشبع لها . تنتج من بلمرة اثيل اكريليت أو بوتيل اكريليت مع ٢-كلورو-اثيل فينيل ايثر ، باستخدام تقنية المستحلب أو العالق أو الكتلة أو المحلول بوجود حفاز بيروكسيد أو كبريتات عند (٧٠-٨٠م) . يجري عادة تسليح البوليمر لتحسين الخصائص الفيزيائية خاصة المتانة وقوة الشد ومقاومة التشقق . يستخدم للأغراض التي تتطلب مقاومة حرارية ومقاومة الزيوت ، خاصة حاويات الزيوت في المحركات .

— مطاط ابي كلورو هيدرين (Epichloro Hydrine rubber) .

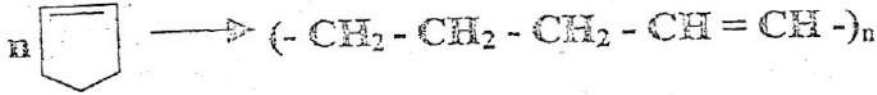
عبارة عن مادة مرنة للإستخدامات الخاصة إذ تحوي السلسلة البوليمرية على مجاميع الأيثر ويمتاز بمقاومة مميزة للزيوت والمذيبات والأوزون والحرارة . ينتج من البلمرة الموحدة لسلائي كاسورو هيدرين (Epichloro hydrine) أو البلمرة المشتركة مع اوكسيد الأثيلين في مذيب من الأيثر أو الهبتان بوجود حفاز زكلر . يستخدم هذا النوع من المواد المرنة في التبطين الداخلي للإطارات نوع بدون أنبوب (Tubeless) والحاويات لمستنق تسرب الزيوت وفي صناعة الأحزمة الناقلة المقاومة للحرارة وغيرها .

— مطاط البولي اثيلين الكلور (chlorinated polyethylene) .

ينتج عند كلورة البولي اثيلين في مذيب رابع كلوريد الكربون بوجود حفاز . عند الكلورة يفقد البولي اثيلين خاصية التبلور ويتمتع الناتج بالكرونة والمطاطية . يمتاز بمقاومة مميزة للظروف البيئية ، الأوزون والزيوت الكيميائية والحرارة وغير قابل للإشتعال . يستخدم لإكساء وصناعة بعض المعدات واللوازم الصناعية ويخرج مع أنواع أخرى من المطاط لاستخدامات معينة .



- مطاط ترانس بولي بنتامير (TPR (Transpoly pentamer-rubber) من المواد المرنة الجديدة ، ينتج من بلمرة انفتاح (cleavage) حلقة سايكلو بنتين بوجود حفاز فلز عضوي مثل سداسي كلوريد التنكستن والنيوم - ألكيل في المذيب .



يتكون البوليمر عادة من نحو (٩٠%) من تركيب ترانس (Trans) ويحتوي على الأواصر المزدوجة . ويتعرض إلى عمليات التقسية باستخدام معامل تشابك اعتيادي . البوليمر غير بلوري عند درجات الحرارة الاعتيادية . يتمتع بسهولة التصنيع ومقاومة القشط العالية وخصائص ميكانيكية مميزة . يمتاز بكثافة واظنة نحو (٠,٨٥) غم/سم^٣ . ومن سلبياته التصلب عند درجة حرارة أقل من (٢٠م) والمقاومة الواظنة للإنزلاق (skid).

- مطاط السيليكون (Silicone rubber) .

تحتوي السلسلة الرئيسية للبوليمر على ارتباطات سلوكسيان (Siloxane) (Si - O - Si) ينتج بأنواع مختلفة حسب المجموع الجانبية في السلاسل الرئيسية . تجري بلمرة المونيمر مثل داي مثل - داي كلورو - سيلان [(CH₃)₂ SiCl₂] بإضافة الماء بوجود كلوريد الحديد كحفاز . تجري تقسية البوليمر بالتسخين وبوجود أحد البيروكسيدات العضوية .

يمتاز مطاط السيلكون بمقاومة مميزة للحرارة ، وتجاه درجات الحرارة الواظمة وخصائص كهربائية جيدة كما ويتمتع بمقاومة عالية للأوزون والأكسدة والظروف البيئية والكيميائيات .

يستخدم في مدى واسع لدرجات الحرارة يقع بين (١٠٠ - ٣٠٠م) . ويستخدم في مجال الفضاء وصناعة الأجزاء التكميلية للسيارات والمحركات وفي الصناعة الألكترونية .

يتطلب تصنيع البوليمرات المطاطية اجراء بعض العمليات اللاحقة لغرض تحوير بعض خواصها الفيزيائية والميكانيكية ومنها الفلكنة (Vulcanisation) أو التقسية (Curing). تعمل فلكنة المطاط على تكوين نسبة محددة من التشابك لأهمية ذلك في الخواص المطاطية. إن وجود نسبة عالية من التشابك تحول البوليمرات المطاطية إلى مواد صلبة وصلدة.

الفلكنة بالكبريت من الطرائق الأساسية، تتم عند تسخين مزيج المطاط والكبريت عند (١٠٠-١٦٠م) بوجود مواد معجلة (Accelerator) لزيادة سرعة التفاعل (التشابك)، مثل مركبات البترو ثنائي أوزول وأوكسيد الحارصين وبعض الحوامض العضوية مثل حامض الستايريك. يحصل ارتباط مع أحادي أو متعدد الكبريتيد عند الأواصر المزدوجة البوليمر. كما وتوجد أنظمة للفلكنة لا تستعمل الكبريت، كما في إضافة البيروكسيدات إذ تتكون بالتسخين الجذور الحرة وتكوين التشابك. إن هذا النوع من الفلكنة لا يتطلب وجود أواصر مزدوجة في البوليمر، كما في مطاط الأثيلين - البروبيلين، أو كما في فلكنة الكلوروبرين على أساس تفاعل ذرات الكلور الأليلية المتواجدة بنسب قليلة في البوليمر بوجود أوكسيد الحارصين وأوكسيد المغنيسيوم مع بعض المركبات العضوية.

عند تصنيع المطاط خاصة لأغراض إنتاج الاطارات، يتم إضافة بعض المضافات التي تعمل على تحسين خصائصه الفيزيائية والميكانيكية. يعمل أسود الكربون على تحسين الصلادة والثباتية تجاه الأشعة فوق بنفسجية واعطاء المطاط اللون الأسود. كما وتستخدم مالمات متعددة، مثل سيليكات الكالسيوم، ثنائي أوكسيد السيلكون، الطين، كاربونات الكالسيوم، أوكسيد الحارصين، مشتقات الكينين، النشا وبعض البوليمرات المتصلبة حرارياً كالاتنجات الأينية والفينولية. تعمل المالمات على زيادة قوة الشد والصلادة، وزيادة مقاومة المطاط للانضغاط والحك والتعرية. في أدناه معدل نموذجي لتكوين المطاط، بالمائة وزناً.

٤٥	مطاط
٢٢	كربون / سيلكا
١	كبريت
١١	زيوت
٩	مضافات كيميائية
٧	ألياف بوليمرية
٤	أسلاك

يستخدم عادة عمدة أنواع من البوليمرات المرنة ، التخليقية والطبيعية في صناعة المطاط ، خاصة الإطارات ، لإعطاء المواصفات اللازمة والإيفاء بمتطلبات الاستخدام . يبين الجدول (١٦-٣) مؤشر تركيب المطاط المستخدم في صناعة إطارات المحركات ، كما أعلن من قبل شركة (Goodyear) .

جدول (١٦-٣) : مؤشر تركيب المطاط المستخدم في صناعة إطارات السيارات (%). كما أعلن من قبل شركة جودوير .

التركيب	سيارات ركوب	شاحنات	أنايب داخلية
مطاط طبيعي	١٤,٥	٤٤,٥٠	-
مطاط ستيرين-بوتادئين ممدد بالزيت	٢٣,٥٠	٥,٧	-
مطاط ستيرين-بوتادئين غير ممدد بالزيت	٢,٤	١,٧	-
مطاط بوتادئين	٩,١	-	-
مطاط بوتيل	-	-	٥٠,٥٠
اسود الكربون	٢٧,٥٠	٢٢,٥٠	٣٠,٥٠
كبريت	١,٥٠	١,٣	١,٥٠
أو أكسيد الحارصين	١,٨	١,٨	٢,٥٠
زيت تمديد	٤,٦	٢,٥	١٥,٥
حامض الستريك	٧,٥٠	١,٣	-
أسلاك	٧,٥٠	١٢,٥٠	-
أخرى	٨,٩	٧,٧	١,٥

- 1-"Rubber Report", Chem. Eng. News, April 25, 1983, pp.23-40.
- 2-"World Consumption of Synthetic Rubber", Chem. Eng. News, Vol.66, No.12, (1988).
- 3-B.F. Greek, "Elastomers finally Recover Growth", Chem. Eng. News, April 30, 1984, pp.35-56.
- 4-In: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical Technology, Third Ed. Wiley, New York, 1984. "SBR", Vol.8, pp.608-625, "ABS", Vol.1, pp.442-455.
- 5-N. Patzer, "Physical Properties of Polybutadiene", CHEMTECH, Vol.9, No.1, pp.16-20, (1979).
- 6-"SBR, ABS", Modern Plastics, Jan-1985, pp.61-71.
- 7- G.E. Congram, "A Process for Production of NBR", Oil Gas J. Sep. 22, 1975, pp.94-95.
- 8-E.V. Anderson " Ethylene-Propylene, Butyl, and Neopren Rubber", Chem. Eng. News, March 5, 1979, pp.8-11.
- 9-"Synthetic Rubbers Ride on Auto , Housing Success", Chem. Week, Oct.17, 1984, pp.54-58.