

المواد الأروماتية كخامات للصناعات البتروكيميائية

المواد الهيدروكاربونية النفطية تحتوي بالإضافة على الالكانات والالكينات والالكينات والنفتينات ، تحتوي أيضا" على ما يسمى بالمركبات الهيدروكاربونية الأروماتية والتي تستخدم في إنتاج العديد من المركبات البتروكيميائية مثل البنزين والتولوين والزايلين الخ .

صناعة البنزين :

البنزين من المركبات الهيدروكاربونية الحلقية الغير مشبعة (الأروماتية) وهو يختلف عن بنزين السيارات (الكازولين) ويمكن الحصول على البنزين بعدة طرق مثل:

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

2. طريقة الحل الحراري للنفتا وهي عملية تكسير حراري للمواد الهيدروكاربونية حيث يتكون الكازولين (تم التطرق اليها سابقا") ثم يتبعها عملية معالجة أولية مع الهيدروجين للتخلص من كافة المواد الأوليفينية ، وإزالة آثار مركبات الكبريت (شرحت سابقا")، ثم يتبعها استخلاص وفصل للمواد الأروماتية كالبنزين والتولوين والزايلين.

3. عملية إعادة التشكيل الحفازي للنفتا . وهي من العمليات المهمة لتحويل الجزيئات النفتينية الى مواد أروماتية تستخدم في الصناعات البتروكيميائية (شرحت سابقا").

4. طريقة ازاله الكيلية للتولوين بحيث تستخدم هذه الطريقة في إنتاج البنزين ، لان ما يستهلك من البنزين في الصناعات البتروكيميائية أكثر مما يستهلك من التولوين ، لذلك لغرض زيادة كمية الإنتاج يتم تحويل نسب كبيره من التولوين المنتج إلى البنزين عن طريق عملية إزالة مجموعة الالكيل ، تتم العملية بطريقتين أما حراريا" أو باستخدام العوامل المساعدة وكما يلي :

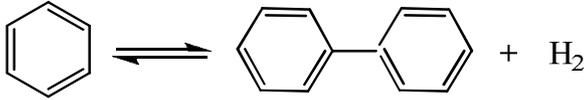


حراريا" يتم خلط التولوين مع الهيدروجين في مفاعل يسخن الى حدود 590- 760 °C وتحت ضغط 3.3-6.7 جو ، ثم ينقى البنزين المتكون بالتقطير ، ويعتقد أن العملية تتم وفق ميكانيكية الجذور الحره وكما يلي :



أما حفازيا" تتم العملية باستخدام عوامل مساعدة ذات صفات حامضية ضعيفة وذلك لتجنب التفاعلات الايونية المؤدية الى زيادة كميات الكاربون المتكون ، ويعتبر أكسيد الكروم المحمول على الألومينا ومادة الزيولايت مثال على هذه العوامل المساعدة ، وتتم هذه العملية في ظروف حراريه أوطأ.

عند زيادة الضغط المسلط سوف يؤدي ذلك إلى زيادة معدل سرعة التفاعل ، كما تؤدي إلى زيادة أنتقائية التفاعل تجاه إنتاج البنزين وذلك عن طريق تقليل نسب التفاعلات الجانبية المرافقة مثل تفاعلات التكثيف وتكوين المركبات الأروماتية المتكثفة مثل الباي فنيل .



التولوين :

يدعى بالمثل بنزين وهو سائل عديم اللون ذو رائحة مميزة يلتهب بدخان ، ذو صفات مشابهة للبنزين مع بعض الاختلاف الذي يعزى إلى وجود مجموعة المثل التي تكسبه بعض صفات البارافينات ، يأتي معظم الإنتاج العالمي للتولوين (أكثر من 90%) من طرق إعادة التشكيل المحفزة. ومن عمليات التكسير البخاري للنفثا ، أما النسبة المتبقية فتأتي من مصادر غير نفطية كالفحم الحجري ومشتقاته.

يحول نصف الإنتاج العالمي من التولوين إلى مركب البنزين باستخدام عمليات إزالة مجموعة الألكيل ، أما الكميات الأخرى فتستخدم في إنتاج الداى أيزوسيانات المستخدمة في إنتاج البولي يورثان ، كما يمكن استخدامه كمذيب في كثير من الأغراض ، أو إنتاج مادة تراي نترتولوين المستخدمة في صناعة المتفجرات أو في صناعة حامض البنزويك الذي يستخدم في صناعة الفينول.

صناعة الزايلينات :

وتشمل (الأورثو- زايلين) (الميتا- زايلين) (البارا- زايلين) وتنتج هذه المواد بنفس الطرق المستخدمة لإنتاج البنزين والتولوين ، حيث تتكون ضمن عمليتي إعادة التشكيل المحفزة و عملية التكسير البخاري للنفثا.

وتتطلب عملية فصل هذه النواتج شينا" من الجهد وذلك لتعذر فصل هذه المواد عن بعضها البعض بواسطة طرق التقطير التجزيئي الاعتيادية ، نظرا" للتقارب الشديد في درجات غليانها (138.4 , 144.4 , 139.1 °C على التوالي) لذلك يتم فصل الأورثو-زايلين بنقاوه عالية عن طريق استخدام عمود التجزئة ، أما بقية الأيزوميرات فتفصل عن طريق البلورة التجزيئية ، حيث إن درجة الانجماد لمركب (البارازايلين هي 13.3 °C -) بينما درجة أنجماد (الميتا- زايلين هي 47.9 °C -) حيث عند خفض درجة الحرارة فإن البارازايلين سوف يتجمد ويتم فصله عن الميتا- زايلين الذي بدوره لا يتجمد إلا بدرجات حراره (أقل من 50 °C -).

يستخدم مركب أورثو -زايلين في إنتاج الملدنات وراتنجات البوليستر، أما مركب الميتا-زايلين يستخدم في إنتاج حامض الايزوفثالك (HOOC-ph-COOH) ، أما مركب البارازايلين يستخدم في إنتاج ألياف البوليستر.

إنتاج المركبات الأروماتية الوسطية :

تتميز المواد الأروماتية بقابليتها على أن تتفاعل تفاعلات تعويضية أستبدالية مع عدد كبير من المجاميع الكيميائية المختلفة ، مما يتيح المجال أمام إمكانية إنتاج العديد من المشتقات الكيميائية الوسطية الجديدة

المختلفة في صفاتها عن المادة الأصلية التي أشتقت منها والتي يمكن استخدامها صناعياً ، أهم هذه التفاعلات هي تفاعلات التعويض أو الاستبدال الألكتروفيلى كتفاعلات النيترة والألكلة والسلفنة وغيرها .

1. تفاعلات النترته:

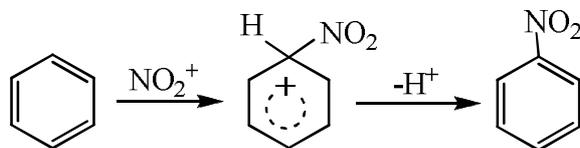
تعد عملية النترته واحده من أقدم العمليات التي استخدمت في مجال الصناعة الكيميائية العضوية ، الهدف الأساسي من هذه العملية هو إنتاج مركبات وسطية تستخدم في صناعة الأصباغ وفي صناعة المتفجرات وصناعة الأيزوسيانات.

يعد أيون النترونيوم (NO_2^+) في معظم تفاعلات النترته هو المجموعة الألكتروفيلية ، تعتمد معظم وحدات النترته الصناعية على استخدام حامض الكبريتيك كعامل مؤين لحامض النتريك لكونه أرخص الحوامض المتوفرة وكما يلي :



ويطلق على مزيج حامض الكبريتيك والنتريك (مزيج الحامض) أو (مزيج النترته) ويتم إختيار تركيز هذا المزيج بما يلئم طبيعة المادة المطلوب نيترتها ، حيث يتم زيادة تركيز حامض الكبريتيك في المزيج المستخدم لنترته المواد غير الفعالة وهذا يؤدي الى زيادة تركيز أيون النترونيوم بتركيز كبيره ، بينما يقلل تركيز حامض الكبريتيك كلما أزدادت فعالية المادة الخام المستخدمة .

وتتم عملية الارتباط بين أيون النترونيوم والمادة الأروماتية وفقاً لميكانيكية تفاعلات التعويض الألكتروفيلى الأروماتي:



تمتاز معظم مركبات النترات بتحللها الانفجاري، لذلك ينبغي اتخاذ الاحتياطات اللازمة عند تصميم مفاعلات النترته بما يتيح تجنب الظروف التي قد تؤدي الى انفجار هذه المواد ومن العوامل المهمة التي تزيد من قابلية هذه المواد على الانفجار احتوائها على بعض النواتج العرضية التي قد تتكون من تأكسد المادة الأروماتية الخام بفعل مزيج النترته الحامضي، لذلك ولغرض تفادي انخفاض حصيلة التفاعل بسبب عمليات الأكسدة العرضية وما تسببه من زيادة احتمالية حدوث انفجار. يتم إعادة إجراء تفاعلات النترته في اخف الظروف الممكنة من حراره وتركيز لمزيج النترته المستخدم وبما يتيح الحصول على معدل سرعة تفاعل مقبول ، كذلك يجب الأهتمام بتصميم منظومات التبريد والمزيج في داخل المفاعل لتأثيرها الكبير على سلامة سير التفاعل. ومن أهم تفاعلات النترته التي تجري على المركبات الأروماتية والتي لها أهمية صناعية:

أ. النتروبيزبنزين :

ينتج النتروبيزبنزين من عملية النيترة المباشرة بأستعمال خليط من حامض النتريك وحامض الكبريتيك . ويمكن إجراء التفاعل إما بطريقة الوجبه أو الطريقة المستمرة . وتجري هذه العملية عن طريق أضافة مزيج يتكون من (53-60%) حامض الكبريتيك و (29-32%) حامض النتريك و (8%) ماء الى البنزين عند درجة حراره 60°C ،

يفصل النتروبنزين الناتج بالماء للتخلص من الحامض الزائد ومع ذلك يقطر ،
الميكانيكية تتم بوجود ايون النترونيوم الباحث عن النواة والذي يهاجم حلقة البنزين ،
يضاف زيادة من حامض الكبريتيك من أجل زيادة تآين حامض النتريك وكما يلي :



يستخدم النتروبنزين في صناعة المتفجرات وفي تحضير العديد من المركبات العضوية
أهمها الانيلين.

ب. الأنيلين :

يستخدم الانيلين في إنتاج الاصباغ النسيجية والمواد الصيدلانية والفوتوغرافية
والصناعات المطاطية وأنتاج مضادات الاكسدة ومحفز لعمليات الفلكنة.
هنالك عدة طرق لإنتاج الانيلين أهمها طريقة هدرجة النتروبنزين بوجود عامل مساعد
عند درجة حراره 270°C وبوجود عامل مساعد كالتحاس في الحالة السائلة أو
كبريتيد النيكل المحمول على الالومينا في الحالة البخارية وتكون الحصيله 98% من
الانيلين:

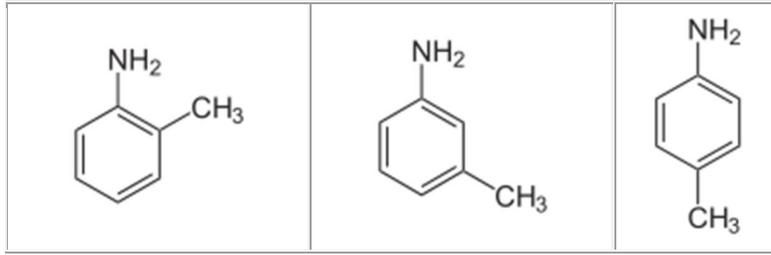


والطريقة الاخرى هي طريقة اختزال النتروبنزين داخل مفاعل يحتوي على الحديد
كعامل مساعد ومضاف له الماء وحامض الهيدروكلوريك بتركيز 30% لأجل زيادة
فعالية العامل المساعد فتبلغ الحصيله 96% من الانيلين الناتج:



ج. نترته التولوين :

تجري عملية نترته التولوين صناعيا" لإنتاج (المونو- نايترو تولوين) (الداي -
نايترو تولوين) (تراي- نايترو تولوين) ويعد الاخير من المتفجرات العسكرية المهمة ،
أما الاول والثاني فيستخدمان كمواد وسطية لإنتاج التوليدينات toluidine والصبغات
النسيجية وغيرها.

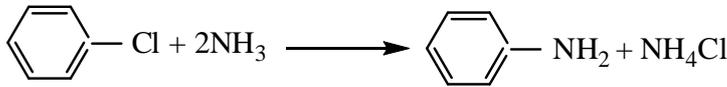


تجري عملية نترتة التولوين بظروف مخففة عن نترتة البنزين وذلك بسبب وجود مجموعة المثل الدافعة للإلكترونات والمحفزة للحلقة الأروماتية تجاه الارتباط بالمجاميع الألكتروفيلية ، حيث يتكون مزيج التفاعل من 19% حامض النتريك و 58% حامض الكبريتيك و 23% ماء وعند درجة حراره 55°C . وتبلغ حصيله التفاعل 36% أورثونتروتولوين و 4% ميتانتروتولوين و 60% بارانتروتولوين يتم فصلها عن بعضها عن طريق عمليات التقطير والبلوره لغرض الحصول عليها بنقاوة عالية.

د. نترتة الكلوروبنزين :

تتطلب نترتة الكلوروبنزين ظروف اقسى مما تتطلب نترتة التولوين والبنزين ، وذلك بسبب وجود مجموعة الكلور الساحبة للإلكترونات والمخففة لفعالية الحلقة الأروماتية تجاه الارتباط بالمجاميع الألكتروفيلية.

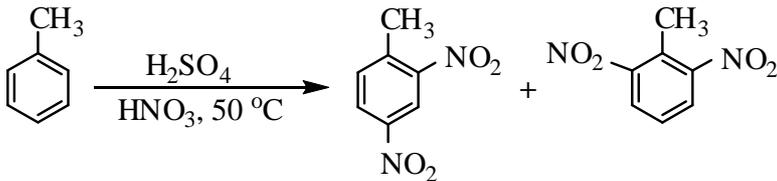
وأهم هذه العمليات هي عملية الحصول على الانيلين عن طريق التحلل الاموني للكلوروبنزين وكلوريد النحاسوز ومحلول الامونيا عند درجة 220°C وضغط 60 جو.



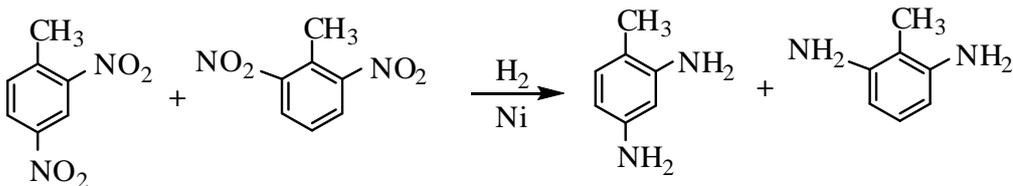
هـ. داي أيزوسيانات التولوين :

يصنع الداى ايزوسيانات التولوين من التولوين وتجرى عملية التصنيع في ثلاث مراحل:

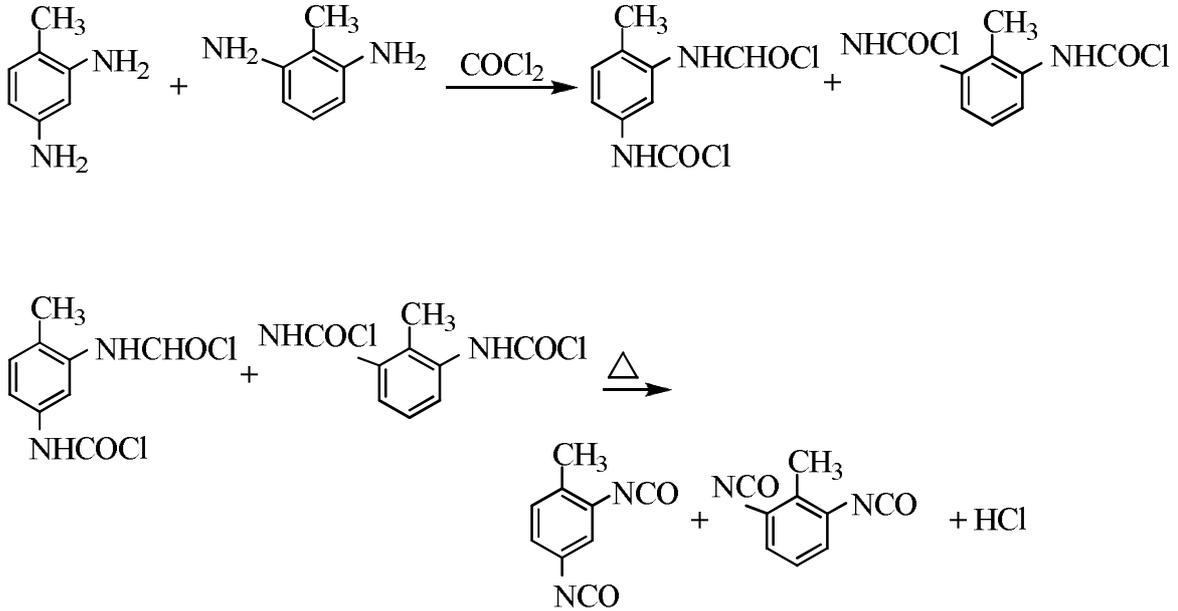
المرحلة الاولى : أنتاج الداى نتروتولوين عن طريق النترتة :



المرحلة الثانية : انتاج داي امينو تولوين عن طريق اختزال الداى نتروتولوين باستخدام النيكل كعامل مساعد:



المرحلة الثالثة : انتاج داي ايزو سيانات التولوين وذلك عن طريق مفاعلة داي امينو تولوين مع الفوسجين في سلسلة من التفاعلات وعند درجات حراره تتزايد تدريجيا":



يستفاد من الداى ايزوسيانات التولوين في صناعة البولي يورثان الذي له استخدامات عديدة ومتنوعة .

2. تفاعلات السلفنة:

تعتبر تفاعلات السلفنة من التفاعلات المهمة صناعيا" وذلك بسبب :

- ☒ استخدام المركبات الاروماتية المسلفنة كمواد وسطية لانتاج مشتقات عديدة مختلفة.
- ☒ كذلك فإن الصفات التكنولوجية الجيده التي تكتسبها نواتج التفاعل والتي تتمثل بزيادة الخواص القطبية للجزيئة مما يزيد من قابلية ذوبانها في الماء ، ومن الامثلة على ذلك هو الصبغات النسيجية . حيث يؤدي ادخال مجموعة السلفونيك الى زيادة قابلية الصبغه على الذوبان في الماء، كذلك تساعد مجموعة السلفونيك على تثبيت الصبغة بالنسيج من خلال عملية تكوين ملح ما بين مجموعة السلفونيك في الصبغة ومجموعة الامين الموجودة في النسيج الصوفي.

يمكن اجراء عملية السلفنة باستخدام أي من حامض الكبريتيك المركز، أو الاوليوم (حامض الكبريتيك الداخن) أو غاز ثالث أوكسيد الكبريت كعوامل مسلفنة.

لايفضل استخدام حامض الكبريتيك المركز في عملية السلفنة كثيرا" بسبب سرعة إنخفاض فعاليته نتيجة لكميات الماء المتكونة عرضيا" من التفاعل :

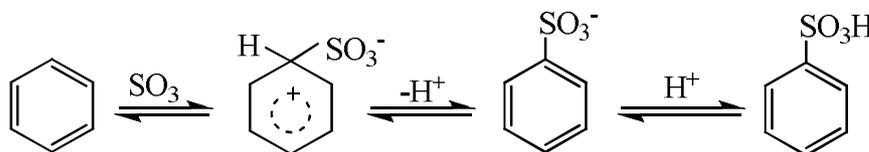
حيث تؤدي كميات الماء المتحرره الى خفض تركيز الحامض مما يستوجب اضافة كميات كبيرة من الحامض او القيام بسحب كمية من الماء المتكونة . وكلا العمليتين تؤدي الى زيادة كمية الكلفة الصناعية.

أما عند استخدام غاز ثالث أكسيد الكبريت في السلفنة فإن فعاليته العالية تؤدي الى صعوبة السيطرة على نواتج التفاعل ويتطلب استخدام طرق خاصة للتعامل معه كخلطة بالهواء مثلا لتقليل تركيزه لكي يمكن بالتالي السيطرة على سرعة التفاعل وعلى كمية الحرارة الناتجة من التفاعل.

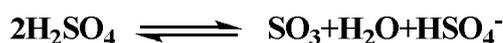
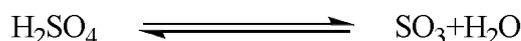


أما عند استخدام الاوليوم (حامض الكبريتيك الداخن) وهو عبارة عن محلول ثالث أكسيد الكبريت في حامض الكبريتيك كعامل مسلفن ، فيمكن الحصول على نواتج جيدة وتكون كمية الماء المتحرره قليلة وكذلك يمكن السيطرة على سرعة وحرارة التفاعل بسهولة .

عموماً تجري عملية السلفنة وفقاً للميكانيكية الاتية باستخدام ثالث أكسيد الكبريت الذي له دور المجموعة الالكتروفيلية :



وعند استخدام حامض الكبريتيك المركز فإن سير الميكانيكية كما يلي:



نلاحظ أن أية كمية إضافية من الماء ستخل بالتوازن لصالح التوازن العكسي ، مما يؤدي الى تقليل نسبة ثالث أكسيد الكبريت وبالتالي تقليل العامل المسلفن المستخدم.

عموماً تعتمد فعالية هذه العوامل المسلفنة على درجة تركيزها في مزيج التفاعل حيث تزداد الفعالية بزيادة التركيز وتنخفض بانخفاضه ، كذلك تتأثر درجة التركيز المطلوبة بفعالية المركب الاروماتي المستخدم والتي تعتمد على طبيعة ونوعية المجاميع المعوضة المرتبطة به، فكلما زادت فعالية المركب الاروماتي تجاه عملية السلفنة كلما قل تركيز العامل المسلفن المطلوب.

وتعد مجموعة السلفونيك من المجاميع المخفضة لفعالية الحلقة الاروماتية تجاه الارتباط بمجموعة سلفونيك ثانية ومن الامثلة على عملية السلفنة المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية هي :