أهم أستخدامات البروبلين

1. **البولي بروبلين :**

تبلغ درجة تبلور البولي حوالي 90% ويلين عند درجة حراره 150 ^oC ويستخدم البولي بروبلين في صناعة الالياف وصناعة الرقائق التي تستخدم في صناعة الاكياس المنسوجة التي تستعمل لتعبئة الفواكهه والخضر وفي أنتاج السجاد.

يتم تصنيع البولي بروبلين بطريقة مشابهه لطريقة تصنيع البولي اثيلين عالي الكثافة ، حيث تستخدم عوامل مساعده من نوع (زايكلر- ناتا) في عملية البلمرة بأستخدام عوامل مساعدة من رابع كلوريد التيتانيوم مع ثاني كلوريد الالمنيوم في مذيب خامل مثل الهكسان الطبيعي ، ويتم التفاعل تحت ضغط قليل في درجة حراره 60 ^oC ولمدة 8 ساعات.

إن وجود مجموعة المثيل في جزيئة البروبلين ، يجعل من الممكن الحصول على ايزومرات فراغية ، حيث أن البولي بروبلين المنتج يحوي سلاسل بوليمرية من نوع الايزوتاكتيك (متبلور ذو خواص جيدة) والسيندوتاكتيك والاتاكتيكي (غير متبلور ذو خواص غير مرغوب بها) وبنسب متفاوته تعتمد على طريقة البلمرة.

2. **الأكريلونتريل :**

يعد الأكريلونتريل من المركبات الوسطية المهمة ، نظرا" لأستخدامه في إنتاج ألياف البولي أكريلونتريل المستخدمة في إنتاج المنسوجات المشابهه للصوف الطبيعي ، وفي إنتاج مطاط النتريل الذي يمتاز بمرونته العالية وبمقاومته للمذيبات والزيوت ، كذلك يستخدم في إنتاج بعض أنواع الراتنجات مثل راتنجات الأكريلونتريل – البيوتادايين – الستايرين ، وراتنج الستايرين – الأكريلونتريل ، ويستخدم أيضا" في أنتاج أكريل أمايد.

ينتج الاكريلونترايل عن طريق عملية إكسدة مزيج البروبلين والامونيا بواسطة الهواء عند درجة حراره تتراوح ما بين 400-500 ^oC وبوجود عامل مساعد يتكون من مولبيدات أو فوسفات البزموث المحمولة على السيليكا وكما يلي:-

$$CH_2=CH-CH_3 + NH_3 + 3/2O_2 \longrightarrow CH_2=CHCN + 3H_2O$$

تبلغ حصيلة الاكريلونترايل المنتج بهذه الطريقة حوالي 70% وذلك لترافق التفاعل بتفاعلات جانبية تؤدي الى ظهور بعض النواتج العرضية التالية:-

$$CH_3CH=CH_2 + 3NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 3HCN + 6H_2O$$

$$CH_3CH=CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 3CO + 3H_2O$$

$$CH_3CH=CH_2 + 9/2O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O$$

3. **الكحول الأيزوبروبيلي :**

ينتج الكحول الأيزوبروبيلي عن طريق إمرار البروبلين على حامض الكبريتيك ، فيتكون كبريتات البروبيل التي يضاف اليها الماء ، فيتكون الكحول الأيزوبروبيلي مع حامض الكبريتيك المخفف:

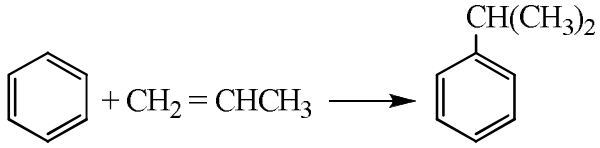
$$CH_2=CH-CH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH(OSO_3H)CH_3$$

$$CH_3CH(OSO_3H)CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_3 + H_2SO_4$$

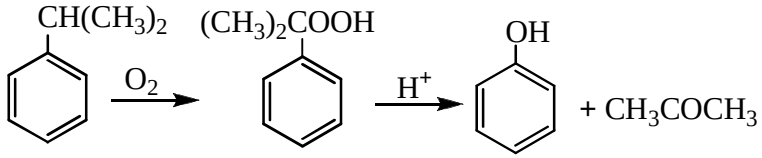
حيث يتكون أيون الكاربونيوم البروبيلي والذي تهاجمه جزيئة ماء ليعطي الكحول الأيزوبروبيلي ، يستخدم الكحول الأيزوبروبيلي في صناعة الاسيتون ، وكمذيب عضوي. ويدخل في صناعة بعض العقاقير الطبية ومواد التجميل.

4. **الكيومين:**

ينتج الكيومين من تفاعل البروبلين مع البنزين ، تجرى عملية الألكله عن طريق تفاعل البروبلين والبنزين بوجود عامل مساعد يتكون من حامض الفسفوريك الصلب ، عند درجة حراريه 250 ^{o}C وضغط 25 جو . يجب أستخدام كميات زائدة من البنزين من أجل تجنب حدوث تفاعلات جانبية مثل تفاعلات تعدد الالكيل وكما يلي :



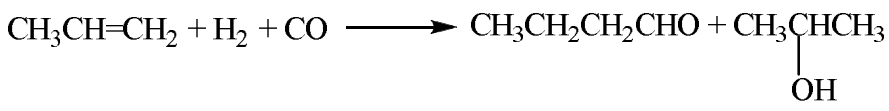
يستخدم الكيومين بصورة رئيسية في أنتاج الفينول والاسيتون **cumene process (Hock process)**، حيث يتم إنتاج الفينول عن طريق إكسدة الكيومين بوجود عامل مساعد. وتجرى عملية الاكسدة للكيومين في الطورين الغازي والسائل ، في الطور الغازي يستخدم حامض الفوسفوريك عاملا مساعدا ، وفي الطور السائل يستخدم حامض الكبريتيك عامل مساعد وكما في المعادلة الاتية :-



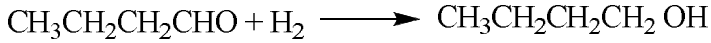
5. **الكحول البيوتيلي والأيزوبيوتيلي:**

ينتج الكحول البيوتيلي والأيزوبيوتيلي بطريقة الأوكسو. وتتضمن الطريقة مرحلتين :

المرحلة الأولى – يتم خلالها تكوين الالديهايدات ، حيث يجري تفاعل البروبلين والغاز الطبيعي وبوجود أول أوكسيد الكاربون والهيدروجين عند درجة حراره 110-180 ^{o}C وضغط بين 150-300 جو وبوجود الكوبلت كعامل مساعد:



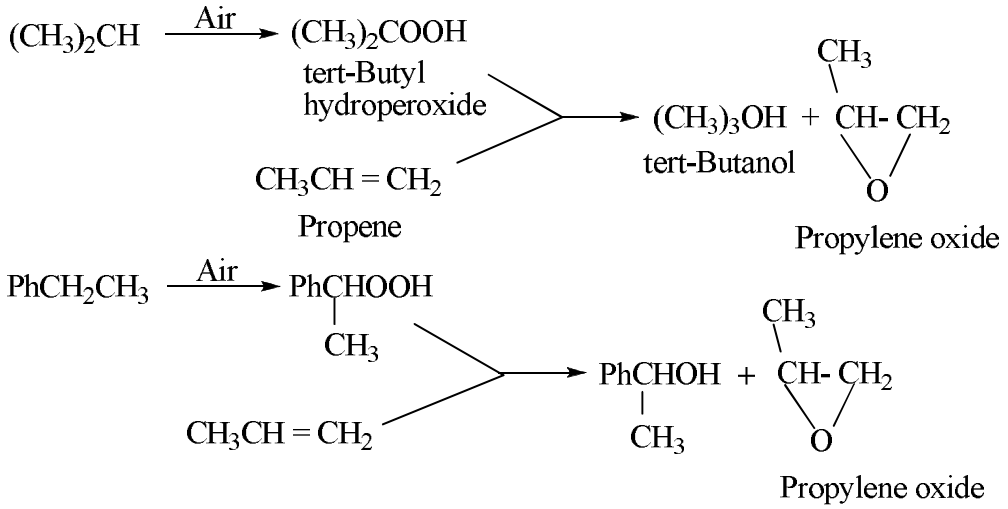
المرحلة الثانية: يتم خلالها تحويل الالديهايدات الى الكحولات عن طريق الهدرجة، وتجري تحت ضغط 100 جو وبوجود عامل مساعد يتكون من أوكسيد الكروم أو أوكسيد النحاس المحمول على السيليكا:



يستخدم الكحول البيوتيلي مذيبا وفي صناعة الملدنات وفي أنتاج بعض المركبات العضوية.

6. **أوكسيد البروبلين:**

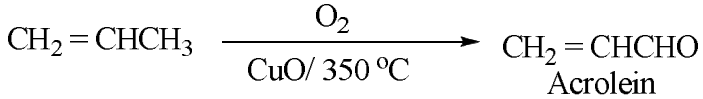
ينتج عن طريق مفاعلة البروبلين مع الهايروبيروكسيدات التي يمكن أنتاجها عن طريق اجراء اكسدة هوائية في الحالة السائلة للهيدروكاربون المطلوب والذي يمكن أن يكون إما اثيل بنزين أو ثلاثي بيوتانول ، حيث يتكون تبعا" لذلك هيدروكسيد اثيل البنزين وهيدروكسيد ثلاثي البيوتل ويمكن توضيح ذلك بالمعادلات الاتية:



يستخدم أوكسيد البروبلين في إنتاج العديد من المواد الوسطية المستخدمة في مجالات وأغراض متعددة فهو يدخل كمادة وسطية كلايكولية في تصنيع البولي يوريثان ، وسوائل أنظمة كوابح السيارات، وراتنجات البولي آستر والملدنات وأحبـــار الطباعة وغيرها.

7. **الأكرولیـــن:**

ينتج الاكرولين بأكسدة البروبلين في درجة 350 °C وبإستخدام أوكسيد النحاس كعامل مساعد. ويضاف بخار الماء لتخفيف التركيز وكما يلي :



يستخدم الأكرولين كمادة أولية لأنتاج الكليسرول وفق المسار التالي المستخدم من قبل الشركات الامريكية :

$$CH_2 = CHCHO + (CH_3)_2CHOH \xrightarrow[400\ ^oC]{Mg\ \&\ Zn} CH_2 = CHCH_2OH + (CH_3)_2CO$$

Acrolein Propan-2-ol Allyl alcohol 77 -80 % Acetone

$$CH_2 = CHCH_2OH + H_2O_2 \xrightarrow{Tungsten(VI)\ oxide} CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$$

Glycerol (85-90%)

كما يستخدم الأكرولين في تحضير حامض الاكريليك ، وفي إنتاج بعض مكونات العلف الحيواني ، ولأنتاج كحولات متعددة الهيدروكسيل.

8. **<u>الأسيتون:</u>**

يتم إنتاج الأسيتون من البروبلين ويوجد ثلاث طرق لذلك:

الطريقة الأولى: طريقة سحب الهيدروجين ، حيث يتم تحضير الأيزوبروبانول من البروبلين ثن أنتاج الاسيتون عن طريق استخدام عامل مساعد يتكون من اوكسيد الزنك 7% كع كاربونات الصوديوم 2% المحمولة على مادة البوميس Pumice وتعطي هذه الطريقه حصيلة مقدارها 90% من الأسيتون:

$$(CH_3)_2CHOH \xrightarrow[400\text{ -}500\ ^oC]{ZnO} (CH_3)_2CO + H_2$$

الطريقة الثانية: طريقة الأكسدة للأيزوبروبانول ، حيث يستخدم عادة عوامل مساعدة من الفضة أو النحاس لتحفيز التفاعل الذي يتم إجراءه في حدود حرارية 400-600 ^oC - ويختلف هذا التفاعل عن تفاعل سحب الهيدروجين لكونه أقل أنتقائية تجاه الأسيتون.

$$(CH_3)_2CHOH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[400\text{ -}600\ ^oC]{Ag} (CH_3)_2CO + H_2$$

الطريقة الثالثة: هي طريقة تحضير الفينول والاسيتون من أكسدة الكيومين (تم ذكرها سابقا").

9. **<u>الأيزوبرين:</u>**

يعتبر الأيزوبرين (2-مثيل -1،3- بيوتادايين) الوحدة البنائية للمطاط الطبيعي، حيث يمتاز الأيزوبرين بفاعليته الكيميائية الشديدة نظرا" لاحتوائه على آصرتين مزدوجتين متبادلتين ، بالأضافة إلى إمكانية الحصول عليه بدرجات عالية النقاوة مع إمكانية السيطرة على درجة انتقائية ترتيبه الفراغي وهذا أدى إلى احتلاله مكانة هامة في تكنولوجيا البوليمرات . تتوفر عدة مصادر وطرق لإنتاج الأيزوبرين . أهمها صناعيا" الطريقة المعتمدة على البروبلين ، حيث يتفاعل البروبلين مع ألكيل الألمنيوم بوجود ضغط عالي ودرجة حرارة 200 ^oC ليعطي (2-مثيل -1-بنتين) وكما يلي:

$$2CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[150-200\ ^oC,\ \text{High pressure}]{(CH_3CH_2CH_2)_3Al} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\,CH_2CH_2CH_3$$

2-methyl-1-pentene

ويحدث ترتيب للمركب (2-مثيل-1-بنتين) ليعطي (2-مثيل -2- بنتين) في درجة حرارة 150- 300 ^oC بأستخدام حامض الفسفوريك المحمول على حامل ملائم وكما يلي:

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C=CHCH_2CH_3$$

2- methyl-1-pentene 2-methyl-2-pentene

ويتم تكسير (2- مثيل-2-بنتين)حراريا" في درجة 650-750 ^oC وبوجود كميات من بروميد الهيدروجين وبخار الماء للحصول على الأيزوبرين بحصيلة تصل الى 65% وكما يلي:

$$(CH_3)_2C=CHCH_2CH_3 \longrightarrow CH_2=C(CH_3)CH=CH_2+CH_4$$

isoprene

تمتاز هذه الطريقة بكلفة تشغيلها الواطئة وبرخص وتوفر المواد الأولية المستخدمة فيها لذلك تعتبر مفضلة صناعيا".

البيوتادايين

يعتبر من المركبات الشديدة الفعالية لاحتوائه على آصرتين مزدوجتين متبادلتين ، لذلك يستخدم بصورة واسعة في أنتاج المطاط الصناعي (الستايرين – بيوتادايين) وكذلك أنواع أخرى من المطاط ، وتعتمد طرق إنتاج البيوتادايين على مصدريين أساسيين ، الاول هو التكسير البخاري للنفثـا والثاني من عمليات أزالة الهيدروجين للبيوتين والبيوتان.

1. **<u>أنتاج البيوتادايين من التكسير البخاري للنفثـــــــا:</u>**

عند أنتاج مواد كالاثيلين والبروبلين بالتكسير البخاري للنفثا يرافقها العديد من المنتجات الثانوية التي تزداد نسبتها بأزدياد الوزن الجزيئي لمادة التغذية . عموما يتم فصل نواتج التكسير البخاري للنفثا بالتقطير كالاثيلين والبروبلين والبيوتادايين.

2. **<u>أنتاج البيوتادايين من عمليات إزالة الهيدروجين للبيوتان والبيوتين:</u>**

تعتمد هذه الطرق على تفاعلات إزالة الهيدروجين المحفزة التالية:

$$2CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_2=CHCH_2CH_3 + CH_3CH=CHCH_3 + 2H_2$$

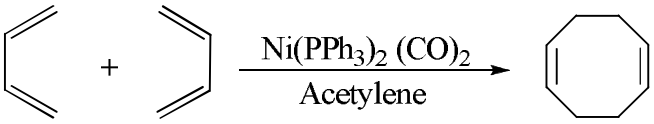
$$CH_2=CH\,CH=CH_2 + H_2 \qquad CH_2=CH\,CH=CH_2 + H_2$$

تمتاز هذه التفاعلات بطبيعتها الماصة للحراره، لذلك تجري في درجة 600-650 °C وتحفز هذه التفاعلات بعامل مساعد من أوكسيد الكروم المحمول على الألومينا ، ويتأثر هذا التفاعل سلبيا بزيادة الضغط المسلط ، ونظرا" للزيادة الحاصلة في حجم النواتج ، لهذا السبب يتم أجراء هذا التفاعل تحت ضغط منخفض لإزاحة التوازن تجاه التفاعل الامامي ، كذلك تؤدي عملية خفض الضغط المسلط الى التقليل من تفاعلات التكسير والتفحيم الجانبية.

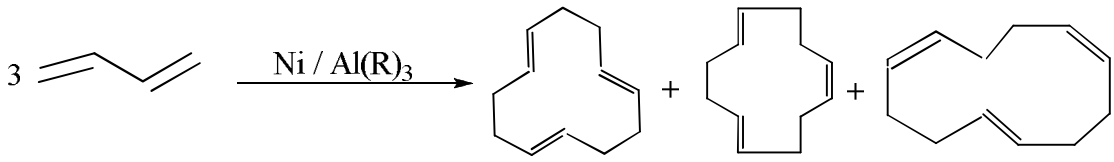
الأستخدامات الصناعية للبيوتاداين

يستخدم في أنتاج أنواع عديدة من المطاط الصناعي أهمها:

1. **مطاط (الستايرين- بيوتاداين) المنتج عن طريق بلمرة نسب مختلفة من البيوتاداين والستايرين ويمثل هذا المطاط الانتاج الرئيسي للمطاط الصناعي في العالم.**
2. **مطاط البولي بيوتاداين الذي ينتج من بلمرة البيوتاداين عن طريق بلمرة زيكلر- ناتا.**
3. **مطاط النترايل الذي ينتج من خلال بلمرة البيوتاداين مع الاكريلونترايل ، ويمتاز بمقاومته للمذيبات وتصنع منه كعوب ونعال الأحذية وخراطيم مضخات البنزين.**
4. **مطاط (الاكريلونترايل –بيوتاداين –ستايرين) وينتج من بلمرة نسب مختلفة من البيوتاداين والستايرين والاكريلونترايل ويعد من البلاستيكات المهمة نظرا" لصلابته ومقاومته للاحماض والمذيبات وأمكانية استخدامه في صنع الانابيب المستخدمة في نقل مخلفات المصانع الكيميائية ، أضافة الى استخدامه في صناعة بعض الاجزاء الداخلية للسيارات.**
5. **يستخدم البيوتاداين أيضا" في أنتاج العديد من المركبات الغير أعتيادية وكما يلي:**



1,5-Cyclooctadiene



Triisomers

الأستيلين

يعتبر الاستيلين أحد المواد البتروكيميائية المهمة التي تستخدم في أنتاج العديد من المواد الكيميائية ، ويمكن تحضير الاستيلين صناعيا" بعدة طرق :

1. **طريقة الكاربيـد:**

يحضر كاربيد الكالسيوم من تفاعل فحم الكوك مع لأوكسيد الكالسيوم ، عند درجة حرارة تتراوح ما بين 2000-2100 ^{o}C وكما يلي :

$$CaC_2 + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

هنالك طريقتان لأنتاج الاستيلين من كاربيد الكالسيوم هما (الطريقه الرطبه والطريقه الجافة) . في الطريقة الرطبه تضاف الى كاربيد الكالسيوم كميات كبيرة من الماء ، فيتكون الاستيلين وهيدروكسيد الكالسيوم ، حيث يفصل الاستيلين وكما يلي:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow CH{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

أما في الطريقة الجافة فتضاف كميات محدودة من الماء الى كاربيد الكالسيوم ويجب السيطره على درجة الحراره، فعند درجات الحرارة العالية يتبلمر الاستيلين أو قد يحدث أنفجار.

عموما" تعتبر طريقة الكاربيد غير أقتصادية وذلك للاسباب الاتية:-

أ. الحاجة الى استخدام كميات كبيره من الطاقة الكهربائية من أجل توليد الحراره الكامنه لتحضير الكاربيد.

ب. الطريقة تتكون من مرحلتين هما أنتاج الكاربيد ، ومن ثم تحضير الاستيلين منه، وكلما زادت مراحل الانتاج ارتفعت الكلفة.

ج. الخسارة في قيمة المواد الأولية ، حيث يتحول ثلث الفحم المستخدم الى أول أوكسيد الكاربون ويتحول أوكسيد الكالسيوم الى هيدروكسيد الكالسيوم.

د. وجود طرق أخرى تكون كلفة أنتاج الاستيلين فيها أقل.

2. **طريقة التحلل الحراري للهيدروكاربونات البارافينية:**

ينتج الاستيلين من عملية التحلل الحراري للهيدروكاربونات البارافينية مثل الميثان وللايثان والبروبان والبيوتان ، تجري العملية داخل فرن تبلغ درجة حرارته 1000 ^{o}C ، يتم بعدها فصل الاستيلين عن بقية النواتج:-

$$2CH_4 \longrightarrow CH{\equiv}CH + 3H_2$$

$$CH_3\text{-}CH_3 \longrightarrow CH{\equiv}CH + 2H_2$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH{\equiv}CH + CH_2{=}CH_2 + H_2$$

3. **طريقة الأكسدة الجزئية للغاز الطبيعي:**

يحصل على الاستيلين من أكسدة الميثان بالأوكسجين ، حيث يتم تسخين الميثان والاوكسجين على أنفراد حتى درجة الحراره $510\ ^oC$ يتحلل الميثان بفعل الحرارة العالية مكونا" الاستيلين . تكون حصيلة الاستيلين بهذه الطريقه ضئيلة بسبب تكون كميات كبيرة من أول أوكسيد الكاربون ، تعتمد حصيلة الاستيلين في عملية الأكسدة الجزئية على المادة الخام المستخدمة في التفاعل.

$$CH_4+2O_2 \longrightarrow CO_2+2H_2O$$

$$2CH_4 \longrightarrow CH{\equiv}CH+3H_2$$

4. **طريقة القوس الكهربائي:**

هي طريقة أنتاج الاستيلين عن طريق التحلل الحراري للمركبات الهيدروكاربونية بأستخدام القوس الكهربائي . تكون حصيلة الاستيلين بهذه الطريقة حوالي 45% . وتستهلك هذه الطريقة كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية.

أستخدامات الأستيلين

للأستيلين أستخدامات واسعه وخصوصا" في تحضير مشتقات كبيره . حيث يستخدم في تحضير كلوريد الفينيـل وخلات الفنيل والأستالديهايد والاكريلونترايل وغيرها، ولكن بسبب أرتفاع كلفة أنتاج الأستيلين فلقد استعيض عنه بالاثيلين ، لانتاج معظم مشتقاته ، حيث يعتبر الاستيلين مادة أولية غالية الثمن.