الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي

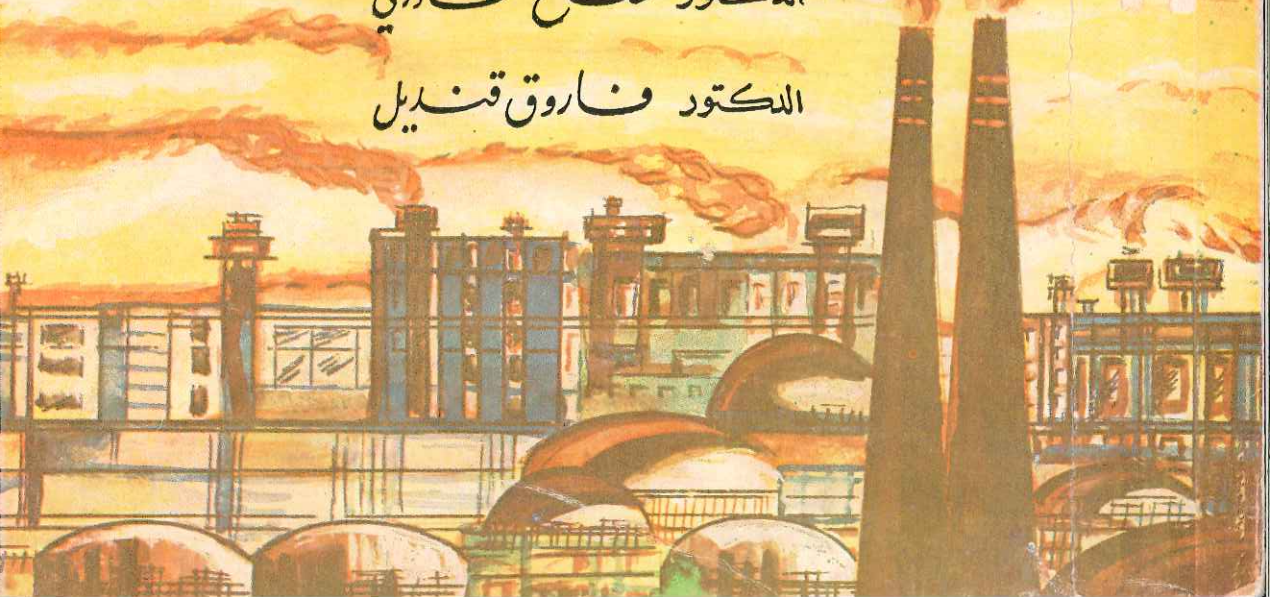
المدخل الى

الكيمياء العضوية الصناعية

بيتر ولاريزمان

ترجمة

الدكتور صلاح يحياوي
الدكتور صالح القادري
الدكتور فاروق قنديل



الجمهورية العربية السورية
وزارة التعليم العالي

المدخل إلى
الكيمياء العضوية الصناعية

تأليف : بيتر وايزمان
(جامعة مانشستر)

ترجمة

الدكتور صلاح يحياوي
الدكتور صالح القادري
الدكتور فاروق قنديل

١٤٠٣ هـ - ١٩٨٣ م

تقديم

يعد كتاب **المدخل الى الكيمياء العضوية الصناعية** مرجعا هاما في حقل الصناعة الكيماوية العضوية يمد القارىء بمعلومات واسعة عن تطبيق الكيمياء العضوية في مجال الصناعة ٠

والسمة الهامة لهذا الكتاب الدقة العلمية في شرح الاسس النظرية للصناعات الكيماوية العضوية ، وتوضيح اقتصاديات هذه الصناعات وما أصابته من تطور خلال السنوات الاخيرة ٠

لقد وضع الكتاب ليكون مرجعا للمهتمين بالكيمياء العضوية الصناعية في الجامعات والمصانع ٠ فهو يشتمل على اثني عشر فصلا تعالج مختلف نواحي الكيمياء العضوية الصناعية ، من المواد الخام الاساسية الى أهم العمليات الكيماوية مثل الاكسدة والهلجنة والابدال العطري وما يتعلق بها من تفاعلات ، والتحليل المائي والهدرجة ونزع الهيدروجن والتماثر وتطبيقات المتماثرات وغير ذلك من المواضيع الهامة ٠

ونأمل أن يكون انتاجنا هذا لبنة في صرح علمي عربي مكين نريده أن يكون شامخا ٠

حلب ـ دمشق ١٦ تشرين الثاني ١٩٨٣

الدكتور فاروق قنديل　　الدكتور صالح القادري　　الدكتور صلاح يحياوي

مقدمة الطبعة الثانية

إن في متناول طالب الكيمياء العضوية الحديث صفاً ضخماً من النصوص العامة التي يتصف الكثير منها بجودة ممتازة . ومع أن بإمكان الطالب قراءة جميع هذه النصوص إلا أن فجوة واسعة في معلوماته عن الموضوع ستبقى ماثلة أمامه . فقد لايُلم إلا بفهم هزيل جداً عن الكيفية التي تطبق فيها الكيمياء العضوية في المجتمع . لكن هذا الكتاب سيساعده على تخطي هذه الفجوة .

لقد قمت عند تحضير هذه الطبعة بمراجعات شاملة للكتاب واضعاً نصب عيني هدفين اثنين : أولاً تحديث المناقشة ، وثانياً إدخال بعض التحسينات على تنظيم المادة وعرضها .

كانت الصناعة الكيماوية العضوية دائماً عرضةً للتبدل التكنولوجي وبسرعة كبيرة : وهذا في الحقيقة هو أحد العوامل التي تجعل دراسة الكيمياء العضوية الصناعية دراسة مشوقة . ونتيجة لذلك ليس مدهشاً أن نجد أن عدداً من التكاملات التقنية الهامة قد حدثت منذ كتابة الطبعة الأولى . وقد دمجت هذه التكاملات في الكتاب . وإني أرى حسب مدى اطلاعي وفهمي أن المعالجة كانت حديثةً لحظة دفعه إلى المطبعة . لقد تبدلت اقتصاديات الصناعة تبدلاً واسعاً منذ العام 1971 ، وكان ذلك في الدرجة الأولى نتيجة للازديادات الضخمة في أسعار النفط التي حدثت منذ تشرين الأول 1973 ، وللتضخم الشامل . ونتيجة لذلك فإن الأسعار والتكاليف التي كانت سائدة في الطبعة الأولى تبدو الآن منخفضة انخفاضاً يدعو إلى الدهشة ، ومع ذلك لم يكن لهذا التبدل في مجمل الاقتصاديات تأثير في المناقشة أكثر مما يفترض ، ذلك أن المرء يهتم — عند النظر في الاجراءات

الكيماوية – بالكيفية التي تتعلق بها هذه الإجراءات من الناحية الاقتصادية بالإجراءات الأخرى ؛ لقد كان التبدل في الاقتصاديات النسبية للاجراءات أقل من التبدل في اقتصادياتها المطلقة . ولما كانت التكاليف والأسعار عرضةً للتبدل السريع فإنني لم أعرها اهتماماً في هذه الطبعة . ولم تعدل في المناقشة الكيماوية إلا قليلاً باستثناء الإجراءات الجديدة التي أدخلت .

يتبع تنظيم الكتاب الخطوط الإجمالية نفسها المتبعة في الطبعة الأولى . فقد بني في الدرجة الأولى على قاعدة كيماوية أكثر مما بني على البنية التكنولوجية للصناعة الكيماوية العضوية ، ومع ذلك فقد أجريت بعض التبديلات الهامة في العرض . فقد قسمتُ كلاً من الفصول الأول والثاني والسادس والسابع إلى فصلين ، وأدخلتُ في الكتاب الترقيم المقطعي في الفصول لتسهيل الترتيبات المتزايدة كثيراً في الإسنادات المتقاطعة . وقد وسعت مناقشات التكنولوجيا الإجرائية الكيماوية ، واقتصاديات العمليات الكيماوية ، وتكرير النفط ، والبنية الكلية للصناعة البتروكيماوية توسيعاً مرموقاً .

وقد عرضتُ حيثما أمكن معطيات الانتاج والطاقة الانتاجية القصوى (في المملكة المتحدة أو الولايات المتحدة) لتتناولها المناقشة . وقد وضعتها لتساعد القارىء على تنمية إحساسه بالبنية الإجمالية للصناعة الكيماوية العضوية ، من حيث الأهمية النسبية لمنتجاتها وإجراءاتها . وقد وضعت أيضاً أشكالاً « للسلم النموذجي للعملية » حيثما أمكن . وهذا يشير إلى المدى النموذجي لقدود المصنع في أغلب البلدان المتقدمة (كفرنسا واليابان والمملكة المتحدة والولايات المتحدة وألمانيا الغربية) وقد استخدمت الأطنان (الطن = 1000 كغ) في جميع الكتاب .

لقد مدّني تحضير هذه الطبعة الثانية بكثير من المتعة والحوافز ، وأرجو أن يجد فيه القارىء بعض ماأحسست به .

مانشستر آب 1978 بيتر وايزمان

الفصل الأول

الكيمياء في الوسط المحيط الصناعي

Chemistry in the Industrial Environment

1 ـ 1 المدخـــل Introduction

لقد عُني الإنسان بالكيمياء خلال تاريخه الطويل، مُنْفَعلاً في بادىء الأمر ، نظراً لتوقف وجوده الحقيقي على الاجراءات الكيماوية والكيماوية الحيوية ، ثم فاعلاً إلى مدى متزايد عندما نَشد التحكم بوسطه المحيط لتأمين راحته .

يمكن أن نفترض أن التفاعل الكيماوي الأول الذي أحدثه الإنسان عامداً هو الاحتراق ، ومما لاشك فيه أن النار كانت قد استخدمت منذ حوالي 300 000 عام قبل الميلاد على الأقل . وينبغي أن يكون قد تلا ذلك مباشرة إلى حد ما استخدام النار للطبخ ، هذا الطبخ الذي يمكن النظر إليه في المرتبة الأولى على أنه التغير الكيماوي للغذاء . ويبدو أن إنتاج المشروبات الغولية بالتخمر قد عرف منذ الكثير من آلاف السنين .

لقد كان خَبْزُ الطين لتشكيل الآنية الفخارية والقرميد ، وصهر الخامات لإنتاج المعادن ، وصنعُ الزجاج ، ودبغُ الجلود ، وبعض طرق

تطبيق المواد الصباغية الطبيعية ، هي التطبيقات الأكثر أناقة وتعقيداً للتحولات الكيماوية التي طورتها الحضارات الممعنة في القدم . فعلى سبيل المثال استخلص قدماء المصريين من التوضعات الطبيعية المختلفة الملح ، والنطرون (وهو خليط مشوب من كربونات وثاني كربونات الصوديوم) والشب ، والكبريت ، والأكاسيد المعدنية المختلفة .

لقد أخذت التكنولوجيا بالنمو والتطور منذ الأزمنة الغابرة وحتى القرن الثامن عشر ، ولكن تطورها كان بطيئاً جداً . وقد أدخلت التحسينات على التقنيات المذكورة أعلاه ، وانتشرت ، وتطور عدد جديد منها . وازداد صف ما أمكن إنتاجه من معادن . وقد تكون صناعة الصابون التي يحتمل أن تكون أول ماأنجز في القرن الأول بعد الميلاد الصناعة التي توطدت أركانها في أوربة العصور الوسطى . وقد صُنع البارود في القرن الثالث عشر ، واكتُشِفَ حمض الآزوت خلال النصف الثاني من القرن الثالث عشر ، وصُنع على سلم مادي في حوالى القرن السادس عشر . ويحتمل أن يكون حمض الكبريت قد اكتشف في منتصف القرن السادس عشر ، وقد صنع على سُلّم في منتهى الكبر بطريقة غرف الرصاص .

وبتأثير الثورة الصناعية ، وتطور النظرية الكيماوية تسارعت الخُطى ، ومنذ حوالى العام 1780 وما تلاه ازدادت تطبيقات الكيمياء اللاعضوية في الصناعة تزايداً سريعاً بتعاظم صناعة القلوي وحمض الكبريت والكلور .

يعد نمو صناعة المواد الصباغية الاصطناعية في أواخر العام 1850 عموماً بدء انتشار التطبيق التجاري للكيمياء العضوية . وغدا تحضير المواد الصباغية الاصطناعية والمركبات الوسطية المتطلبة لصنعها صناعةً عظيمة خلال الفترة التالية التي تراوحت بين 30 و 40 سنة ، وغدا عدد من المنتجات الكيماوية العضوية الأخرى هاماً تجارياً . وتدعمت أسس

الصناعة الكيماوية العضوية حوالى العام 1900 .

وسرعان ماتطور التطبيق الصناعي للكيمياء ، خلال القرن العشرين ، وأصبح للكيمياء تأثير عَمَّ حياتنا . هذا وتتمتع الصناعة الكيماوية بأهمية عظمى في جميع الأقطار العالية النمو ؛ ففي المملكة المتحدة مثلاً يعادل نتاج الصناعة الكيماوية حوالى 9 ٪ من النتاج الصناعي الكلي . إن منتجات الصناعة الكيماوية تسهم مساهمة عظمى في المعايير الحاضرة للعيش ، ولولا هذه المنتجات لغدت الحياة كما نعرفها اليوم مستحيلة . إن بعض أكثر الأمثلة وضوحاً على المواد التي تجعل حياتنا أكثر قبولاً وراحة هي اللدائن ، والألياف الاصطناعية ، والصيدلانيات ، والأصبغة ، إلا أن منتجات الصناعة تشمل صفاً أعرض من ذلك . وفي الحقيقة يصعب التفكير بكثير من السلع في المجتمع الحديث لم تقمْ الصناعة الكيماوية بدور في صنع منتجاتها .

تكنولوجيا الاجرائية الكيماوية

CHEMICAL PROCESSING TECHNOLOGY

مع أن أغلب العمليات في الصناعة الكيماوية مشابهة من حيث المبدأ للعمليات التي تنجز في الاصطناع المخبري إلا أن المشاكل التي تعتورها هي من رتبة مختلفة كلياً من حيث المقادير . فمثلاً على حين أن التسخين والتبريد أمران بسيطان في المختبر ، إلا أنهما يُبديان مشكلات عظمى تماماً على سلم كبير . ولما كان تصميمُ تجهيز مصنعٍ كيماوي على سلم كبير هو من اختصاص المهندس الكيماوي فلا يمكن مناقشة ذلك هنا بالتفصيل ومع ذلك فإن علينا أن نتناول بإيجاز بعض جوانب تكنولوجيا الإجرائية الكيماوية لتكون لدينا خلفية لبعض المناقشات التي سترد فيما بعد في الكتاب (وبإمكان طلاب الهندسة الكيماوية — إن رغبوا — الانتقال إلى

المقطع 1 ـ 7) .

1 ـ 2 الإجرائية الدُّفعية والإجرائية المستمرة

Batch and Continuous processing

هناك طريقان عريضتان لانجاز الإجرائيات الكيماوية هما الإجرائية الدُّفعية والإجرائية المستمرة . ففي الإجراء الدُّفعي الذي هو النمط الأشيع مصادفة عند إنجاز التحضيرات المخبرية ، توضع المتفاعلات في المفاعل وتترك لتتفاعل مدةً معينة ، ثم تفرغ بعد إخضاعها ـ إذا دعا الأمر ـ إلى إجراء فصل ما . إن عملية التجهيز عملية متقطعة ، وتتغير فعالية الجزء الخاص من التجهيز بتقدم الزمن ، أما في الإجرائية المستمرة أو الدَّفقية فيكون التلقيم بالمواد الخام تلقيماً مستمراً ، وتزاح منتجات التفاعل باستمرار من المفاعل ، وتخضع عادة إلى عمليات فصل مستمر في أجزاء أخرى من التجهيز .

تتفوق الإجرائية المستمرة بعدد من المزايا على الإجرائية الدُّفعيّة في عمليات التصنيع . فمن السهل نسبياً تدبر درجة عالية من التحكم الآلي في الإجراء المستمر ، على حين أن التحكم الآلي في العمليات المتقطعة للإجراء الدفعي هي أكثر صعوبة وكلفة إلى حد بعيد . ونتيجة لذلك تميل الإجراءات الدُّفعية إلى تطلب المزيد من الجهد لتشغيلها إذا ماقورنت بالإجراءات المستمرة . ويكون انخفاظ الطاقة في الإجراء المستمر أسهل بكثير منه في الإجراء الدفعي . فمثلاً يمكن تبريد تيارات دُفوق الإجراء الساخنة بنقل الحرارة إلى المواد الخام ، أو إلى الماء من أجل توليد البخار ، الخ . على حين أن ردف العمليات المتقطعة في الإجراء الدُّفْعي بنظام لحفظ الطاقة أمرٌ غير عملي بصورة عامة . وسرعان ماتمر أزمنة التفاعل القصيرة في الإجراء المستمر ، على عكس ماهي الحال في الإجراء الدُّفعي ،

وهكذا يعد الإجراء المستمر جوهرياً عندما يتطلب الأمر أمثال أزمنة التفاعل هذه ، وبخاصة في تفاعلات الطور الغازي .

ومع ذلك لايكون الوضع — كما يفترض أحياناً — وحيد الجانب كلياً ، بل إن كثيراً من التصنيع الكيماوي يتم بالإجرائية الدُفعية . وهناك بعض التفاعلات لاتكون معها الإجرائية المستمرة ممكنة لسبب أو لآخر . ففي بعض الحالات على سبيل المثال تكون الطبيعة الفيزيائية للمتفاعلات أو للشروط التفاعلية بحيث تغدو الإجرائية المستمرة صعبة التدبير . ويعد التماثر المعلق (انظر المقطع 10 ـ 7) مثالاً لإجراء كهذا .

غالباً مايكون تطوير إجراء مستمر أكثر صعوبة من تطوير إجراء دُفعي ، لذلك ينبغي موازنة الفوائد التي يحتمل جنيها من تطوير إجراء مستمر في أي حالة خاصة كالتوفير في الجهد وفي تكاليف الطاقة مثلاً بالبحث الإضافي وبتكاليف التطوير التي ستترتب بغية الحصول عليها . علماً أن الوفر يتناسب مع السُلّم الذي يتم عليه تشغيل الإجراء ؛ أما تكاليف البحث والتطوير فليست كذلك ، وبالتالي لايَستأهِل التصنيع على سلم صغير غالباً تطوير إجراء مستمر .

إن تشغيل المصانع الدفعية أسهل عموماً من حيث الانطلاق والتوقيف من تشغيل المصانع المستمرة ، وهي أكثر مرونة من حيث مستوى النتاج ، كما يمكن أن تكون مرنة من حيث صنع المنتج ، على حين أن المصانع المستمرة لاتصنع عادة إلا منتجاً وحيداً .

يستخدم الإجراء المستمر في شروط عامة وفوق مبسطة نوعاً ما في التصنيع على سلم كبير ، حيث يتيسر القيام به من الناحية التقنية في تفاعلات الطور الغازي على أي سلم كان ، ويستخدم الإجراء الدفعي للتصنيع على سلم صغير ، باستثناء تفاعلات الطور الغازي ، وللتصنيع

على سلم كبير بإجراءات لاسبيل إلى القيام بها بصورة مستمرة من الناحية التقنية .

1 ـ 3 المفاعلات الدّفعية Batch Reactors

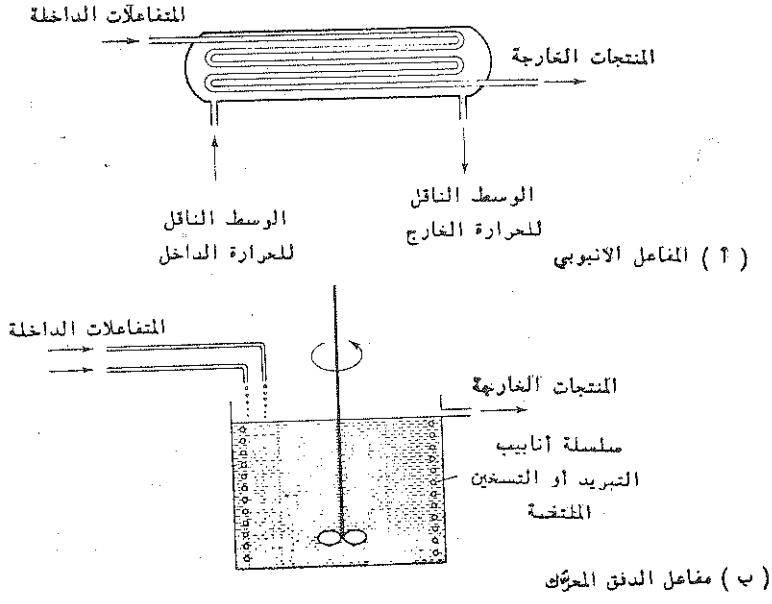
تماثل المفاعلات المستخدمة في الإجراء الدّفعي بصورة جوهرية التجهيز المخبري بالقياس مع الفوارق التي يفرضها كبر السلم والفروق في مواد البناء . وهكذا يمكن إنجاز التفاعلات في صهاريج ، أو أدنان (المكافئة للكؤوس المخبرية) ، في مفاعلات مغلقة ذات تقطير مرتد (المكافئة للدوارق) أو تحت ضغط في صادات موصدة . وغالباً مايتم التسخين أو التبريد بجريان وسط ناقل للحرارة يدور في سلسلة من الأنابيب تلتف حول الوعاء أو في حُلّة تحيط بالوعاء .

1 ـ 4 المفاعلات المستمرة ـ الطور السائل

Continous Reactors – Liquid Phase

ما إن نصل إلى مفاعلات الإجراء المستمر حتى نجد أنفسنا على أرضية نحن أقل تآلفاً معها . تقع المفاعلات المستمرة لتفاعلات الطور السائل في نمطين رئيسيين : **المفاعلات الأنبوبية ومفاعلات الدفق المحرّك** . تتألف المفاعلات الأنبوبية ـ كما يوحي بذلك اسمها ـ جوهرياً من أنبوب تمر عبره المتفاعلات . يحاط الأنبوب عادة بحُلّة يجري عبرها وسط ناقل للحرارة : وللتكيف مع البناء غالباً مايكون الأنبوب ملتفاً أو منطوياً على نفسه بحيث يتسع إلى أنبوب طويل في حُلة ذات أبعاد معقولة (انظر الشكل 1 ـ 1 آ) . ويكون هناك شيء من الخلط الخلفي أو الأمامي على طول الأنبوب ، بحيث تستغرق جميع عناصر التلقيم بصورة تقريبية الوقت نفسه في المفاعل.ويتغير تركيب مزيج التفاعل على طول الأنبوب . وتتماثل

المميزات الحركية للمفاعل الأنبوبي تماماً مع مميزات المفاعل الدُّفعي* .



الشكل 1 - 1 المفاعلات المستمرة للتفاعلات في الطور السائل

يتألف مفاعل الدفق المحرَّك بصورة جوهرية من مفاعل مُحرَّك وترتيبات من أجل التلقيم المستمر بالمتفاعلات ، والإزاحة المستمرة للمنتجات (انظر الشكل 1 ـ 1 ب) . يمكن أن يتم نقل الحرارة في المفاعل بسلسلة أنابيب ملتفة ، أو بحلَّة ، أو بمبادل حراري خارجي . تختلفُ المميزات الحركية لهذا النمط من المفاعل عن مميزات مفاعلات الدفق الأنبوبي ، وعن مميزات المفاعلات الدفعية . إن تركيب المزيج التفاعلي تركيب ثابت في جميع أنحاء المفاعل . وهناك انتشار واسع للمدد التي تستغرقها

* للحساب المتناهي في الوضوح للمميزات الحركية لأنماط مختلفة من المفاعلات أنظر كتاب Levenspiel في كشف القراءة اللاحق .

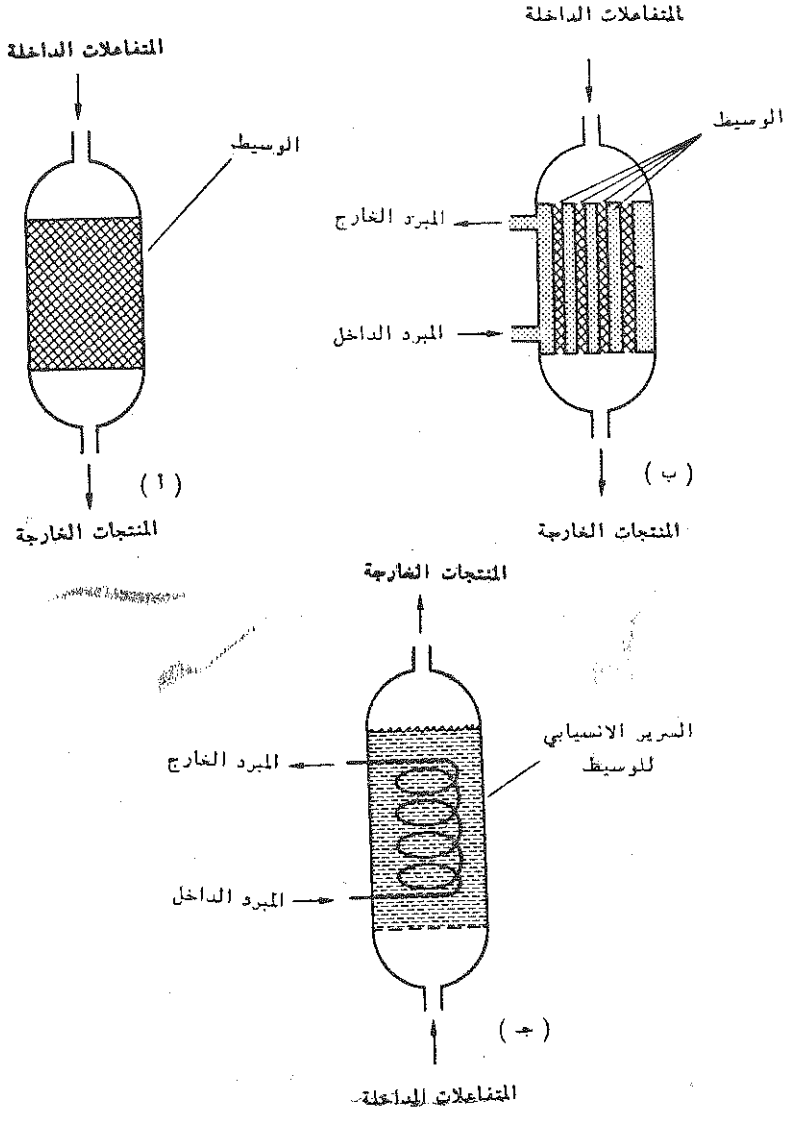
عناصر التلقيم في المفاعل . يستخدم غالباً عدد من مفاعلات الدفق المحرّك على التسلسل ، فيكون منتج أحدها لقيم المفاعل التالي في السلسلة . ففي ترتيب كهذا يزداد تقارب المميزات الحركية من مميزات المفاعل الأنبوبي كلما ازداد عدد مفاعلات الدفق المحرّك .

1 ـ 5 المفاعلات المستمرة ـ الطور الغازي

Continuous Reactors – Gas Phase

غالباً ماتنجز تفاعلات الطور الغازي اللاوساطية في مفاعلات أنبوبية شبيهة جداً بتلك المستخدمة في تفاعلات الطور السائل . إن صنع الإتيلين بالتكسير (المقطع 4 ـ 1) هو المثال الأكثر أهمية على هذا النمط من التفاعل . ومع ذلك فإن الكثير من تفاعلات الطور الغازي تنجز بتماس وسيط صلب ؛ وفي هذه الحالة تكون مشاكل نقل الحرارة ومناولة الوسيط أعظم العوامل في تصميم هذه المفاعلات .

يُطلق على أبسط أنماط المفاعلات الوساطية ، وهو المفاعل الذي لاتُتخذ فيه ترتيبات مسبقة لإضافة الحرارة أو نزعها ، اسم **المفاعل الكظيم** . يتألف هذا المفاعل جوهرياً من وعاء يُحمل فيه الوسيط عادة كسرير فريد مع ترتيب مسبق لتلقيم المتفاعلات في جانب واحد من السرير ، ولإزاحة المنتجات من الجانب الآخر (انظر الشكل 1 ـ 2 آ) . إن هذا النمط من المفاعل نمط رخيص البناء نسبياً ، وتكون فيه إضافة الوسيط ونزعه أمرين بسيطين . ومن الجلي الواضح أن درجة الحرارة تتغير خلال السرير ، فهي تزداد من المدخل إلى المخرج عندما يكون التفاعل تفاعلاً ناشراً للحرارة ، وتنقص من المدخل إلى المخرج عندما يكون التفاعل ماصاً للحرارة . وتحد هذه المميزة من استخدامات هذا المفاعل ذلك أن تنفيذ هذا العدد من الإجراءات في العملية المُرْضية يتطلب نطاقاً من درجات



الشكل 1 – 2 المفاعلات الوساطية :

أ – المفاعل الكظيم . ب – المفاعل الأنبوبي (مع التبريد) .
جـ – مفاعل السرير الانسيابي (مع التبريد) .

الحرارة أضيق مما قد ينتج في مفاعل كظيم . إن استخدام عدد من المفاعلات الكظيمة على التسلسل مع مراحل تسخين أو تبريد متوسطة يزيد من مرونة النظام ، لكنه ينقص كذلك من البساطة التي هي الجاذب الرئيس نحو هذا النمط من المفاعل .

وفي حال عدم ملاءمة المفاعل الكظيم يُستخدم **المفاعل المتسحرر (المتساوي الحرارة)** حيث تتخذ الترتيبات لإضافة الحرارة أو نزعها بحيث يتم التحكم بدرجة الحرارة . إن أشيع نمط من المفاعل المتسحرر هو ذلك الذي يحمل فيه الوسيط في عدد من الأنابيب تحاط بوسط تسخين أو تبريد . تبين الترسيمة في الشكل 1 ـ 2 ب **مفاعلاً أنبوبياً** يستخدم في التفاعل الناشر للحرارة . أما عند إنجاز تفاعل ماص للحرارة فإن بالإمكان استخدام وسط ناقل للحرارة ، ويكون هذا الوسط سائلاً أو بخاراً وفقاً لدرجة الحرارة المطلوبة ، أو يمكن تسخين الأنابيب مباشرة بحرق زيت أو غاز .

يتغير قطر الأنابيب ، ويكون ذلك وفقاً للسرعة المطلوبة في نقل الحرارة وللتدرج المسموح به في درجة الحرارة من مركز سرير الوسيط إلى خارجه . ففي ضروب الأكسدة العالية النشر للحرارة ، والحساسة لدرجة الحرارة يستخدم في المفاعل بصورة نمطية عدد كبير من الأنابيب يقارب قطرها 2,5 سم ، وتبلغ عادةً الآلاف عدداً . وقد استخدمت في الإصلاح البخاري (انظر المقطع 4 ـ II) أنابيب يساوي قطرها 2 سم أو يزيد . إن المفاعل الأنبوبي أعلى كلفة بناء بصورة جوهرية من المفاعل الكظيم ذي القياس المماثل . هذا ويستغرق تبديل الوسيط في المفاعل الأنبوبي وقتاً أطول مما يستغرقه المفاعل الكظيم .

وهناك مفاعل من نمط آخر يتم فيه نقل الحرارة هو **مفاعل السرير**

الانسيابي . وهو يعتمد على حقيقة ان الغاز اذا ماصعد عبر سرير من الدقائق الناعمة فإن السرير يغدو انسيابياً فوق سرعة تدفق غازي محددة ، ويسلك من وجوه متعددة سلوك السائل . ففي مفاعل كهذا يمكن إنجاز التسخين أو التبريد بسلاسل من ملفات أو أنابيب مغمورة في السرير الانسيابي (أنظر الشكل 1 ـ 2 ح) ، ويكون التحكم الجيد جداً بدرجة الحرارة ممكناً . إن هندسة مفاعلات السرير الانسيابي هي أكثر تعقيداً نوعاً ما من مفاعلات السرير الثابت . وتختلف مميزاتها الحركية عن مميزات مفاعلات السرير الثابت . ويكون معظم استخدامها في التكسير الوساطي (أنظر المقطع 3 ـ 7) الذي يتميز بسماحة بتحديد الوسيط باستمرار .

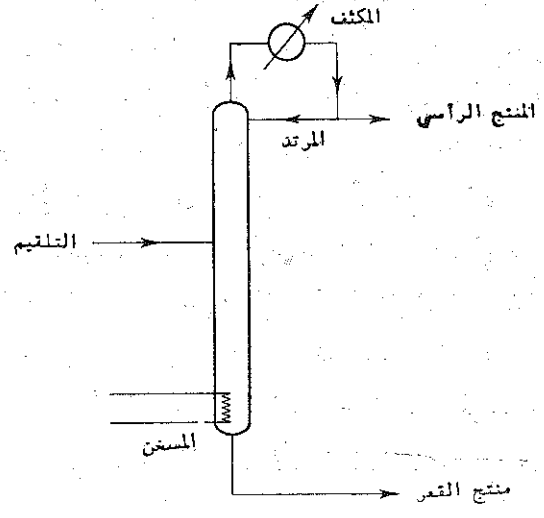
1 ـ 6 أنظمة الفصـــــل Separation Systems

بعد تنفيذ مرحلة التفاعل في إجراء ما ينبغي إعادة فصل المنتج عن المواد الأخرى كالمواد الخام غير المتفاعلة أو المنتجات الثانوية أو المحلات . إن الطرق المستخدمة هي على الأغلب تلك المعروفة في الاصطناع المخبري ، أي التقطير ، والترشيح ، والتجفيف ، الخ ، إلا أن المنهجية فيها شديدة التباين . وعلى سبيل المثال ، على حين أن عزل المنتج بالترشيح في المختبر ينجز تقريباً بصورة لاتتغير بالترشيح تحت الخلاء في قمع بوشنر (بوخنر) فإنه يستخدم على سلم مصنعي بالإضافة إلى المرشحات الدفعية تحت الخلاء ، التي هي المكافىء الكبير السلم ، المرشحات تحت الضغط ، والضاغطات الراشحة ، والمرشحات الدوّارة تحت الخلاء ، والمرشحات النبّاذة . وهنا ليس من الممكن ، أو لاحاجة لأن نناقش بالتفصيل تقنيات الفصل على سلم كبير . ومع ذلك فإن طريقة واحدة هي من الأهمية بمكان تستحق معها مناقشة موجزة ألا وهي التقطير .

التقطير هو فصل تقني ممتاز للسوائل أو للغازات الميوعة إلا إذا

استبعدت ذلك أسباب خاصة (انظر مثلاً المقطع 4 ـ 8) . يجري التقطير المجزأ على الطريقة الدفعية جوهرياً بالطريقة نفسها المتبعة في العمليات المخبرية ، أي تغلى المادة المراد فصلها في وعاء ذي عمود تجزئة ، وتؤخذ الأجزاء المتزايدة نقطة الغليان .

يتطلب التقطير المجزأ المستمر طريقة مختلفة . وأشيع طريقة هنا هي طريقة الخليط الذي يلقم على نحو ما على طول عمود التجزئة . يحتوي العمود على حشوة أو صواني تزيد من تماس البخار والسائل ، ولهذا العمود مُسَخِّن في قعره . تتم التجزئة على طول العمود ، فتمر المركبات الأكثر تطايراً باتجاه قمة العمود ، وتمر المكونات الأقل تطايراً باتجاه القعر (أنظر الشكل 1 ـ 3) .



الشكل 1 ـ 3 التقطير المستمر

يتطلب فصل مزيج متعدد المركبات استخدام عدد من الأعمدة لايقل عن عمود واحد لكل منتج مطلوب . وقد يغدو نظام الفصل هذا

نتيجة لذلك شديد التعقيد عندما يكون هناك عدد من المنتجات المراد فصلها ، كما في جهاز تكسير النفتا مثلاً (أنظر المقطع 4 ـ 1) .

1 ـ 7 المردود والتحويل في الإجراءات الكيماوية

Yield and Conversion in Chemical processes

إن للمصطلح « مردود YIELD » في الكيمياء الصناعية في كثير من الأحيان معنى مغايراً بعض الشيء لما يعنيه عندما يستخدم في وصف التجربة المخبرية . كما يستخدم المصطلح « تحويل Conversion » غالباً عند مناقشة الاجراءات . ولتجنب أي لبس ، فإننا سنعرّف المصطلحين مردود وتحويل كما استخدما في هذا الكتاب .

يشير التحويل إلى مرحلة تفاعل فريدة في الاجراء ، وهو النسبة المئوية للمادة الخام المستهلكة في هذه المرحلة .

وقد يشير المردود إلى المرحلة الفريدة أو إلى الاجراء بكامله . إنه المردود المئوي النظري كما يحسب عادة ، إلا أنه يعتمد على المادة المستهلكة ، أو بالأحرى على المادة المفقودة ، وليس بالضرورة على مقدار المادة الخام المضافة أصلاً إلى المفاعل .

وكمثال على ذلك لنفترض بأننا نؤكسد التولوئين إلى حمض البنزوئيك ، وأن منتجات مرحلة التفاعل هي كما يُرى فيما يلي :

$$\underset{1\ \text{مولا}}{PhCH_3} \longrightarrow \underset{0.7\ \text{مولا}}{PhCO_2H} + \underset{0.2\ \text{مولا}}{PhCH_3} + \text{منتجات اخرى}$$

إن تحويل التولوئين في هذا التفاعل ـ أي النسبة المئوية المستهلكة في التفاعل ـ هو 80 ٪ . ونحن في المختبر قد نحذف على الأرجح التولوئين

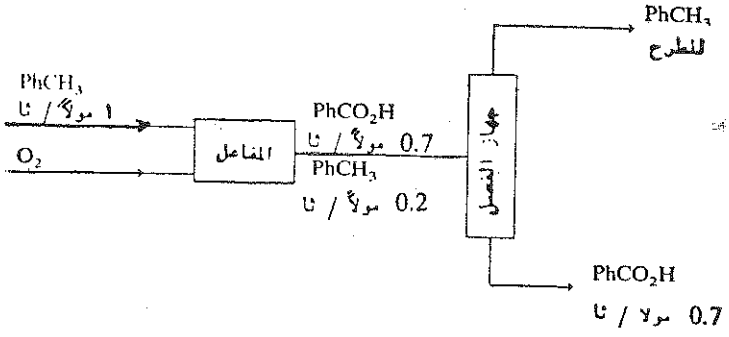
غير المتفاعل عند المزج ، وقد نقول بأننا قد حصلنا على مردود 70 ٪ من النظري . وفي العمليات التجارية يمكن أن تكون استعادة التولوئين غير المتفاعل جديرة بالإجراء . وفي هذه الحالة ، وعلى فرض أننا استعدنا كامل التولوئين غير المتفاعل (100 ٪) (وهذا بعيد الاحتمال) فإننا نحصل على 0٫7 مولاً من حمض البنزوئيك من 0٫8 مولاً من التولوئين لذلك يكون المردود 87٫5 ٪ من النظري . فنقول بأن التفاعل قد تم بتحويل 80 ٪ وبمردود 87٫5 ٪ . يُري الشكل 1 ـ 4 الإجراء المستمر (آ) دون إعادة تدوير التولوئين ، و (ب) باعادة تدوير التولوئين .

يقوم الكثير من الاجراءات الصناعية على التحويل الجزئي لمتفاعل واحد أو أكثر . إن الاجراءات التي تشتمل على تفاعلات عكوسة لايتم بلوغ التوازن فيها إلا عند التحويل الجزئي هي صنف واضح لمثل هذه الإجراءات وصنف آخر هو صنف الإجراءات التي تستخدم فيها زيادة من المتفاعل ، هذا المتفاعل الذي لايتحول حتماً إلا جزئياً . إن إماهة الإيتلين (المقطع 8 ـ 3)، وأتيلة البنزن (المقطع 7 ـ 12) هما مثالان لهذه الاجراءات .

وصنف آخر شديد الأهمية من الاجراءات التي تعمل بتحويل جزئي هو صنف الإجراءات التي يتعرض فيها المنتج إلى تفاعل لاحق ، أي هي الإجراءات التي تشتمل على تفاعلات من النمط العام :

$$A \rightarrow B \rightarrow C$$

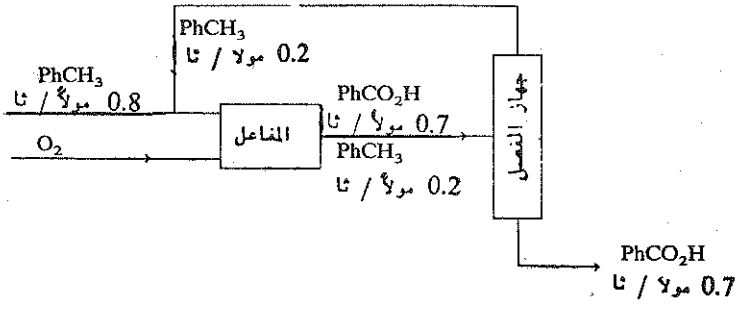
حيث B هو المنتج المنشود . وفي هذه الحالة يكفل العمل في تحويلات منخفضة بقاء تركيز المنتج منخفضاً بحيث يبقى معدل تفاعله اللاحق منخفضاً . والمثال الذي سنناقشه من هذا النمط هو التحلل الناري (PYROLYSIS) لـ 1 ، 2 — ثنائي كلور الإتان الذي يعطي كلور الڤينيل (المقطع 6 — ٠) .



$$\text{تحويل التولوئين} = \frac{0,2 - 1}{1} \times 100 = 80\ \%$$

$$\text{مردود الاجراء بحمض البنزوئيك} = \frac{0,7}{1} \times 100 = 70\ \%$$

أ – دون إعادة تدوير التولوئين



$$\text{تحويل التولوئين} = 80\ \%$$

$$\text{مردود الإجراء بحمض البنزوئيك} = \frac{0,7}{0,8} \times 100 = 87,5\ \%$$

ب – مع إعادة تدوير التولوئين

الشكل 1 – 4 المردود والتحويل في الإجراء الكيماوي

عندما يعتمد إجراء على تفاعل تعين أن يجرى لسبب أو لآخر بتحويل جزئي فينبغي البت فيما إذا كان على المتفاعل أو المتفاعلات غير المتحولة أن تستعاد ويعاد تدويرها أو تستبعد . ويُعتمد في هذا القرار على المقارنة بين قيمة المادة التي يمكن استعادتها وبين التكاليف التي قد تقتضيها الاستعادة ومن الواضح أنه كلما ارتفعت نسبة المادة غير المتحولة ، وعلت قيمة وحدتها ، ازداد احتمال الإقدام من الناحية الاقتصادية على استعادتها وإعادة تدويرها .

اقتصاديات العمليات الكيماوية

ECONOMICS OF CHEMICAL OPERATIONS

1 ـ 8 النظام الاقتصادي The Economic Framework

على حين أن الكيمياء هي من حيث القرينة الأكاديمية ذات أهمية في حد ذاتها ، إلا أنها في الصناعة ، في نهاية المطاف ، وسيلة لغاية . إنها تسمح بصنع أشياء مفيدة ، وتسمح بجني الأرباح عند بيع هذه الأشياء المفيدة في التنظيمات التجارية . ونتيجة لذلك ينبغي القيام بمناقشة الكيمياء التطبيقية ضمن نظام اقتصادي . لاتقتضي المناقشة العقلانية لإجراء كيماوي اعتبار كيمياء الإجراء وتكنولوجيته فحسب بل تستلزم أيضاً مناقشة الكيفية التي تقوم بها علاقة متبادلة بينه وبين اقتصادياته . وسنناقش فيما بعد ، عند النظر إلى الإجراءات الكيماوية الاعتبارات الاقتصادية النوعية حيثما أمكن . ولتوفير أرضية لهذه المناقشات فإن الأمر يستلزم مناقشة عامة موجزة تتناول بعض الجوانب الاقتصادية للعمليات الكيماوية .

وكي يشرع تنظيم ما بصنع منتج كيماوي ، فهو يتعرض إلى ثلاثة أنماط مختلفة من الكلفة ، كما يشار إلى ذلك في الشكل 1 ـ 5 . وتتعاقب هذه التكاليف وفق الترتيب الوارد في الشكل .

كلفة البحث والتطوير	حيث تم تطوير وتصميم الاجراء والمصنع
كلفة رأس المال	عندما يتم بناء المصنع
كلفة الانتاج	عندما يتم تشغيل المصنع

الزمن

الشكل 1 – 5 التكاليف التي يقتضيها صنع المادة الكيماوية

وما إن يعمل المصنع ويباع المنتج حتى يعود المال إلى الشركة على شكل **ريع المبيعات** . ومن الواضح أن ترجو الشركة أن يكون ريع المبيعات أعلى مايمكن ، وأن تكون التكاليف أخفض مايمكن .

فعند مناقشة الإجراءات الكيماوية ينصب معظم اهتمامنا الاقتصادي على التكاليف .

1 ـ 9 تكاليف البحث والتحسين (تكاليف البحث والتكامل)

Research and Development Costs

إن من الصعوبة بمكان توزيع كلفة البحث والتحسين ، فخلال زمن الإجراء تنشأ أغلب نفقة البحث والتحسين ، أما كلفة البحث والتحسين في الماضي فليست بصورة عامة ملائمة لمناقشة اقتصاديات الإجراءات في الحاضر أو المستقبل . وبناء على ذلك لن تدخل هذه التكاليف كثيراً في مناقشاتنا في هذا الكتاب ، ومع ذلك يجدر النظر إلى نقطة أو نقطتين من هذه التكاليف .

إن البحث والتحسين أمران مكلفان . ففي المملكة المتحدة مثلاً ، وعند تحضير مخطوطة هذا الكتاب ، كانت كلفة مواصلة الكيميائي لعمله خلال العام مع نفقة الخدمات في حدود 3000 جنيه استرليني ، مع أن

الرقم الصحيح يتغير تغيراً عظيماً تبعاً لنمط العمل . إن كلفة الجزء الأعظم من العمل في البحث والتحسين قد يبلغ بسهولة حدود عدد من ملايين الجنيهات الاسترلينية (عشرات ملايين الليرات السورية) .

إن المقدار الذي يجدر انفاقه على البحث والتحسين في أي إجراء خاص يتوقف على العائدات الكامنة ، وتتغير هذه العائدات على نطاق واسع ، وبناء على ذلك تتغير الاجراءات الكيماوية في مستوى تطويرها التقني . فالإجراءات التي تتم للحصول على مقادير كبيرة من المنتجات تميل إلى أن تكون شديدة التعقيد ، على حين أن الإجراءات التي تتم للحصول على مقادير صغيرة فغالباً ماتبدو بسيطة نسبياً .

يستغرق البحث والتحسين زمناً ، فالزمن المطلوب لتحسين إجراء رئيس انطلاقاً من المرحلة التي عرفت فيها الطريقة الكيماوية الأساسية إلى المرحلة التي يمكن بها تصميم المصنع تتراوح نمطياً مابين سنة واحدة وخمس سنوات .

من الشائع تماماً في الصناعة الكيماوية شراء المهارة من شركة أخرى . إن التدبير المالي الشائع هو دفع مبلغ ما عندما يتم تسليم المهارة ، ثم تحدد جُعالة تعتمد على المقدار المنتج لتدفع عندما يبدأ المصنع بالإنتاج . إن إقدام الشركة على شراء المهارة هو أنها تربح دخولها المباشر إلى إجراء موثوق ، على حين أن تطوير اجراء جديد يعد مغامرة محفوفة بالمخاطر يقتضي نفقة في الزمن والمال كما أن استخدام بعض الاجراءات محصور ببراءات . وهكذا نستفيد الشركة التي تبيع المهارة بحصولها على دخل إضافي دون أن يتوجب عليها أن تبني مصنعاً آخر وتُشغِّله .

1 ـ 10 الكلفة الرئيسة Capital Cost

إن الكلفة الرئيسة هي الكلفة التي يقتضيها بناء المصنع . إن مستوى الكلفة الرئيسة المواكب لاجراء ما هو العامل الأعظم في تحديد الاقبال عليه من الناحية الاقتصادية ، بحيث أن العلاقة مابين كيمياء الإجراء والكلفة الرئيسة تعد أمراً بالغ الأهمية . غير أن علينا بعدئذ أن نقبل أن هذه العلاقة ليست سهلة التعريف تعريفاً دقيقاً . وخير مانستطيع القيام به في هذه المرحلة هو أن نعطي بعض خطوط التوجيه العريضة : وسنصادف فيما بعد أمثلة نوعية عن الأفعال المتبادلة بين كيمياء الإجراء والتكاليف الرئيسة .

وبتقريب أولي كلما غدا الإجراء أكثر بساطة كان المصنع المنشود تشغيله أرخص ثمناً . أما جوانب الإجراءات التي تعمل على زيادة التكاليف الرئيسة فهي :

(1) المراحل المتعددة التفاعلات

إن كل تفاعل منفصل ينفذ في مصنع كبير يتطلب مفاعلاً منفصلاً ، ومما لاشك فيه أن الإجراءات ذا المراحل الثلاث الذي يتطلب ثلاثة مفاعلات هو حتماً أعلى كلفة رئيسة من إجراء فريد المرحلة لايتطلب إلا مفاعلاً واحداً .

(2) الفصل الشامل

إن فصل منتج ما من منتج ثانوي ، أو من مواد خام غير متفاعلة ، الخ ، يستلزم جهازاً للفصل مثل أعمدة التقطير ، المرشحات ، الخ . وكلما زاد ماينبغي إجراؤه من فصل زاد مايطلب من تجهيز ، وارتفعت الكلفة الرئيسة .

(3) استخدام درجة حرارة وضغط بالغين

بعبارة عامة جداً كلما نأت درجة حرارة التشغيل وضغطه عن الشروط العادية نزعت الكلفة الرئيسة للمصنع المنشود إلى الارتفاع . وتُواكب استخدام درجات حرارة تزيد عما يقارب 950 °م مشاكلُ هندسية خاصة تؤدي إلى تكاليف رئيسة مرتفعة . وتتطلب درجات الحرارة التي تقل عن درجات الحرارة السائدة استخدام جهاز تبريد مرتفع الثمن . ويتطلب استخدامُ ضغط مرتفع استخدامَ ضاغطات أو مضخات ، وأنابيب ومفاعلات ، وتجهيزاً آخر صمم للعمل تحت الضغط .

(4) استخدام المواد الناخرة

يستلزم ذلك استخدام مواد مقاومة للتآكل هي في بعض الحالات مكلفة جداً .

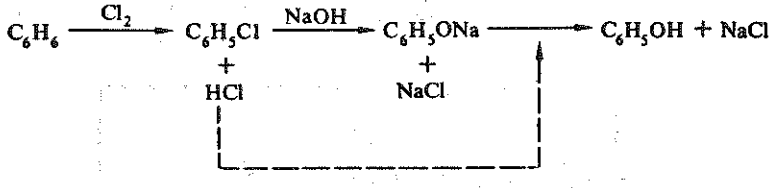
(5) تداول الأجسام الصلبـــة

إن التداول الآلي للأجسام الصلبة هو أكثر كلفة من حيث النفقة الرئيسة من تداول السوائل أو الغازات ، فمثلاً إن إضافة سائل إضافةً مستمرة إلى وعاء تفاعلي تتم آنياً بسهولة ويسر بمضخة وخط أنابيب ، أما إضافة جسم صلب إضافة مستمرة والقيام بحجم العمل نفسه فأمر يتطلب تجهيزاً آلياً أكثر تعقيداً وأعلى كلفة بكثير .

1 ـ 11 كلفة الانتاج Production Cost

يطلق على كلفة تشغيل المصنع اسم **كلفة الانتاج أو كلفة الصنع أو كلفة المصنع** . ويعبر عنها بكلفة واحدة الكتلة من المنتج ، مثلاً بالجنيه الإسترليني للطن الواحد ، أو بالدولار للرطل الواحد ، الخ .

وتعد **كلفة المادة الخام** في أغلب الإجراءات الكيماوية أكثر أهمية بكثير من تكاليف الإنتاج ، لذلك يُرغب جداً في وجوب استخدام أرخص المواد الخام وتحويلها بصورة مجدية إلى المنتج . ولا يعني هذا الأمر الأخير الرغبة في المراديد المرتفعة فحسب بل أيضاً بوجوب تجنب ـ ماأمكن ـ استخدام مواد لاتظهر في المنتج . تستخدم أمثال هذه الكيماويات المساعدة في كثير من الإجراءات ، مثلاً يعطي إجراء الحصول على الفنول من أحادي كلور البنزن (أنظر المقطع 7 ـ 22) مردوداً عالياً تماماً بالفنول ، إلا أنه غير مجد من حيث استخدام المواد الخام ذلك أنه بالإضافة إلى الفنول المنتج يحوّل الكلور و هيدروكسيد الصوديوم إلى كلور الصوديوم المنخفض القيمة :



ليس من الممكن أن نلخص بعبارات بسيطة العلاقة بين تكاليف الإنتاج الأخرى وبين كيمياء الإجراء . ومع ذلك يمكن أن نذكر تعميماً أو تعميمين في هذا الشأن :

يرجح أن تكون تكاليف العمل في الإجراءات متعددة المراحل أعلى منها في الإجراءات ذات المرحلة الوحيدة وذلك لأسباب واضحة . كما أن هذه التكاليف تزداد عموماً عندما تتطلب الإجراءات تداول أجسام صلبة .

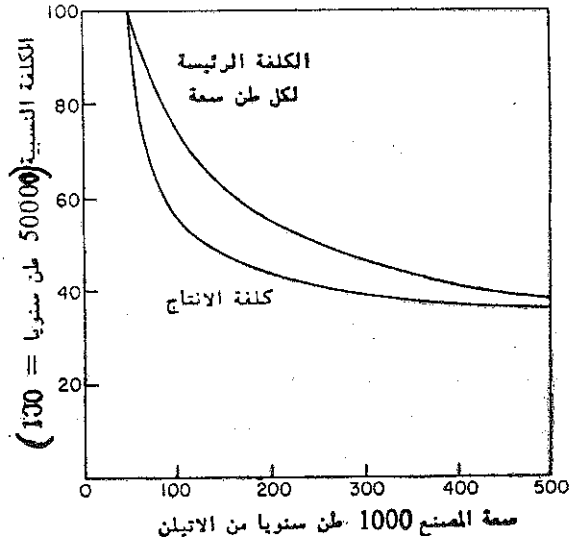
يستهلك ضغط الغازات إلى ضغوط مرتفعة ، وتسخين المتفاعلات إلى درجات حرارة مرتفعة مقادير كبيرة من الطاقة كما هي الحال في العملية

ذات التفاعلات الشديدة الامتصاص للحرارة . كما تنزع عمليات الفصل الشامل إلى أن تكون عالية تكاليف الطاقة .

1 ـ 12 تأثير سلم العمل في التكاليف Effect of Scale on Costs

هناك عامل هام في اقتصاديات الإجراء الكيماوي لايؤثر كثيراً في المناقشات في هذا الكتاب ، وإن كان من الواجب تسجيله ألا وهو شدة تأثر الإجراءات الكيماوية **باقتصاديات سلم العمل** .

وبعبارة أخرى إن الكلفة الرئيسة **للوحدة** السنوية من السعة ، وكلفة الإنتاج تنقصان في أغلب الاجراءات بازدياد سلم العملية (حتى بلوغ سلم حدي) . إن الشكل 1 ـ 6 يبين تأثير ازدياد سلم العملية في التكاليف الرئيسة وتكاليف الإنتاج في صناعة الإتيلن بتكسير النفتا .



الشكل 1-6 تأثير سلم العملية في تكاليف صنع الإتيلن

ومن النتائج الهامة لهذا التأثير الميل الملحوظ في تركز صناعة الكيماويات في مصانع كبيرة . ففي بلا متوسط الاتساع كالمملكة المتحدة لايوجد على نحو نموذجي إلا عدد صغير من منتجي أي مادة كيماوية خاصة .

لقد تمت متابعة اقتصاديات سلم العمل متابعة حثيثة خلال الأعوام 1950 — 1960 ، وارتفع سلم العملية المستخدم في كثير من الكيماويات ازدياداً كبيراً . وأبرز مثال على ذلك هو مثال مصانع الإتيلن . ففي أوائل العام 1960 كانت السعة النموذجية لمصنع جديد للإيتلن 50000 طن سنوياً . وفي أواخر العام 1960 بلغ هذا الرقم 450000 طن سنوياً .

ومع ذلك من الهام أن نسجل أن اقتصاديات سلم العمل لاتتحقق إلا إذا عمل المصنع بكامل سعته أو بالقرب منها . أما إذا كان عليه أن يعمل بسبب قصور السوق بأقل من سعته فإن « اقتصادياته » قد تغدو في الواقع عجزاً وخسارة . هذا بالإضافة إلى أن الخسارات التي يسببها تعطل مصنع كبير هي أكبر نسبياً من تلك التي تحدث عند تعطل مصنع صغير . فخلال بواكير العام 1970 وبتأثير الركود في الصناعة الكيماوية أعيد تقويم الفوائد من الانشاءات الكبيرة ، وغدا هذا الأمر يعالج الآن بمزيد من الحذر . ولا تطبق اقتصاديات سلم العمل إلا إذا كانت الظروف مؤاتية .

الفصل الثاني

الخامات والطرائق الأساسية

Basic Raw Materials Routes

2 ـ 1 مصادر الكربون المحتملة Possible Carbon Sources

على الرغم من أن الكيماويات العضوية تحتوي دائماً تقريباً على الهيدروجن ، وفي أحوال كثيرة على الأكسيجن والكلور والآزوت والكبريت فإننا نُعنى بالمقام الأول بالمصادر الكربونية عند مناقشة خامات صنع الكيماويات العضوية . ويمكن أن نحصل على الهيدروجن من الماء ، وعلى الأكسيجن من الهواء أو الماء إذا دعت الضرورة ، وتقدم الصناعة الكيماوية اللاعضوية الكلور والآزوت والكبريت .

هناك عدد من المصادر المحتملة للكربون تتوافر بمقادير كبيرة ، وبإمكان أي منها أن يشكل من حيث المبدأ قاعدة صنع جميع الكيماويات العضوية (باستثناء عدد صغير نسبياً من المنتجات الموجودة في الطبيعة والتي لايمكن اصطناعها) (انظر الشكل 2 ـ 1). ويُحدَّد مايستخدم في الواقع بثمن المواد وتوافرها ، وبالسهولة التي يمكن معها تحويلها إلى كيماويات مفيدة بتقنية (تكنولوجيا) متوافرة سهلة المتناول .

المواد الحيوانية	– كالدهون والزيوت
المواد النباتية	– كالزيوت والسكاروز والنشاء والسيللوز
الفحم الحجري	
الغاز الطبيعي	
النفط	
زيوت الأرض الأخرى	– كالرمال القطرانية والزيت الحجري
ضروب الكربونات المعدنية	– كالطباشير

الشكل 2 – 1 أعظم مصادر الكربون المتيسرة

وخلال الـ 120 عاماً أو نحو ذلك التي وُجدت فيها الصناعة الكيماوية العضوية تغيرت قاعدة مادتها الخام تغيراً عظيماً . كانت الصناعة في بواكير سنيها تعتمد اعتماداً كبيراً على الفحم الحجري ، وعلى عدد من المنتجات من مصادر نباتية وحيوانية . ومع ذلك فقد برز وهيمن النفط والغاز الطبيعي من حيث كونهما خامين خلال الخمسين سنة الماضية في الولايات المتحدة ، ومنذ الحرب العالمية الثانية في أغلب البلدان العالية التصنيع الأخرى . أما الآن فإن مايزيد عن 90 ٪ من الصناعة الكيماوية العضوية يعتمد على النفط والغاز الطبيعي ، علماً أن المواد النباتية والحيوانية والفحم الحجري لازالت – كما سنرى فيما يلي – هامة في صناعة عدد من المنتجات النوعية .

إن مخزونات النفط والغاز الطبيعي ستنفذ بعد زمن ما ، لذلك يُتوقع حدوث تغيرات لاحقة في قاعدة المادة الخام للصناعة في المستقبل . قد يبعث مثلاً استخدام الفحم الحجري من جديد مادة أولية في مرحلة ما . ومع ذلك فإن هذا لايبدو محتمل الحدوث على أي نطاق واسع جداً في المستقبل القريب بل من المرجح أن يستمر النفط والغاز الطبيعي مادتين أوليتين للصناعة الكيماوية العضوية لزمن مقبل قد يطول .

وسننظر في هذا الفصل في كبرى الطرق التي تقود من الخامات

القاعدية إلى المنتجات الكيماوية . وسيحظى الغاز الطبيعي والنفط بأغلب انتباهنا نتيجة لأهميتهما . وسنناقش فيما بعد بمزيـــد من التفصيل عدداً مما سنصادف من إجراءات .

2 ـ 2 الطرائق المعتمدة على الدهون والزيوت

Routes Based on Fats and Oils

تتألف الدهون والزيوت الناتجة من المصادر الحيوانية والنباتية من إسترات الغليسرول والحموض الدسمة طويلة السلسلة التي تعرف بالاسم **ثلاثيات الغليسريد** .

$$\begin{array}{l} CH_2O_2CR \\ | \\ CHO_2CR' \\ | \\ CH_2O_2CR'' \end{array} \qquad \text{الغليسريد}$$

إن R و R′ و R″ والتي قد تكون جميعها متماثلة هي زمر أليفاتية مستقيمة السلسلة ذات عدد فردي من ذرات الكربون ، وهي بصورة رئيسة من الرتبة C_{11} إلى C_{17} . وقد تكون غير مشبعة ، وقد تحمل مجموعات هيدروكسيل أو لاتحمل . **فالودك أو الشحم الحيواني** الحاصل من معالجة بقايا الجثث الحيوانية ، **وزيت الحوت** هما مثالان للمنتجات الحيوانية ، على حين أن **زيت النخل وزيت بذر القطن وزيت الخروع** هي ـ كما يمكن أن نفهم من أسمائها ـ مصادر نباتية .

ولما كانت الدهون والزيوت المستخلصة من الحيوانات التي ينبغي تربيتها أو اصطيادها ، أو من النباتات التي ينبغي زرعها وحصدهـــا ، تستخدم في أحـــوال كثيرة في مـــواد غذائية ، فهي مكلفة نسبياً وبسبب كلفتها لم تستخدم مطلقاً مصادر كربونية عامة الهدف . لقد كانت تستخدم ولا تزال ، في تطبيقات أملتها البنية الملائمة لهذه المواد كخامات

ملاءمة خاصة بالمعنى الكيماوي ، وقد نوقشت فيما يلي أكثر أمثلة هذا النمط من التطبيق أهمية .

صناعة الصابون SOAP MANUFACTURE

تعطي حلمهة ثلاثيات الغليسريد بهيدروكسيد الصوديوم الغليسرول وملح الصوديوم لحمض الدسم ، أي الصابون .

$$\begin{array}{l} CH_2O_2CR \\ | \\ CHO_2CR \\ | \\ CH_2O_2CR \end{array} \xrightarrow{NaOH} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3RCO_2Na$$

من الممكن اصطناع حموض أليفاتية طويلة السلسلة ، يمكن تحويلها بعد ذلك إلى أصبغة اصطناعية ، إلا أن صنعها من الدهون والزيوت هو أرخص ثمناً ، ومع ذلك يتنافس هذا التطبيق تنافساً غير مباشر مع الطرق التي تعتمد على النفط ، ذلك أن المنظفات الاصطناعية قد حلت بالتدريج محل الصابون في عدد من تطبيقاته . لقد نقص مقدار مايصنع من صابون خلال السنين الحديثة ، وإن كان لايزال جوهرياً جداً . ففي المملكة المتحدة مثلاً يصنع مايزيد عن 20000 طن من الصابون سنوياً .

تقدم صناعة الصابون وصناعة الحموض الدسمة والأغوال (أنظر مايلي) مصوراً عظيماً **للغليسرول** . فمثلاً يعطى هذا المصدر حوالي 40 ٪ و 70 ٪ من الإنتاج الكلي للغليسرين في الولايات المتحدة وأوربة الغربية على الترتيب .

الحموض الدسمة طويلة السلسلة LONG – CHAIN FATTY ACIDS

تصنع الحموض الدسمة الحرة ، مثل حمض الشمع (الإستياريك) ($C_{17}H_{35}CO_2H$) ، وحمض الزيت (الأولئيك) ($C_{17}H_{33}CO_2H$) صُنعاً

ملائماً من الغليسريدات الثلاثية بالحلمهة بالماء في درجة عالية من الحرارة بحضور وسيط حمضي أو عدمه مثل :

$$\begin{array}{l} CH_2O_2CC_{17}H_{35} \\ | \\ CHO_2CC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2O_2CC_{17}H_{35} \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \underset{\text{(حمض الاستياريك)}}{\overset{\text{حمض الشمع}}{3C_{17}H_{35}CO_2H}}$$

وهذا — كما في صناعة الصابون — أرخص ثمناً من الإنتاج بالطرق الاصطناعية .

الأغوال الدسمة FATTY ALCOHOLS

يصنع عدد من الأغوال طويلة السلسلة بالهدرجة المحللة للغليسريدات الثلاثية أو للاسترات المتيلية للحموض الدسمة التي تحضر من للغليسريدات الثلاثية مثل :

$$\begin{array}{l} CH_2O_2CC_{11}H_{23} \\ | \\ CHO_2CC_{11}H_{23} \\ | \\ CH_2O_2CC_{11}H_{23} \end{array} \xrightarrow{H_2} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \underset{\text{(غول الغار أو غول اللوريل)}}{\overset{\text{الدوديكانول ـ ١}}{3C_{12}H_{25}OH}}$$

وقد نوقش هذا التفاعل في المقطع 9 ـ 6 .

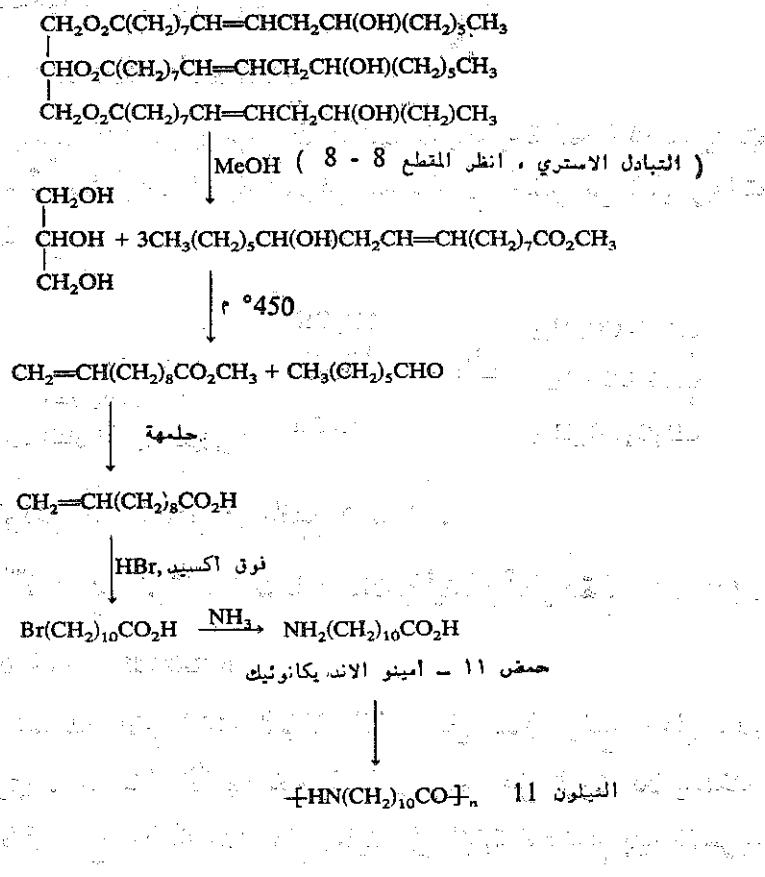
كما تصنع أغوال هذا النمط اصطناعياً أيضاً (أنظر المقطع 10 ـ 11) .

النايلون 11 NYLON 11

تستخدم الاجراءات السابقة الذكر على نطاق واسع وعلى سلم جوهري . أما المثال الأخير للإجراء الذي يعتمد على الزيت فلا يستخدم على نطاق واسع إلا أنه مثال هام ومفيد على كيفية استخدام بنية غليسريد

ثلاثي نوعي . وهو يقدم أيضاً مثالاً نادراً على استخدام تفاعل ضم بعكس قاعدة مركونيكوف إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون في العمليات التجارية .

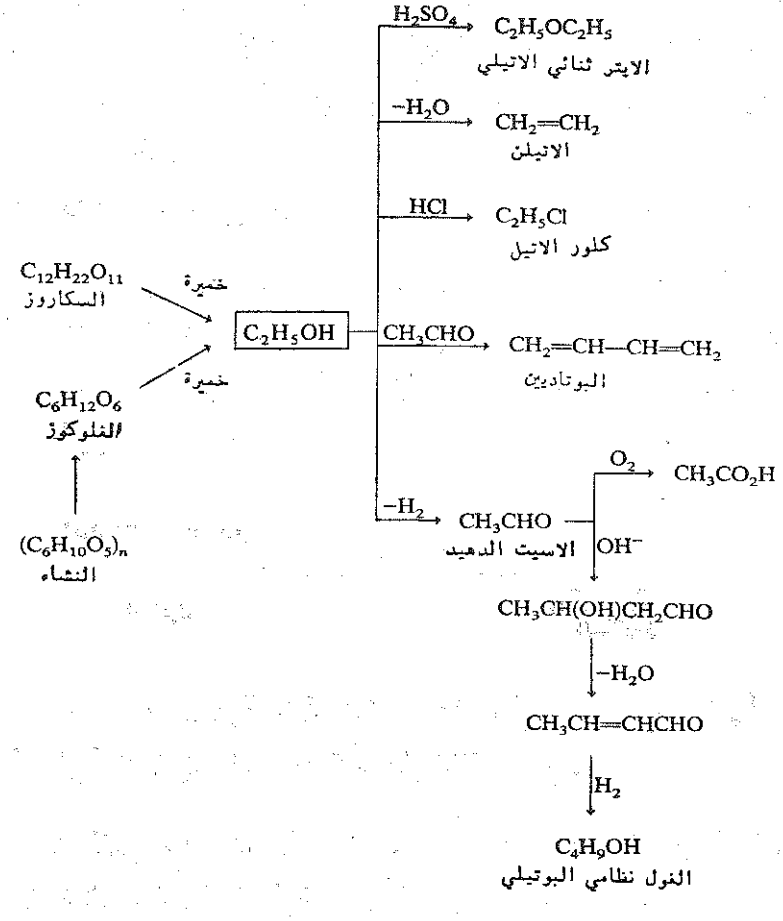
يصنع النايلون ـ 11 على سلم صغير نسبياً في فرنسا . ويتطلب إنتاجه أحادي حد هو حمض 11 ـ أمينو الأندكانوئيك ، ويحضر أحادي الحد هذا من زيت الخروع بالطريق المبين فيما يلي :



2 ـ 3 الطرائق التي تعتمد على هيدرات الكربون

Routes Based on Carbohydrates

تنتشر هيدرات الكربون على نحو واسع في النباتات . ويعد **السكاروز والنشاء والسللوز** أكثرها أهمية ، وهي تنتج من قصب السكر والشمندر ، ومن الحبوب والبطاطا ، ومن الخشب والقطن على الترتيب .



الشكل 2 ـ 2 الطرق المعتمدة على اثانول التخمر

وقد وُجد لها عدد من التطبيقات الكيماوية تم فيها الحفاظ على بنيتها الأصلية إلى حد بعيد كما في صناعة خلات السللوز (الفصل 8 ـ 11) ، وبالإضافة إلى ذلك اتسع جداً استخدام السكاروز والنشاء من خلال **إجراءات التخمر** مصادر كربونية عامة الهدف .

يعد تحضير الغول الإيتيلي بالتخمر ، كما رأينا في الفصل الأول ، إجراء ممعناً في القدم ، فقد استخدم منذ آلاف السنين في إنتاج المشروبات الروحية . وقدم هذا الإجراء منذ بداية الصناعة الكيماوية العضوية ، وحتى تطور الصناعة البتروكيماوية أكبر طريق نحو الكيماويات الأليفاتية (انظر الشكل 2 ـ 2). ومن المفيد أن نلاحظ أن الإتيلين الذي كان المادة الأولية لأول ماصنع من متعدد إتيلين ، قد حضر من غول التخمر .

هذا ويمكن صنع عدد من الكيماويات الاليفاتية الأخرى باختيار ملائم للعضوي الدقيق وللشروط . وأحد أكثر هذه الاجراءات أهمية هو إجراء صناعة الأسيتون والغول البوتيلي النظامي الذي طوره وايزمان خلال الحرب العالمية الأولى .

$$\underset{\text{النشاء أو السكاروز}}{(C_6H_{10}O_5)_n \text{ أو } C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{\text{كلوستريديوم آسيتوبوتيليكوم}} \underset{\text{الإتانول}}{\text{الأسيتون}} \text{ الغول نظامي البوتيل}$$

وبقي ذلك مصدراً هاماً للغول البوتيلي حتى وقت قريب نسبياً ، إلا أن طرقاً كيماوية حلت محله الآن على نطاق واسع .

إن تخمر هدرات الكربون هو وراء نسبة صغيرة من الصناعة الكيماوية العضوية . وعلى الرغم من أن إجراءات التخمر تستخدم مصادر متجددة وتعمل تحت شروط لطيفة ، إلا أن لها عدداً من السيئات

الهامة . فإنتاج السكاروز والنشاء ، يتطلب استخدام مقادير هامة من الأرض والجهد ، فهو بالتالي مكلف نسبياً ، كما أن إجراءات التخمر إجراءات متلافة للخامات : ففي إنتاج الإتانول مثلاً ينتج طن واحد من ثنائي أكسيد الكربون لكل طن من الغول الإتيلي . إن التخمرات بطيئة وتتم في محلول ممدد . يستغرق التخمر الإتيلي مثلاً يومين ، ويعطي محلولاً يحتوي على حوالي 9 ٪ من الإتانول: ويبلغ التركيز النهائي للمنتجات في إجراء وايزمان حوالي 2 ٪ . وبالتالي يتطلب شغل مقادير كبيرة من حجم المفاعل ، وتكون تكاليف الفصل فيه عالية .

لقد تضافرت هذه العوامل لتجعل طرق التخمر إلى الكيماويات العضوية طرقاً غير مرغوب فيها في الأقطار العالية النمو ، إلا إذا كان من الصعب الحصول على المنتجات بالاصطناع . فمثلاً يصنع جميع حمض الليمون (حمض السيتريك) عملياً بالتخمر ، إلى جانب مصدر وحيد آخر هو استخلاصه من ثمار الليمون :

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{\text{اسبر جيلوس نيجر}} HO\overset{\overset{CH_2CO_2H}{|}}{\underset{\underset{CH_2CO_2H}{|}}{C}}CO_2H$$

حمض الليمون

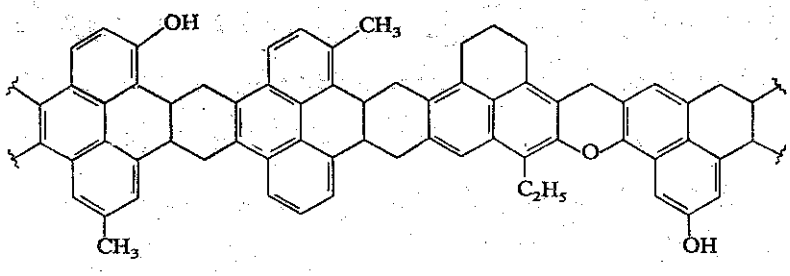
(حمض السيتريك)

2 ـ 4 الطرائق المعتمدة على الفحم الحجري ـ مناقشة عامة

Routes Based on Coal – General Discussion

إن بنية الفحم الحجري بنية في منتهى التعقيد ، وهي غير مفهومة تماماً على الإطلاق . ومع ذلك من الواضح أن ضروب الفحم الحجري (التي تختلف إلى حد بعيد من حيث تكوينها) تتألف من جزيئات كبيرة مكونة بصورة رئيسة من خواتم عطرية وهيدروعطرية ملتحمة . يوجد

الأكسيجن فيها كمجموعات هيدروكسيل وإتير وكربونيل ، وفيها نسبة صغيرة من خواتم تحتوي على الآزوت . إن تكوينها النموذجي التقريبي هو $(C_{135} H_{97} O_9 N S)_n$. ويعطي الشكل 2 ـ 3 تمثيل النماذج الرئيسة للبنية الحاضرة في الفحم الحجري .



الشكل 2 ـ 3 البنى النموذجية الحاضرة في الفحم الحجري ، نقلا عن
M.E Bailey, Journal of Chemical Education, 51 (7) ,446, (1974)

يمكن أن يرى مما سبق أن الفحم الحجري هو من الناحية الكيماوية بعيد عن أن يكون مادة أولية مثالية للصناعة الكيماوية العضوية العامة . فهو يحتوي على نسبة من الهيدروجن أصغر بكثير مما هي في أكثر الكيماويات العضوية الهامة تقنياً ، وبنيتها الخاتمية الملتحمة المعقدة بعيدة جداً عن بناها البسيطة نسبياً . يمكن أن نتوقع ضرورة معالجة الفحم الحجري معالجة قاسية بغية تحويله إلى كيماويات مفيدة .

هناك سيئة أخرى للفحم الحجري هو كونه جسماً صلباً ، ذلك أن تداول الأجسام الصلبة على سلم كبير تنزع إلى توظيف تكاليف رئيسة ، كما كنا قد رأينا سابقاً ، وتكاليف عمل مرتفعة . ومن جهة أخرى ، فإن الفحم الحجري في أغلب الأقطار هو أرخص من جميع مصادر الكربون المتيسرة ، باستثناء ضروب الكربونات المعدنية الأقل وعداً من الناحية الكيماوية كالطباشير .

وعلى الرغم من سيئات الفحم الحجري فقد بقي أكبر مصدر للكيماويات العضوية وعلى خلال كثير من السنين ، من خلال طرق نوقشت فيما يلي ، حتى حل محله النفط والغاز الطبيعي خلال الخمسينات والستينات من هذا القرن . إن حقيقة كون احتياطي الفحم الحجري أعظم بكثير من احتياطي النفط والغاز الطبيعي (انظر الجدول 2 ـ 1) بالإضافة إلى كونه أوسع توزعاً في كثير من الأقطار المصنعة تصنيعاً ثقيلاً ، قدقادت إلى شيء من انبعاث جديد مفيد في استخدامه مادةً كيماوية أولية (خامة) خلال السنوات الحديثة .

الجدول 2 ـ 1

احتياطي الفحم الحجري والزيت الخام والغاز الطبيعي

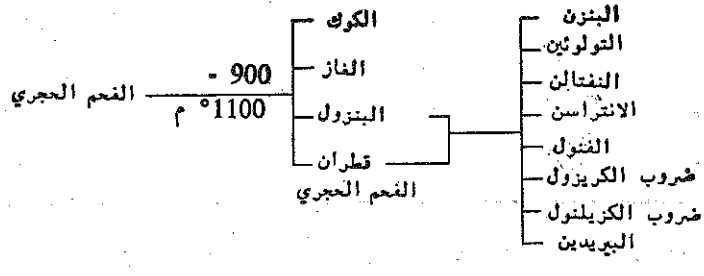
	الفحم الحجري	الزيت	الغاز
الاحتياطي الكلي (10)طناً	695	79	46
توزع الاحتياطي (% من الاجمالي)			
أمريكا الشمالية	27,0	7	13
أوربة الغربية	6,9	3	6
الاتحاد السوفياتي والصين وأوربة الشرقية	58,8	14	42
الشرق لأقصى وأستراليا	5,5	3	5
الشرق الأوسط	–	59	22
أفريقية	1,7	9	9
أمريكا الجنوبية	0,1	5	3

إن هذه الأرقام تقديرات أجريت في العام 1979 عن المقادير المعدة في ذلك الوقت لتكون قابلة للاستعادة اقتصادياً من الاحتياطي الثابت باستخدام التقنيات الحالية

2 ـ 5 الكيماويات الناشئة عن تفحم الفحم الحجري

Chemicals from Coal Carbonisation

يتفكك الفحم الحجري إذا ماسخن إلى مافوق الدرجة 300° م في غياب الهواء. وكلما ارتفعت درجة الحرارة ازداد اتساع تحلله؛ وفي حوالي الدرجة 900° م ينتج الكربون على شكل فحم كوك ، وغازات متعددة ومنتجات تحلل سائلة . ويطلق على هذا الإجراء اسم **التفحم** ، ويلجأ إليه لصنع الكوك المستخدم في صناعة الفولاذ ، في « أفران الكوك » أو لصنع غاز الفحم الحجري (غاز المدينة) ، في « المعوجات » . يتم الحصول في الحالتين ــ وبصرف النظر عن الغاز ــ على مزيج من الكيماويات العضوية على شكل **بنزول خام** أو **قطران فحم حجري** . ويمكن فصل عدد من المركبات الفردية من هذه المنتجات بمعالجات كيماوية وفيزيائية بسيطة نسبياً (انظر الشكل 2 ـ 4) . وينبغي أن نلاحظ أن هذه المركبات الناتجة هي منتجات ثانوية للكوك والغاز بمقادير صغيرة جداً . مثلاً إن مقادير البنزن والنفتالين والفينول الحاصلة بتفحيم طن واحد من الفحم الحجري تحت المجموعة نفسها من الشروط النموذجية 5,3 كغ و 2,9 كغ



الشكل 2 ـ 4 منتجات تفحم الفحم الحجري

و 0,4 كغ على الترتيب . وهكذا لاسبيل لاستخدام تفحيم الفحم الحجري لتحقيق الهدف الرئيس ألا وهو صنع الكيماويات .

لم يساير التزود بأغلب هذه الكيماويات من تفحم الفحم الحجري طلبات الصناعة الكيماوية . إن تطور طرق إنتاج الغاز من أجزاء النفط (المقطع 4 ـ 11) وتوفر الغاز الطبيعي قد جعل إنتاج غاز المدينة بتفحم الفحم الحجري غير مرغوب فيه اقتصادياً في أقطار متعددة. ففي صناعة الفولاذ قاد ازدياد جدوى عملية الفرن العالي إلى نقص في مقدار الكوك اللازم لتحضير طن واحد من الفولاذ . وبالإجمال فإن مقدار الفحم الحجري الخاضع للتفحم قد نقص في السنوات الحديثة . هذا وتوضح معطيات الجدول 2 ـ 2 مايخص المملكة المتحدة .

الجدول 2 ـ 2

إنتاج الكوك في المملكة المتحدة

(بملايين الأطنان)

	1950	1955	1960	1965	1970	1975	1977
ورشات الغاز	11,77	12,70	9,83	7,80	1,86	0	0
أفران الغاز	15,44	18,06	18,75	17,07	16,33	12,37	11,52
الإجمالي	27,21	30,76	28,58	24,87	18,19	12,37	11,52

مصدر المعطيات :

Annual Abstracts of Statistics, HMSO, LONDON

وازداد في الوقت نفسه الطلب على الكيماويات ازدياداً سريعاً ، ولم يعد تفحم الفحم الحجري الآن والذي كان المصدر الوحيد للكيماويات العطرية يستطيع أن يقدم إلا نسبة صغيرة من الطلب الإجمالي . ففي أوربة الغربية كانت نسبة الفحوم الهيدروجينية العطرية المشتقة من تفحم الفحم

الحجري في العام 1970 تقدر بحوالي 15 ٪ ، لكنها انخفضت في العام 1975 إلى حوالي 7,5 ٪ ، وينتظر ألا تتجاوز في العام 1980 المقدار 2,7٪.

ولا يزال تفحم الفحم الحجري يعد أكبر مصدر للحمولات الصغيرة نسبياً من الأنتراسين والبيريدين وضروب الكريزول وضروب الكزيلول والنفتالين على الرغم من أن عدداً من هذه المنتجات يحضر أيضاً اصطناعاً من مصادر تعتمد النفط .

2 ـ 6 كربيد الكلسيوم والأستيلين ومشتقاته

Calcium Carbide, Acetylene and Derivatives

يصنع كربيد الكلسيوم بتسخين الكوك وأكسيد الكلسيوم إلى حوالي 2000° م :

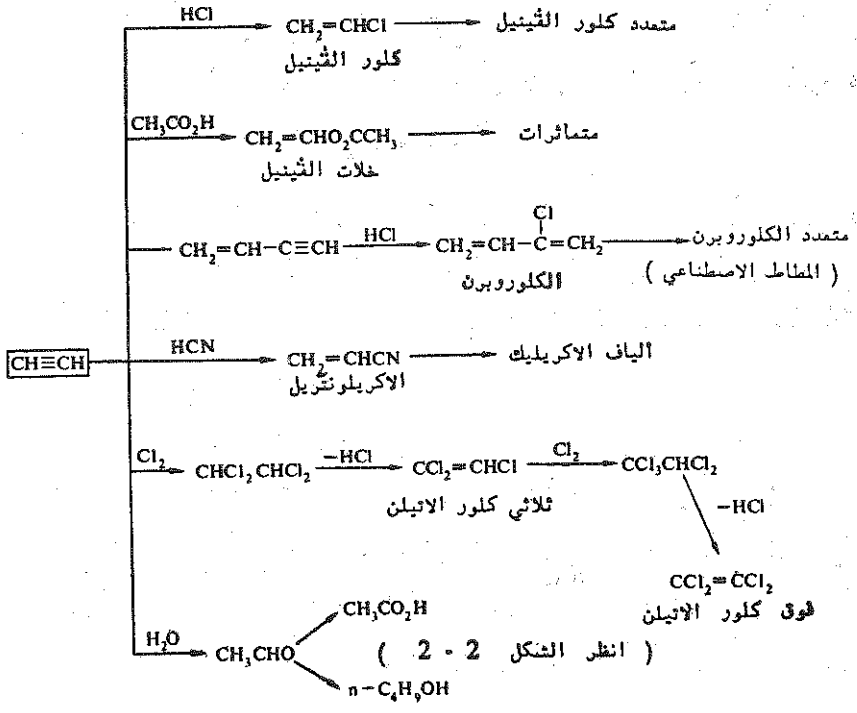
$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO \qquad \Delta H = +460 \text{ كيلوجول . مول}^{-1}$$

وتعطي معالجة كربيد الكلسيوم بالماء الأستيلن :

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

الأستيلن فحم هيدروجيني عالي الفعالية ، إذ بإمكانه أن يتحول آنياً إلى ضروب متنوعة من الكيماويات ، وقد كان الأستيلن المشتق من الكربيد أحد المصدرين الرئيسين للكيماويات الأليفاتية لسنوات طويلة من خلال طرق تظهر في الشكل 2 ـ 5 .

هناك عدد من الجوانب في إجراء الكربيد تجعله مكلف التشغيل أصلاً والمعامل الأكثر أهمية في ذلك هو الارتفاع الشديد في درجة حرارة التفاعل ومقدار الحرارة الممتصة . فالإجراء يستهلك مقادير كبيرة جداً من الطاقة . زد على ذلك أن الطريق العملي الوحيد للحصول على درجات



الشكل 2 – 5 أشهر مشتقات الأستيلن

الحرارة المطلوبة هو استخدام الحرارة الكهربائية ، والكهرباء هي في أغلب الأقطار الطريق المتميزة بكلفتها العالية في التزويد بالطاقة . يبلغ استهلاك حوالي 3,5 كيلو واط ساعة / كغ كربيد أو حوالي 9,2 كيلو واط ساعة / كغ أستيلين . يتطلب الإجراء ثلاث مراحل بدءاً من الفحم الحجري حتى الأستيلين ، ويتم في جميع هذه المراحل تداول أجسام صلبة مما يقود إلى تكاليف رئيسة وتكاليف إجراء مرتفعة . إنه إجراء متلاف للمواد الأولية ، ففيه يتحول ثلث الكربون إلى أحادي أكسيد الكربون ، ويتحول أكسيد الكلسيوم إلى هيدروكسيد كلسيوم مشوب وقد كانت كلفة إنتاج الأستيلين المعتمد على الكربيد في أوربة في الستينات تعادل أربعة إلى خمسة أمثال كلفة إنتاج الإتيلين .

لقد كان ارتفاع كلفة الأستيلين من الكربيد دافعاً عظيماً لتطوير طرق صناعة المنتجات بحيث تكون أكثر جذباً من الناحية الاقتصادية ، ويبين هذه المنتجات الشكل 2 ـ 5 .

وقد قاد هذا إلى تطوير طرق لاتستخدم الاستيلين مادةً وسطى ، كما قاد أيضاً إلى تطوير إجراءات لصنع الأستيلين من الغاز الطبيعي وأجزاء النفط . وبالتالي كان نصيب طريق الكربيد إلى الكيماويات العضوية الهجر والإهمال .

وتقدم جنوب أفريقية استثناء ماتعاً ، إذ لازال الكربيد فيها مصدراً للكيماويات ، وقد بني فيها حديثاً مصنع كربيد جديد . ومع ذلك فإن الظروف هنا هي ظروف متخصصة بعض الشيء ، ذلك أنه بالإضافة إلى امتلاك جنوب أفريقية لتوضعات كبيرة من الفحم الحجري السهل المتناول فإن اليد العاملة فيها رخيصة ، ولديها رغبة سياسية شديدة في أن تبقى ماأمكن مستقلة عن الزيت المستورد .

2 ـ 7 غاز الاصطناع من الفحم الحجري

Synthesis Gas from Coal

يشير المصطلح **غاز الاصطناع** إلى خلائط من أحادي أكسيد الكربون والهيدروجن تُنتج للاستخدام في الصناعة الكيماوية . إن لهذه الخلائط عدداً من التطبيقات ، وبخاصة في صناعة النشادر والمتانول (انظر المقطعين 4 ـ 12 و 4 ـ 13) ، وفي إجراء أوكسو (المقطع 9 ـ 15)، وكمصدر للهيدروجن ، وفي إجراء فيشر ـ تروبش (المقطع 2 ـ 8) .

كان إنتاج غاز الاصطناع من الكوك **بإجراء غاز الماء** ذا أهمية عظيمة جداً فيما مضى . ففي هذا الإجراء يتفاعل بخار الماء والكوك

الحار :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad \Delta H = +130 \text{ كيلوجول مول}^{-1}$$

ويُقدم حرق جزء من الكوك في الهواء الحرارة المتطلبة لهذا التفاعل :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \Delta H = -390 \text{ kJ كيلوجول مول}^{-1}$$

يسلك الإجراء عادة وفق أسلوب دوري ، فينفخ الهواء خلال الكوك حتى يغدو في درجة الحرارة البيضاء ، ثم ينفخ البخار خلاله لإعطاء غاز الماء ، فيعمل التفاعل الماص للحرارة على خفض درجة حرارة الكوك . ثم يستأنف نفخ الهواء ، وهكذا دواليك . لذلك تحترق نسبة كبيرة من الكربون اللقيم دون أن تعاني تفاعل غاز الماء .

يتم فقد كميات كبيرة من الطاقة في الغازات الحارة الناتجة ، ويؤدي استخدام الخامة الصلبة إلى ارتفاع التكاليف الرئيسة وتكاليف اليد العاملة . وقد هُجِرَ الإجراء جوهرياً الآن إذ حل محله إصلاح الغاز الطبيعي والنفتا ببخار الماء (أنظر المقطع 4 ـ 11) .

من الواضح أن تحضير غاز الاصطناع مباشرة من الفحم الحجري يفضل — عند تساوي الأمور الأخرى — على تحضيره من الكوك . وقد تطورت خلال الثلاثينات طرق القيام بذلك ، فأفادت في الوقت نفسه لكونها أقل متلافية للطاقة من إجراء غاز الماء ، وكان ذلك بصورة رئيسة في ألمانيا . **ففي إجراءات تغويز الفحم الحجري** هذه يعالج الفحم الحجري بخليط من الأكسيجن (أو الهواء) وبخار الماء ، فيحدث الاحتراق ، ويحدث تفاعل غاز الماء في الوقت نفسه . وتتراوح درجات حرارة التفاعل بين 750 و 1150 °م . ويمكن تشغيل الإجراء باستمرار ، وهذا يغاير العملية الدُّفعية الدورية في إجراء غاز الماء .

كانت إجراءات التغويز تُشَغّل على سلم كبير في ألمانيا خلال الحرب العالمية الثانية لتمد إجراء فيشر – تروبش بغاز الاصطناع . واستمر عمل التطوير بعد الحرب ، وبنيت المصانع في عدد من الأقطار الأخرى . ومع ذلك تضاءلت فائدتها عندما توفرت في الخمسينات إجراءات إنتاج غاز الاصطناع باصلاح النفتا ببخار الماء ، ولم يعد تغويز الفحم الحجري فقط عموماً ذا أهمية كبيرة في الصناعة الكيماوية . وكانت أفريقية الجنوبية مرة أخرى الاستثناء ، إذ أنها استخدمت تغويز الفحم الحجري علم سلم كبير أساساً لصنع النشادر والميتانول ولإجراء فيشر – تروبش .

وفي تشرين الأول من العام 1973 برهنت أزمة النفط عن قابلية سقوط الأقطار العالية التصنيع في شباك الأقطار المنتجة للنفط(١) . وفجأة ارتفعت أفضلية سعر الفحم الحجري على أجزاء الزيت والغاز الطبيعي ارتفاعاً كبيراً . ومنذ ذلك الحين انبعث من جديد الاهتمام بتغويز الفحم الحجري ، وبخاصة في الولايات المتحدة . وانتعشت معه جنباً إلى جنب الصناعة الكيماوية وصناعة غاز خُطوط الأنابيب . ولا يزال هذا الاهتمام عند كتابة هذه السطور مُنصباً على مرحلة التطوير ، وبقي هذا الاهتمام قائماً لمعرفة ما إذا كانت هناك عودة إلى غاز الاصطناع الذي يعتمد على الفحم الحجري .

2 – 8 إجراء فيشر – تروبش The Fischer-Tropsch Process

لقد تطور إجراء فيشر – تروبش أصلاً في ألمانيا خلال العشرينات وهو يستخدم تفاعل غاز الاصطناع فوق وسطاء من الحديد أو الحديد

(١) كان الحري بالمؤلف أن يقول بأن الأقطار المنتجة للنفط قد تخلصت من الشرك الذي نصبته لها الأقطار العالية التصنيع التي تستغل الشعوب النامية استغلالا لارحمة فيه .

« المترجم »

والكوبالت في درجات من الحرارة تتراوح بين 250 و 300° م ، وفي ضغوط تقارب الضغط الجوي ليعطي خلائط معقدة من الألكانات والألكنات إلى جانب مقادير أقل نسبياً من الأغوال والكيتونات والحموض. وقد استخدم الإجراء على سلم كبير جداً في ألمانيا خلال الحرب العالمية الثانية من حيث كونه مصدراً للوقود السائل ولمخزونات التلقيم . وهو لم يعتمد على سلم كبير منذ الحرب إلا في أفريقية الجنوبية .

وقد ظهر على الإجراء منذ العام 1973 بعض الانتعاش ، وكان ذلك خلال إعادة تقويم الطرق المعتمدة على الفحم الحجري ، غير أنه لم يدل على كونه عموماً جاذباً من الناحية الاقتصادية .

2 ـ 9 النفط والغاز الطبيعي ـ الوجود والتكوين

Petroleum nd Natural Gas – Occurence and Constitution

يوجد النفط أو الزيت الخام في مستودعات تقع تحت الأرض في تشكلات صخرية مسامية . وعلى الرغم من أن توضعات الزيت الصغيرة منتشرة انتشاراً واضحاً إلا أن التوضعات الكبيرة لم تصادف إلا في عدد محدود من المناطق . إن مصادر الزيت في كثير من الأقطار العالية التصنيع مصادر مهملة مما يحتم عليها أن تعتمد كلياً أو تكاد تعتمد كلياً على الزيت المستورد . وهذا يتغاير مع الوضع في حالة الفحم الحجري الذي يوجد في توضعات كبيرة أكثر انتشاراً بكثير .

إن الزيوت الخام خلائط معقدة تتألف بصورة رئيسة من الفحوم الهيدروجنية إلى جانب مقادير أقل نسبياً من المركبات المحتوية على الكبريت والأكسيجن والآزوت ، وعلى آثار من عدد من المركبات المحتوية على المعادن . تقع المكونات الفحمية الهيدروجنية التي تغطي نطاقاً عريضاً من الأوزان الجزيئية في مجموعات يبينها الشكل 2 ـ 6 .

الزيت الخام	الألكانات (البرافينات)	مستقيمة السلسلة ومتفرعتها من CH_4 فما فوق
	حلقي الألكانات (النفتينات)	خواتم ذات 5 و 6 حدود
	العطريات	من C_6H_6 فما فوق

الشكل 2 ـ 6 البنى الفحمية الهيدروجينية الكائنة في الزيت الخام

تتغير نسب النماذج الثلاثة من البنى الفحمية الهيدروجينية تغيراً عظيماً ، ويتوقف ذلك على مصدر الزيت . وتوجد الألكانات عموماً بنسب أعلى ، إلا أن بعض الزيوت (وتدعى الخامات النفتينية) يحتوي على بنى تسود فيها المكونات حلقي الألكانية . وتوجد العطريات بنسبة أصغر بصورة لاتتغير تقريباً .

كما يتغير توزع الوزن الجزيئي للمكونات فتحتوي **الخامات الخفيفة** على نسبة من المكونات الأعلى وزناً جزيئياً أقل مما تحتويه **الخامات الثقيلة** .

هناك نمطان واسعا الانتشار من الغاز الطبيعي ، **الغاز المواكب** **Associated gas** الذي يتم الحصول عليه منتجاً ثانوياً لإنتاج الزيت الخام ، **والغاز غير المواكب** **Unassociated gas** الناتج من آبار الغاز . تحتوي توضعات الزيت الخام عادة على المتان والإتان والبروبان والبوتان منحلة تحت الضغط ، وعندما ينقص الضغط على الزيت عند رأس البئر تتحرر نسبة من هذه الغازات . قد تتألف التوضعات الغازية غير المواكبة من غاز كان قد نشأ من الزيت إلا أنه انفصل عنه تحت الأرض ، أو أنه قد نشأ من حقول الفحم الحجري .

إن المكون الفحمي الهيدروجيني الأعظمي للغاز الطبيعي والذي لايتغير هو المتان . وتتغير نسب الفحوم الهيدروجينية الأعلى من المتان تغيراً هائلاً كما يوضح ذلك الجدول 2 ـ 3 . ولا تحتوي بعض الغازات

الجدول 2 – 3

تراكيب الغاز الطبيعي

المكونات (%)	المواكب				غير المواكب			
	السعودية	نيجيريا	ايران	بحر الشمال	الجزائر	تكساس USA	فرنسا(لاك)	بحر الشمال
المتان	48,1	83,6	74,9	85,9	83,5	80,9	69,3	94,4
الإتان	18,6	6,8	13,0	8,1	7,0	6,8	3,1	3,1
البروبان	11,7	4,5	7,2	2,7	2,0	2,7	1,1	0,5
البوتان	4,6	2,6	3,1	0,9	0,8	1,1	0,6	0,2
C_5 فما فوق	2,9	1,4	1,5	0,3	0,4	0,5	0,7	0,2
الآزوت	0,3	0,1	–	0,5	6,1	7,9	0,4	1,1
ثنائي أكسيد الكربون	11,1	1,0	0,3	1,6	0,2	0,1	9,6	0,5
كبريت الهيدروجين	2,7	–	–	–	–	–	15,2	–

غير المواكبة كغاز بحر الشمال ، والغاز الألماني إلا على مقادير صغيرة من الفحوم الهيدروجينية الأعلى من الميتان .

وقبل مناقشة استخدام النفط والغاز الطبيعي من حيث كونهما خامات للكيماويات العضوية يترتب علينا أن نناقش معالجة النفط في صناعة الزيت . لايستخدم الزيت الخام كما هو مادةً خاماً في الصناعة الكيماوية إلى أي مدى هام حتى كتابة هذه السطور .

2 ـ 10 تكرير النفط ـ المنتجات Petroleum Refining - Products

يتحول الزيت الخام إلى منتجات تسويق باخضاعه إلى مجموعة من الإجراءات الفيزيائية والكيماوية تعرف باسم التكرير . ويستخدم جل النفط وقوداً ـ يبلغ ذلك حوالي 90 ٪ من الإجمالي في المملكة المتحدة مثلاً . إن الهدف الرئيس من التكرير هو إنتاج درجات من الوقود بالمقادير والمواصفات التي يتطلبها السوق . ويُشَغّل التكرير على سلم في منتهى الكبر ، فتستطيع بذلك المصفاة الحديثة أن تعالج نمطياً بين 5 و 20 مليون طن من الزيت سنوياً .

إن المنتج الرئيس في التكرير ، على الرغم من أنه ليس بالضرورة المنتج الأكبر من حيث الوزن (بالطن) في المصفاة هو بنزين المحركات أو **الغازولين** (١) المستخدم في محركات الاحتراق الداخلي ذات الاشتعال الشراري . يتأثر تصميم المصفاة وتشغيلها إلى مدى بعيد بالحاجة إلى إنتاج المقدار الضروري من غازولين ذي مواصفة مطلوبة .

---

(١) لايستخدم في هذا الكتاب المصطلح « بترول » المستخدم في المملكة المتحدة مقابل غازولين وذلك دفعاً لكل التباس مع كلمة البترول (النفط) .

« المترجم »

إن أهم مميزات الغازولين هي (آ) **تطايره** ، و (ب) **خواص احتراقه** . ينبغي للغازولين أن يكون متطايراً بما يكفي لإعطاء اشتعال مجد ، ولكن يجب عليه ألا يكونَ شديد التطاير بحيث يسبب قفْلاً بخارياً في خطوط الوقود ، أو يؤدي إلى فقدان مفرط في صهاريج الوقود . إن لضروب الغازولين عادة نطاقَ غليان يتراوح بين 30 و 190 °م، وهذا يعطي حلاً وسطاً أمْثَل بين هذه المتطلبات المتعارضة .

ويعد أمراً في غاية الأهمية وجوب احتراق الغازولين احتراقاً لطيفاً في المحرك وعدم انفجاره بعنف ، أو « دقه » ذلك الدق الذي ينقص من قدرة المحرك ، وقد يؤدي إلى تأذي المحرك وعطله . يعبر عن ميل الوقود إلى إحداث الدق بمصطلح **عدد الأوكتان** ، فكلما ارتفعت قيمة عدد الأوكتان ، ارتفعت مقاومته للدق . تتطلب أكثر محركات السيارات الحديثة وقوداً ذا عدد أوكتان يتراوح بين 90 و 100 ، وكلما ارتفعت نسبة الانضغاط ازداد ارتفاع عدد الأوكتان المطلوب . ويبين الجدول 2 ـ 4 أعداد أوكتان مختلف الفحوم الهيدروجينية الفردية الداخلة في نطاق غليان الغازولين .

يمكن أن نفهم من الجدول أن للألكانات ذات السلسلة المستقيمة وذرات الكربون الست وما يفوق ذلك أعداد أوكتان منخفضة جداً .

إن الجوانب البنيوية المرغوب فيها من وجهة نظر عدد الأوكتان هي تفرع السلسلة ، وعدم الإشباع ، والحواتم الأليفاتية وبخاصة الحواتم العطرية . وكما سنرى فيما بعد فقد صممت أهم الإجراءات الكيماوية التي تنجز في عمليات التكرير لتنتج مواد تحتوي على جوانب بنيوية مماثلة .

الجدول 2-4

أعداد الأوكتان لبعض الفحوم الهيدروجينية في نطاق غليان الغازولين

	الفحم الهيدروجيني	عدد الأوكتان
	نظامي البنتان	62
C_5	2 – متيل البوتان	92
	حلقي البنتان	85
	نظامي الهكسان	25
	2 – متيل البنتان	73
	2 ، 2 – ثنائي متيل البوتان	92
C_6	الهكسن – 1	76
	الهكسن – 2	93
	البنزن	100<
	حلقي الهكسان	83
	نظامي الهبتان	
	2 – متيل الهكسان	42
C_7	2 ، 2 ، 3 – ثلاثي متيل البوتان	100<
	التولوئين	100<
	متيل حلقي الهكسان	75
	نظامي الأوكتان	
	2 – متيل الهبتان	22
	2 ، 2 ، 4 – ثلاثي متيل البنتان	100
C_8	الأوكتن – 1	29
	الأوكتن – 2	56
	الأوكتن – 3	72
	ضروب أورتو ، وميتا ، وبارا الكزيلين	100<
	إتيل البنزن	100<
	1 ، 2 – ثنائي متيل حلقي الهكسان	81
	إتيل حلقي الهكسان	46

ملاحظة : يمكن تحديد أعداد الأوكتان بطرق مختلفة وتعطي هذه الطرق في كثير من الأحوال نتائج مختلفة . لقد حددت القيم المذكورة أعلاه « بطريقة الاختبار » .

إن لضروب الوقود الأخرى متطلبات توصيفية خاصة بها تتباين في درجة صرامتها . فمثلاً على زيت التسخين المنزلي[1] (والذي يطلق عليه في المملكة المتحدة اسم « البَرفين ») ، ولأسباب أمنية ، أن يكون ذا تطايرية منخفضة بما يكفي كي لايلتهب البخار الواقع فوق سائله في درجة الحرارة العادية ، أي ينبغي له أن يكون ذا نقطة وميض عالية معقولة . زد على ذلك ، إنه إذا كان سيعد للاستخدام في الإضاءة أو في أجهزة التسخين المنزلية المعدة للحمل ، فينبغي له ألا يحتوي على نسبة عالية من الفحوم الهيدروجينية العطرية التي تعطي لهباً مدخناً وتطلق روائح .

2 ـ 11 تكرير النفط ـ العمليات Petroleum Refining - Operation

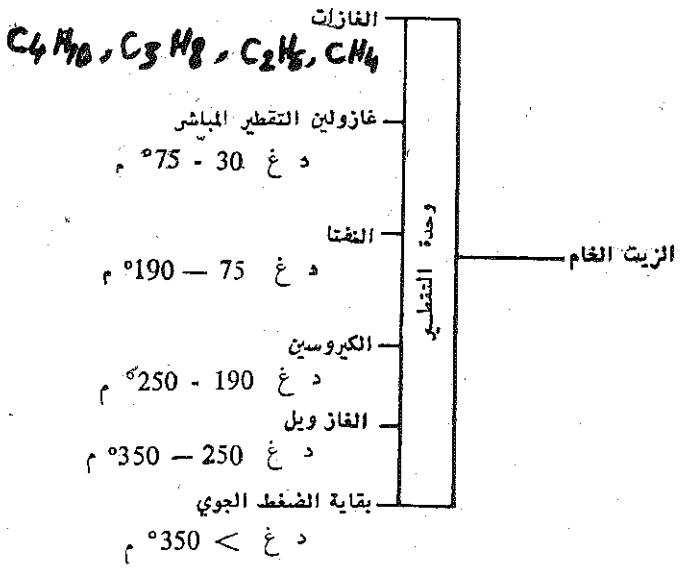
إن العملية الأولى في التكرير هي التقطير المجزأ للزيت الخام . فالتقطير المجزأ يفصله إلى عدد من الأجزاء تلائم نطاقاتُ نقاط غليانها استعمالات الوقود المختلفة . يشير الشكل 2 ـ 7 إلى أهم الأجزاء التي غالباً ماتؤخذ من هذا التقطير البدائي . ينبغي لنا أن نلاحظ أن الأسلوب الصحيح للعملية يتغير تغيراً شديداً وفقاً للظروف ، ويمكن أخذ أجزاء إضافية . وقد تختلف نطاقات الغليان بعض الشيء عن تلك التي في الشكل .

تقسم المادة التي هي في نطاق غليان الغازولين نظامياً إلى جزأين أو أكثر ، ولا يمكن أن نستخدم من هذه المكونات استخداماً مباشراً إلا المكون المنخفض درجة الغليان « غازولين التقطير المباشر » وذلك في وقود المحركات ، ثم لايستخدم بعد ذلك إلا للمزج بمادة عالية عدد

---

(١) الكيروسين أو زيت الكاز في سورية .

« المترجم »



	استخدامات الوقود
الغازات	وقود للمصافي . غاز النفط المسيل (البروبان والبوتان)
غازولين التقطير المباشر	إن له عدد أوكتان منخفض نسبياً يستخدم للمزج في غازولين المحركات
النفتا	عدد أوكتانها منخفض جداً يحول دون استخدامها في غازولين المحركات . وقلما تستخدم مباشرة وقوداً .
الكيروسين	وقود منزلي (البرافين في انكلترة وزيت الكاز في سورية) ، وقود النفاثات ، وقود الجرارات .
الغاز ويل	وقود الديزل ، وقود التدفئة المركزية .
بقاية الضغط الجوي	وقود محطات توليد الطاقة والسفن ومنشآت التسخين الكبيرة .

الشكل 2-7 تقطير الزيت الخام (التقطير المبسط)

الأوكتان . أما المادة الأعلى غلياناً (« النفتا » في الشكل 2 ـ 7) فعدد أوكتانها يساوي حوالي 40 فقط ، ولا يمكن استخدامها كما هي الحال في وقود المحركات . فتحول إلى مادة يبلغ عدد أوكتانها حوالي 95 وذلك **بالإصلاح الوساطي** . ولقد نوقش الإصلاح الوساطي في الفصل الثالث .

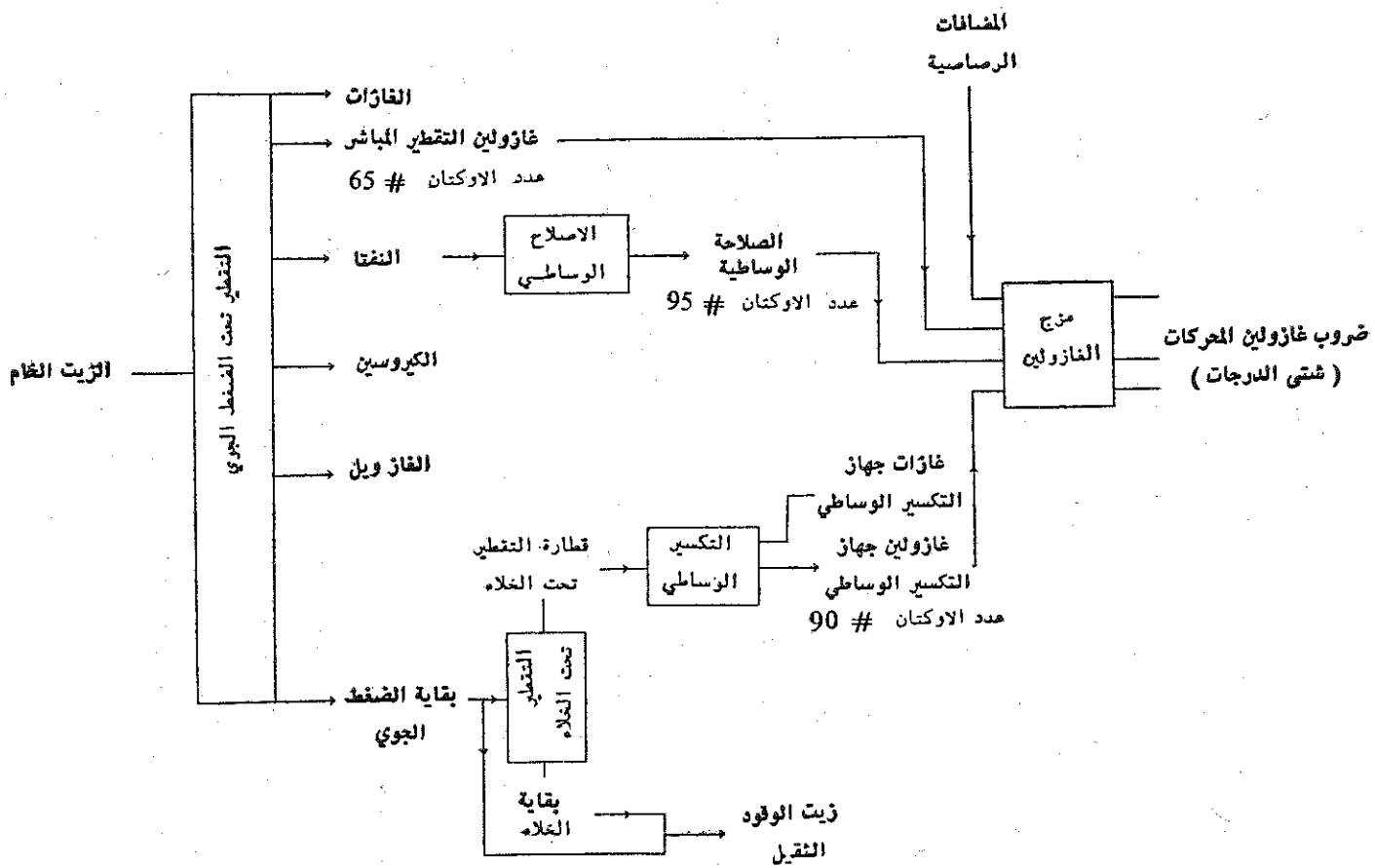
تحدد نسبة الأجزاء المختلفة في التقطير الأولي وفق طبيعة الزيت الخام المعالج . وعلى الرغم من إضفاء بعض المرونة على الخَرْج أو النتاج بانتقاء الخامات فإن هذا لايكفي في كثير من الأحوال ليسمح بإنتاج ضروب الوقود وفق النموذج المطلوب لسد حاجات السوق . إن أجدرها ذكراً هي الحالة السائدة في الولايات المتحدة حيث هناك طلب كبير جداً على الغازولين ، وحيث أن الطلب على زيت الوقود (الفيول) الثقيل (بقاية التقطير الجوي) صغير نسبياً . (أنظر الجدول 2 ـ 5) .

الجدول 2 – 5

المراديد المتوسطة لتكرير المنتجات الكاملة في الولايات المتحدة وأوربة الغربية (% وزناً)

	غازولين المحركات	الكيروسين	زيت الغاز (الغازويل)	زيت الوقود الثقيل (الفيول)	متنوعات
الولايات المتحدة	40	6	18	18	18
أوربة الغربية	18	12	22	34	14

يضفي **التكسير الوساطي** الذي نوقش بالتفصيل في الفصل الثالث مرونة على عمليات المصفاة وذلك بسماحه بتحويل بُقاية الضغط الجوي ، أو أحياناً زيت الغاز (الغازويل) إلى غازولين عالي الأوكتان . وتخرج بالتكسير الوساطي كميات ضخمة من فحوم هيدروجينية غازية وبخاصة البروبن وضروب البوتن منتجاتٍ ثانوية .



الشكل 2 – 8 إنتاج غازولين المحركات في مصفاة تقوم بالإصلاح الوساطي والتكسير الوساطي

وكما يتضح من الشكل 2 ـ 8 يمكن صنع غازولين المحركات في مصفاة تقوم بالتكسير الوساطي والاصلاح الوساطي وذلك بمزج غازولين التقطير المباشر والصُّلاحة الوساطية وغازولين جهاز التكسير الوساطي معاً مع كميات صغيرة من مضافات رصاصية . وفي الحقيقة يستخدم أيضاً في كثير من الأحوال عدد من المكونات الأخرى في غازولين المحركات ، مثلاً غازولين التحلل الحراري ، وهو المنتج الثانوي لصناعة الإيتلين ، (المقطع 4 ـ 1) نُتاجة الألكلة (المقطع 3 ـ 2)،والتولوئين والعطريات C_8.

2 ـ 12 اللقائم (مخزونات التلقيم) البتروكيماوية

Petrochemical Feedstocks

تطور — من الناحية التاريخية — استخدام النفط والغاز الطبيعي من حيث كونهما خامتين في الصناعة الكيماوية وفق نموذجين متباينين أحدهما في الولايات المتحدة والآخر في أوربة الغربية واليابان .

ففي الولايات المتحدة أنجز تكرير الزيت على سلم كبير جداً خلال الكثير من السنين ، وقد توفرت بكميات كبيرة منتجات تكرير الزيت الثانوية الغازية ، وبخاصة منها البروبن وضروب البوتن في التكسير الوساطي ، والألكانات الأخفض وزناً جزيئياً . كما أن لدى الولايات المتحدة مخزونات كبيرة من كل من الغازين الطبيعيين المواكب وغير المواكب حيث يتوافر في هذه المخزونات المتان والإتان والبروبان وضربا البوتان . لقد اعتمدت الصناعة البتروكيماوية في الولايات المتحدة إلى مدى بعيد على **مخزونات التلقيم أو اللقائم الغازية** . ومن المفيد أن نلاحظ أن الصناعة في الولايات المتحدة قد شرعت بالتحول باتجاه نمط من نموذج أكثر أوربية لمخزون التلقيم بسبب نفاد مخزونات الغاز الطبيعي فيها .

لقد تأخر حدوث التطور في صناعة تكرير الزيت في أوربة الغربية

واليابان عنه في الولايات المتحدة ، وكان سلم التكرير فيهما صغيراً إذا ماقورن بسلم الصناعة الكيماوية . ينجز التكسير الوساطي علم سلم أصغر بكثير ، وذلك لاختلاف التوازن بين المتطلبات إلى الغازولين وزيت الوقود الثقيل (الفيول) اختلافاً تاماً (أنظر الجدول 2 ـ 5) . إن مخزونات الغاز الطبيعي محدودة نسبياً في أوربة الغربية واليابان ، وهي تميل إلى أن تكون « جافة » ، أي أنها لاتحتوي إلا على نسبٍ صغيرة من الفحوم الهيدروجينية الأعلى من المِتان ، وبذلك لاتتوافر مخزونات التلقيم الغازية إلا في نطاق محدود ، مما يجعل صناعات الكيماويات تعتمد إلى حد بعيد على **مخزونات التلقيم السائلة** إلى جانب مِتان الغاز الطبيعي عند توافره ، وبعض البروبن وضروب البوتن من أجهزة التكسير الوساطية .

كانت اللقائم الرئيسة المستخدمة هي أجزاء من تقطير الزيت الخام في نطاق غليان الغازولين ، والغازولين الخفيف والنفتا في الشكل 2 ـ 7. إن أي جزء ناتج من التقطير المباشر في نطاق هذا الغليان يُعَرَّف — وفق المصطلحات البتروكيماوية على نقيض مصطلحات التكرير — على اعتباره نفتا وذلك عندما يستخدم مخزونَ تلقيم . وهكذا تشير **النفتا الخفيفة** إشارة نموذجية إلى مادة يبلغ نطاق غليانها حوالي 120 إلى 150 °م . إنها تحتوي على المركبات من C_4 إلى C_8 أو C_9 . وتحتوي **نفتا النطاق الكامل** ذات نطاق الغليان الممتد إلى حوالي 190 °م على مواد تصل إلى حوالي C_{12} .

لقد كانت النفتا مخزونَ التلقيم السائل الاختياري لأنها كانت متوافرة بكميات كبيرة ، وكانت رخيصة نسبياً . وكان الطلب عليها في السنوات الحديثة يميل إلى تجاوز العرض ، فارتفع ثمن النفتا بالنسبة إلى منتجات المصفاة الأخرى . ونتيجة لذلك كان هناك بعض التوجه نحو استخدام زيتِ الغاز (الغازويل) مخزونَ تلقيم[1] . ومع ذلك لازالت

(١) كما يمكن استخدام الكيروسين أيضاً ، إلا أنه غير جاذب اقتصادياً لأن قيمته مرتفعة نسبياً في تطبيقات الوقود .

النفتا حتى كتابة هذه السطور وإلى حد بعيد مخزون التلقيم البتروكيماوي الأكثر أهمية في أوربة الغربية واليابان .

ويمكن استنتاج تكوين ضروب النفتا عما كنا قد رأيناه سابقاً . إنها تحتوي على تلك الألكانات وحلقي الألكانات والفحوم الهيدروجينية العطرية التي كانت حاضرة في الزيت الخام الأصلي ، في نطاق وزن جزيئي يحدده نطاق غليان النفتا . وتحتوي نفتا النطاق الكامل على بضع مئات من مركبات فردية . ومع ذلك وعلى الرغم من أن ضروب النفتا هي خلائط معقدة جداً ، إلا أن بنى المركبات الفردية التي تتضمنها هي بنى بسيطة نسبياً ، ويمكن أن نتخيلها وقد تحولت بسهولة تامة إلى منتجات مفيدة : وهذا يتغاير مع الفحم الحجري ذي البنية المتناهية في التعقيد . ولما كانت النفتا مادة سائلة فإنها سهلة التداول والنقل .

يبدو أن من المرجح حصول بعض التطور في استخدام الإتان مادةً أولية في أوربة ، وذلك لأنه غدا الآن متوافراً ، انطلاقاً من الغاز المواكب من حقول بحر الشمال .

يتم أغلب تحول أجزاء الغاز الطبيعي والنفط السائل إلى منتجات كيماوية من خلال الإجراءات البتروكيماوية ذات كاتلات البناء الثلاث : التكسير الحراري والإصلاح البخاري والإصلاح الوساطي . وسنناقش هذا بالتفصيل في فصول لاحقة ، وإن كان يجدر بنا هنا أن ننظر اليها معاً لنرى الطريقة التي تتكيف بها ضمن البنية الكلية للصناعة البتروكيماوية .

2 ـ 13 التكسير الحراري لانتاج الإتيلن

Thermal Cracking For Ethylene

إن التكسير الحراري لإنتاج الإيتلين الذي نوقش بالتفصيل في المقاطع 4 ـ 1 إلى 4 ـ 6 هو المثال الأهم لإجراء بتروكيماوي أساسي .

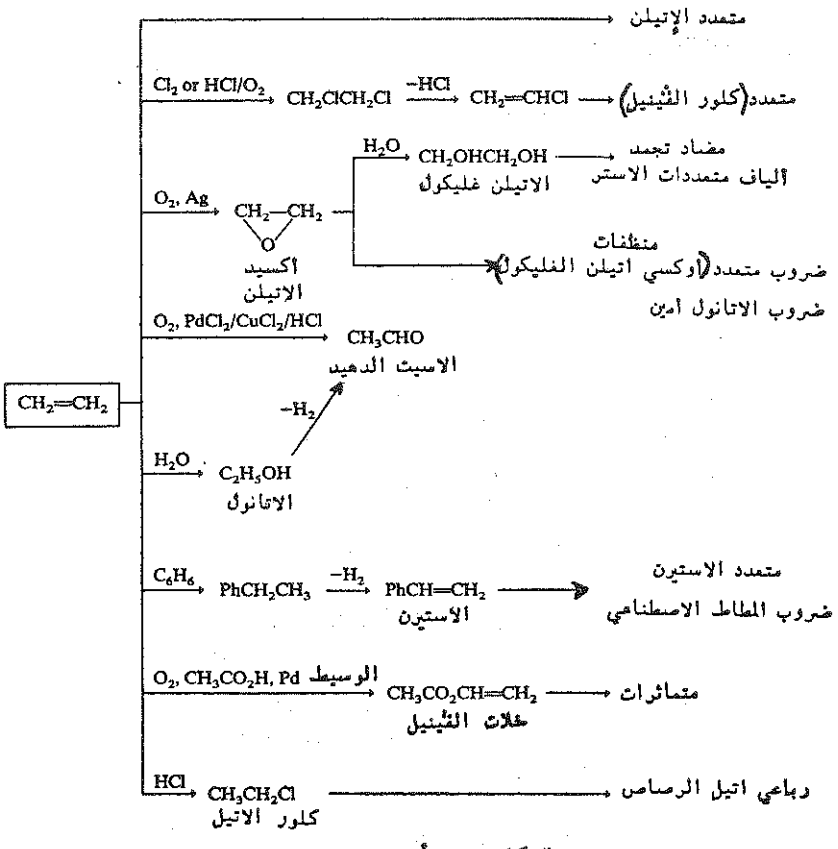
فعندما تستخدم النفتا لقيماً ينتج البروبن وضروب البوتن والبوتاديين والفحوم الهيدروجينية العطرية منتجات مرافقة للإيتلين ، ويتألف المعقد البتروكيماوي الأوربي النموذجي من جهاز لتكسير النفتا ، ووحدات في اتجاه مجرى التيار لاستخدام الإيتلين والمنتجات المرافقة . يعد الإتان اللقيم الأكثر أهمية في الولايات المتحدة ويكون الإيتلين في هذه الحالة المنتج الوحيد (غير الميتان والهيدروجين) عملياً . كما يستخدم البروبان ، في الحالة التي يتم فيها الحصول على البروبن منتجاً مرافقاً ، وقد غدت النفتا وزيت الغاز (الغازويل) من المواد المستخدمة في هذا السبيل كما يدل الجدول 2 ـ 6 . إن المصدر الرئيس للبروبن وضروب البوتن في الولايات المتحدة هو غازات أجهزة التكسير الوساطي .

الجدول 2 – 6

مخزونات التلقيم لإنتاج الإتيلن في الولايات المتحدة وأوربة الغربية (% إجمالي الإتيلن)

	الولايات المتحدة		أوربة الغربية	
	1976	1980 (تقديراً)	1976	1980 (تقديراً)
الإتان	47	40 – 39	1	2
البروبان	25	14 – 10	1	2
البوتان	2	2		
النفتا	26	48 – 45	92	80
زيت الغاز (الغازويل)			6	16

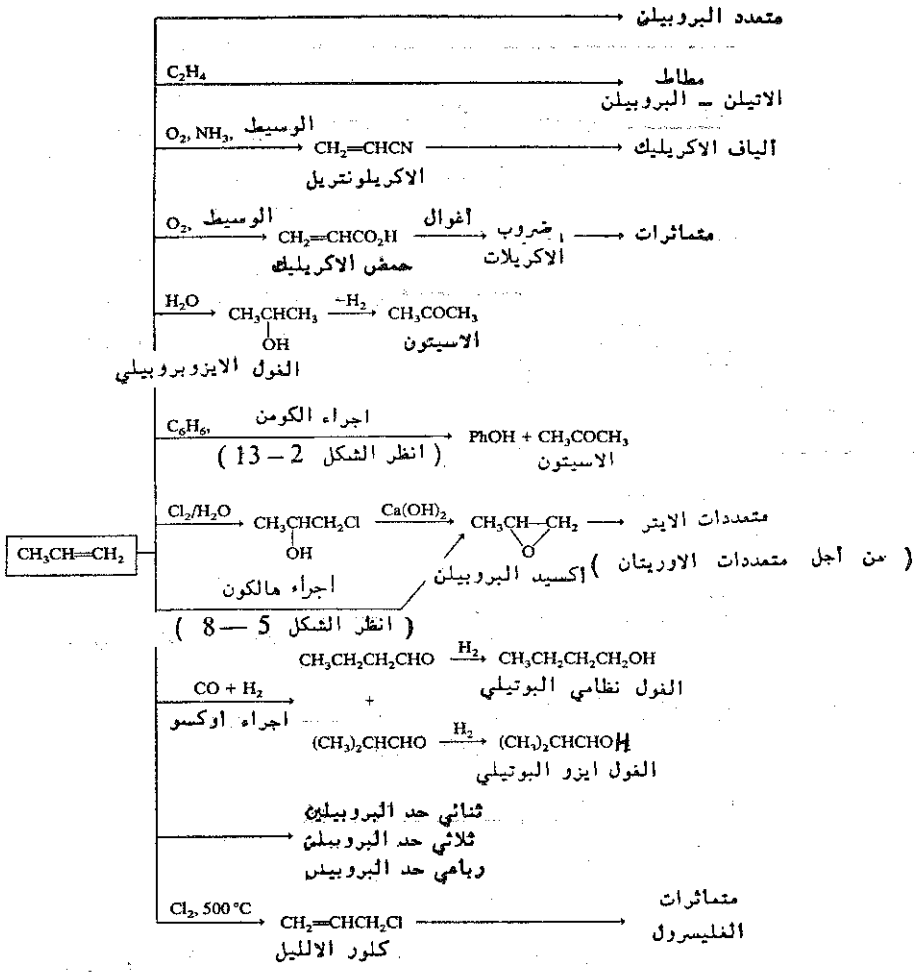
يشتق من الإيتلين والبروبن صف واسع من المنتجات : ويشير الشكلان 2 ـ 9 و 2 ـ 10 إلى أهمها . وتجد ضروب البوتن والبوتاديين نطاقاً أصغر من المخارج كما يشير إلى ذلك الشكل 2 ـ 11 .



الشكل 2 ـ 9 أشهر مشتقات الإتيلن

2 ـ 14 الإصلاح البخاري Steam Reforming

يتضمن الإصلاح البخاري الذي نوقش بالتفصيل في المقاطع 4ـ11 إلى 4 ـ 13 تفاعل لقيم فحمي هدروجيني مع البخار فوق وسيط يعطي مبدئياً خليطاً من أحادي أكسيد الكربون والهيدروجن . وهو ذو أهمية عظيمة جداً في إنتاج النشادر والمتانول ، والهدروجن والغاز المستخدم في إجراء أوكسو (أنظر الشكل 2 ـ 12) .



الشكل 2 – 10 أشهر مشتقات البروبن

2 ـ 15 الإصلاح الوساطي Catalytic Reforming

إن المتان هو عادة مخزون التلقيم حيثما يتوافر الغاز الطبيعي ، إلا أن النفتا قد استخدمت على نطاق واسع في القطاعات التي تفتقر إلى الغاز

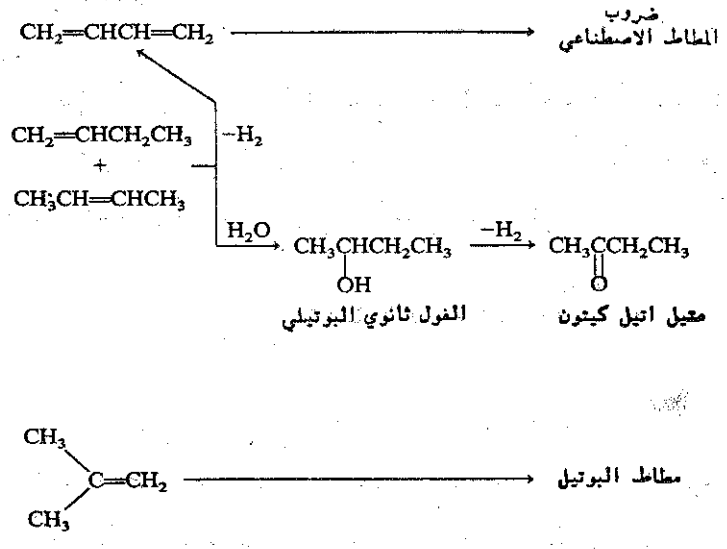
الطبيعي . فقد كانت تستخدم مثلاً في المملكة المتحدة قبل اكتشاف حقول غاز بحر الشمال .

سبق أن رأينا إمكانية صنع خلائط أحادي أكسيد الكربون والهيدروجين من الكوك أو الفحم الحجري ، إلا أن ذلك عموماً غير جاذب اقتصادياً إذا ماقورن بإنتاج الإصلاح البخاري .

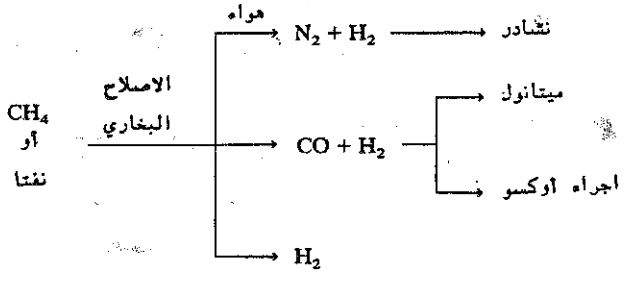
2 ـ 15 الإصلاح الوساطي Catalytic Reforming

إن للإصلاح الوساطي بالإضافة إلى استخدامه في التكرير لإنتاج غازولين عالي عدد الأوكتان (المقطعان 3 ـ 11 و 3 ـ 5) أهمية عظمى في إنتاج البنزن والتولوئين وضروب الكزيلين (المقطع 4 ـ 10) . لقد رأينا أن إنتاج هذه المركبات من تفحيم الفحم الحجري أمر غير ملائم لسد الحاجات في الوقت الحاضر. ويعد تكسير النفتا أو زيت الغاز (الغازويل) (المقطع 4 ـ 10) المصدر البتروكيماوي الآخر للفحوم الهيدروجينية العطرية التي تنتج مرافقة للإتيلين .

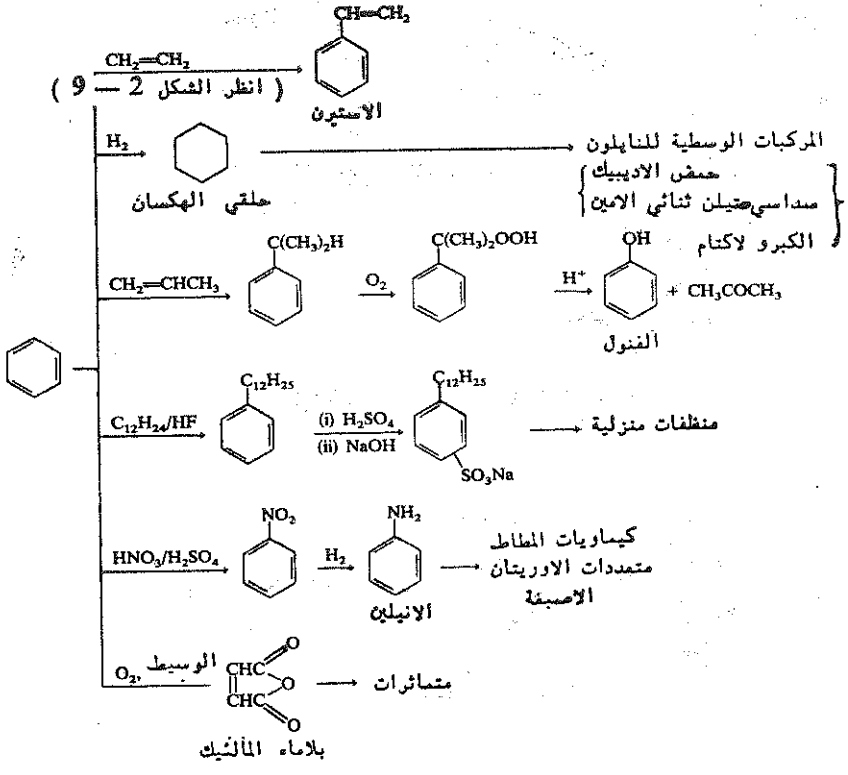
تبين الأشكال 2 ـ 13 و 2 ـ 14 و 2 ـ 15 أشهر مشتقات البنزن والتولوئين وضروب الكزيلين .



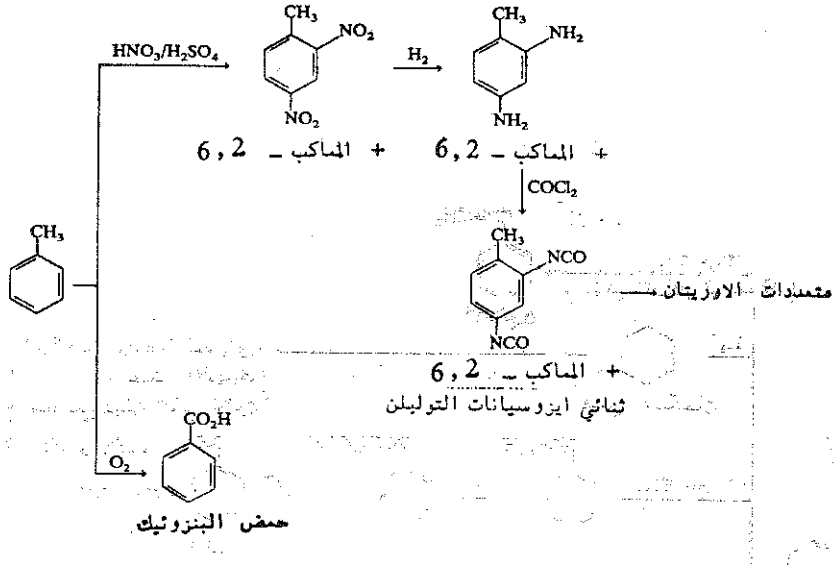
الشكل 2 – 11 أشهر مشتقات البوتادين وضروب البوتن



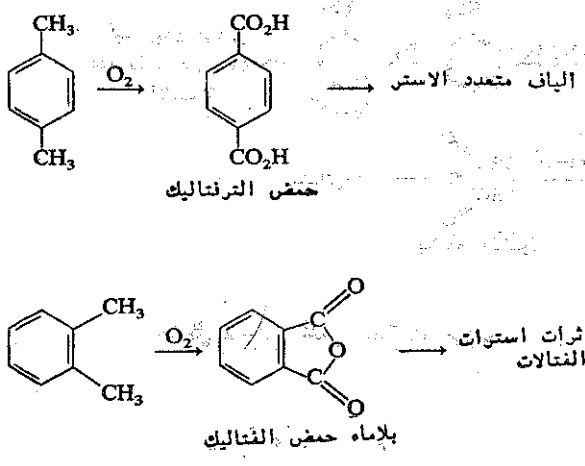
الشكل 2 – 12 تطبيقات الإصلاح البخاري



الشكل 2 – 13 أشهر مشتقات البنزن



الشكل 2 – 14 أشهر مشتقات التولوئين



الشكل 2 – 15 أشهر مشتقات ضروب الكزيلين

2 ـ 16 المستقبـــــل The Future

ليس من الممكن صنع الكيماويات العضوية من النفط والغاز الطبيعي بصورة محددة ذلك لأن هذه المواد ستستهلك يوماً ما في المستقبل . وبالتالي سيترتب على الصناعة في مرحلة ما أن تعود إلى مصادر الكربون الأخرى . لقد أشرنا سابقاً إلى العودة في الوقت الحاضر نوعاً ما إلى بحث ودراسة موقع الفحم الحجري .

ومع ذلك فإن النفط والغاز الطبيعي هما مادتان أوليتان تلائمان الصناعة الكيماوية إلى حد بعيد من الناحية التكنولوجية ، ولهما قيمة عالية في هذه التطبيقات . ويبدو من المرجح أن تبقيا المادتين الأوليتين السائدتين للحصول على الكيماويات العضوية للكثير من السنين ، ولن يتناول الاقتصاد في الاستهلاك التطبيقات الكيماوية بل استخدامات الوقود فقط .

الفصل الثالث

تفاعلات الالكانات وحلقي الالكانات

Reactions of Alkanes and Cycloalkanes

I - اجراءات المصفاه

I - Refinery Processes

3 ـ 1 المدخـــــل Introduction

بقيت الألكانات لكثير من السنين تعد غير فعالة ، ولم يعرها الكيميائيون العضويون الأوائل كثيراً من الاهتمام . ولحسن حظها برهن التقويم المبدئي لفعاليتها عدم صحة ذلك ، فتفاعلات الألكانات وحلقي الألكانات تعد الآن في منتهى الأهمية في الصناعة الكيماوية العضوية وصناعة التكرير ، وهي تنجز على نطاق اوسع انطلاقاً من أي نظام في التفاعلات العضوية الأخرى .

لقد رأينا في الفصل الثاني ضرورة استخدام الاجراءات الكيماوية في التكرير بغية الوصول إلى التكافؤ بين خَرْج (نتاج) المصفاة ومتطلبات السوق ، وقد نوقش أهم هذه الإجراءات ألا وهي التكسير الوساطي

رئيسة وتكاليف تشغيل . ويمكن أن نستخدم مع فلور الهيدروجين درجات حرارة تفوق 50°م، بحيث يغدو التبريد غير ضروري . ومع ذلك فإن هناك اتجاهاً ينحو إلى عدم استخدام هذه الميزة بسبب كلفة فلور الهدروجن العالية ، وما يترتب من مصاريف إضافية على تداوله نتيجة لخواصه الخطيرة .

هذا ويساوي عدد أوكتان نتاجه الألكلة **ALKYLATE** 90°تقريباً . وقد بلغت :

سعة الألكلة في المملكة المتحدة في العام 1978 : 2500 برميل يومياً .

سعة الألكلة في الولايات المتحدة في العام 1978 : 882000 برميل يومياً .

(البرميل = 35غالوناً انكليزياً = 42 غالوناً أمريكياً = 0،159 م٣) .

3 ـ 3 آلية الألكلة الوساطية Mechanism of Catalytic Alkylation

تفاعلات الألكلة الرئيسة

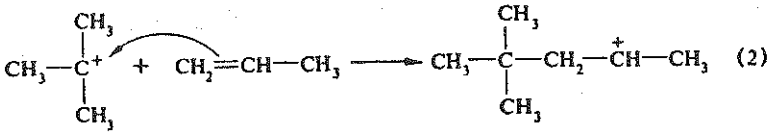
سنستخدم البروبن وإيزو البوتان مثالاً على ذلك .

إن الألكلة هي تفاعل سلسلي تتضمن فيه المبادرة برتنة الألكن بالوسيط ، يتبع ذلك تجريد إيزو البوتان من شاردة هدريد وذلك بشاردة الكربونيوم الناتجة :

$$\begin{aligned} &CH_3CH{=}CH_2 + HF \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH_3 + F^- \\ &(CH_3)_3C{-}H + CH_3\overset{+}{C}HCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + CH_3CH_2CH_3 \end{aligned} \qquad (1)$$

وهكذا تهاجم شرجبة ثالثي البوتيل المتشكلة جزيء بروبن لتعطي

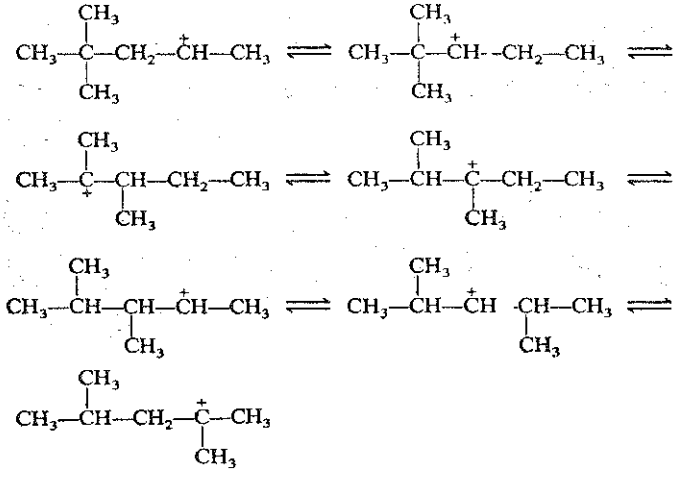
شرجبة ثنائي ميتيل البنتيل :



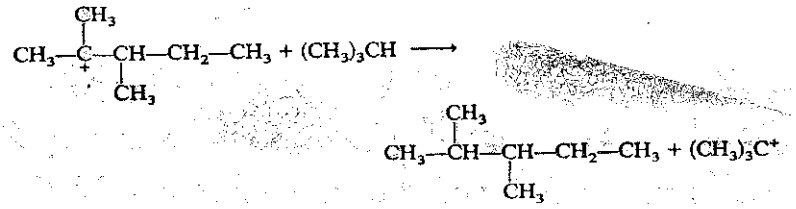
تعاني شوارد الكربونيوم انزياحات — 1 ، 2 للهدريد وللألكيد (انزياح هدريدي — 1 ، 2 ، انزياح ألكيدي — 1 ، 2) ، أي تعاني إعادات ترتيب يهاجر فيها هدروجن أو زمرة ألكيل مع زوج إلكتروني إلى ذرة الكربون الحاملة للشحنة الموجبة من ذرة كربون مجاورة :

الانزياح — 1 ، 2 للهدريد الانزياح — 1 ، 2 للمتيد

وسرعان ماتعيد شرجبات ثنائي ميتيل البنتيل المتشكلة أصلاً في التفاعل (2) ترتيبها عبر سلسلة من أمثال هذه الانزياحات لتعطي خليطاً من شوارد كربونيوم تسود فيها إلى حد بعيد الشوارد الثالثية الأكثر استقراراً :



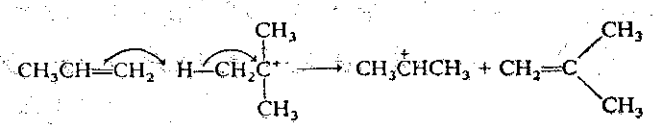
إن تجريد شاردة هـدريد من جزيء إيزو البوتان بشرجبة ثنائي متيل بنتيل ثالثية يعطي ثنائي متيل البنتان وشرجبة ثالثي بوتيل جديدة ؛ مثلاً :



تهاجم شرجبة ثالثي البوتيل المتولدة بهذا الشكل جزيئاً آخر من البروبن [التفاعل (2)]، ويستمر التفاعل السلسلي :

التفاعلات الجانبية

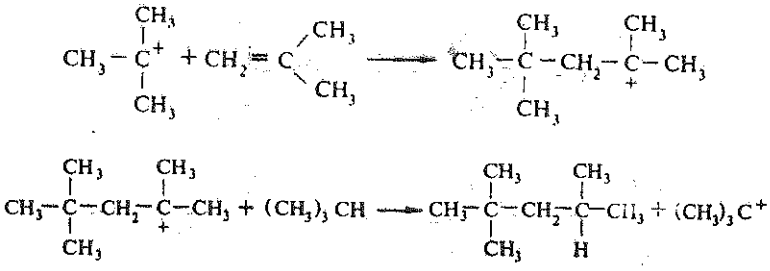
قد ينتقل بروتون من شرجبات ثالثي البوتيل إلى البروبن :



(3)

وهذا تفاعل غير مرغوب فيه ، ذلك لأن شرجبة إيزو البروبيل المتشكلة تتحول إلى بروبان بالتفاعل (1) ، وينقص بذلك المردود بالمادة التي تغلي في نطاق غليان الغازولين .

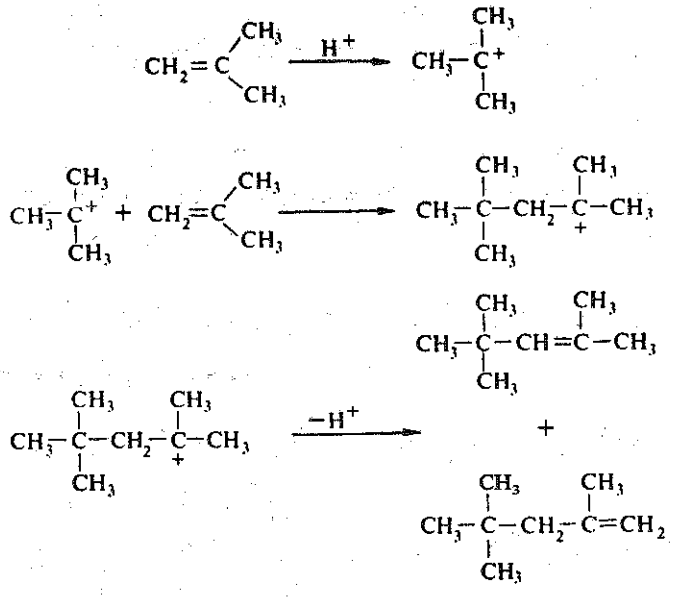
يعاني إيزو البوتن المتشكل في التفاعل (3) هجوماً من قبل شرجبة ثالثي البوتيل ليعطي شرجبة C_8 ، التي بإمكانها أن تنتزع شاردة هـدريد متحولة إلى ألكان C_8 :



وطبعاً قد تعيد الشرجبة C_8 ترتيبها — كما ناقشنا ذلك سابقاً — قبل أن تتجرد من شاردة هيدريد .

وقد يتماثر الألكن . مثلاً قد تحدث في تفاعلات الألكلة مع إيزو البوتن التفاعلات المبينة في أعلى الصفحة 78 . والتماثر أمر غير مرغوب فيه لأنه يزيد في استهلاك الألكن ، الذي هو عادة أثمن من إيزو البوتان . ويُجعل هذا النقص في حده الأدنى بالإبقاء على تركيز الألكن منخفضاً وذلك باستخدام زيادة من إيزو البوتان كما سبق أن رأينا .

هناك تفاعلات جانبية أخرى مختلفة تقوم بها شوارد الكربونيوم الوسطية في هذا النمط من الجملة ، وقد تتم الألكلة بمردود عال تحت شروط نوعية إلى حد ما . لايعاني التفاعل وذرات الهدروجن الثالثية إلا الألكانات . ويكون تجريد شاردة هيدريد في الألكانات الأخرى بطيئاً جداً يحول دون تنافس الألكلة مع تفاعلات محتملة أخرى كتماثر الألكن . وعند استخدام ألكانات أعلى من إيزو البوتان كإيزو البنتان فإن الوضع يغدو معقداً نتيجة لحدوث تفاعلات تكسير (أنظر المقطع 3 — 8) . ومع ذلك فإن ألكلة الألكانات الأعلى وزناً جزيئياً من إيزو البوتان هي قليلة الفائدة التقنية ذلك لأن الألكانات سوائل ، ويمكن استخدامها كما هي في الغازولين .



3 ـ 4 التمكيب الوساطي Catalytic Isomerisation

كان الاستخدام الرئيس لإجراء التمكيب الوساطي تحويل نظامي البوتان بغية استعماله لقيماً للأكلة . قد يحدث التفاعل حدوثاً ملائماً بتماس نظامي الأوكتان لكلور الألومنيوم ، حتى في الطور الغازي عندما يستخدم كلور الالومنيوم على حامل صلب ، أي على البوكسيت ، أو في الطور السائل تحت الضغط ، وذلك عندما يكون كلور الألومنيوم حاضراً بمثابة معقد وساطي سائل . وتستخدم درجات حرارة في المجال 80 إلى 150°م. وقد يتحول 60 ٪ من إيزو البوتان في كل دُفعة تمر . ويتم فصل إيزو البوتان بالتقطير ، أما نظامي البوتان المتبقي فيعاد تدويره . هذا ولا يستخدم الإجراء إلا إلى مدى محدود نسبياً .

لم يُجْمَعْ على حدوث التفاعل بآلية شاردة الكربونيوم . إن الصعوبة

الرئيسة في صياغة مثل هذه الآلية هي في تفسير تولد شوارد الكربونيوم ضمن الجملة . ويقول أحد الاقتراحات بأنها تنتج ببرتنة المقادير الصغيرة من البوتن الموجودة في البوتان :

$$C_4H_8 + HCl + AlCl_3 \rightarrow C_4H_9^+ + AlCl_4^-$$

ويمكن أن نفهم أن كلور الهيدروجين مطلوب ليعمل وسيطاً مرافقاً . فهو يضاف في الواقع في أحد ضروب الإجراء ، ويُقترح تشكله في ضروب أخرى بتفاعل الماء الحاضر في الجملة مع كلور الهيدروجن ويقدم إتحاد كلور الهيدروجن مع كلور الألومنيوم عميل برتنة في منتهى القوة .

وليس الطريق المذكور أعلاه بالطريق الوحيد الذي تتولد فيه شوارد الكربونيوم ، ذلك أن بإمكان البوتان الخالي من الألكنات أن يتماكب . ومن الطرق الأخرى المحتملة الطريق التالي :

$$C_4H_{10} + HCl + AlCl_3 \rightarrow C_4H_9^+ + AlCl_4^- + H_2$$

ولا حاجة إلا إلى تولد مقادير صغيرة نسبياً من شاردة الكربونيوم ذلك أن التفاعل بمجمله تفاعل سلسلي :

$$C_4H_9^+ + CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow C_4H_{10} + CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_3$$

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2^+ \longrightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}-CH_3$$

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}-CH_3 + CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_3$$

يميل تمكيب الألكانات المحتوية على خمس ذرات كربون أو يزيد ، وبحضور كلور الألومنيوم إلى الترافق مع تفاعلات جانبية تقود إلى اختلاف النسب وتشكل القطران ، لذلك ليس له أهمية تجارية ، أو هو قليلها . ومع ذلك يمكن إنجاز أمثال هذا التمكيب على وسطاء من البلاتين على الألومين شبيهة بتلك المستخدمة في الإصلاح الوساطي (انظر الفقرة 3ـ5) ويمكن استخدام هذا النمط من الإجراء لتحسين عدد الأوكتان في ضروب غازولين التقطير المباشر الخفيفة . وقد زاد الاهتمام بهذا النمط من الإجراء بسبب إدخال تقييدات على استخدام المضافات الرصاصية المضادة للدق إلى الغازولين .

3 ـ 5 الاصلاح الوساطي Catalytic Reforming

سبق أن رأينا (المقطع 2 ـ 11 و 2 ـ 15) أن الإصلاح الوساطي يستخدم في التكرير لتحسين عدد أوكتان القُطارات التي هي في نطاق غليان الغازولين ، وفي الصناعة الكيميائية لإنتاج الفحوم الهيدروجينية العطرية . لقد استخدم هذا الإجراء بادىء الأمر في التكرير في العام 1940 : وهو يأتي في الدرجة الثانية من حيث الأهمية بعد التكسير في الولايات المتحدة ، وفي أوربة ، حيث أن أجزاء النفط الأعلى غلياناً أكثر أهمية نسبياً ، والإجراء أعظمُ إجراء في التكرير . إنه يزيد على نحو نموذجي عدد أوكتان اللقيم ذي نطاق الغليان 70 إلى 190°م من حوالي 40 إلى حوالي 95 : وهو غير مجد في رفع عدد أوكتان أجزاء التقطير المباشر الأخفض غلياناً ، وذلك لأسباب ستتضح عما قريب .

يقتضي الإصلاح الوساطي تفاعل بخار اللقيم على الوسيط في درجات من الحرارة تتراوح بين 450 و 550° م ، وفي ضغوط تتراوح بين 10 و 50 جواً بحضور الهيدروجن . إن الوسطاء المستخدمة هي **وسطاء ثنائية**

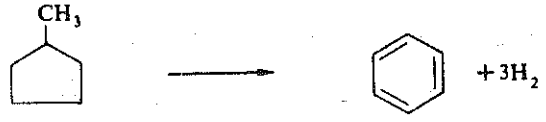
الوظيفة ، أي أن لها خواص حمضية وخواص هدرجة ونزع هدروجين . وهي على الأغلب وسطاء لاتتغير ، هي البلاتين المحمول على الألومين : فالبلاتين مكوِّن الهدرجة ونزع الهدروجن ، والألومين — الذي يعالج عموماً بالكلوريدات أو الفلوريدات — المكوِّن الحمضي . ويكون الرينيوم حاضراً في أحوال كثيرة على اعتباره مادة مثيرة للوسيط .

يستخدم عدد من متغيرات الإجراء . التي تختلف مثلاً في استخدام الوسيط ونمط نظام المفاعل ، والحاجة إلى تحديد الوسيط . إن أكثر الإجراءات استخداماً هو إجراء « الإصلاح بالبلاتين Platforming »الذي أدخلته شركة UOP « شركة منتجات الزيت العالمية Universal Oil Products company » في العام 1949 . وفي هذا الإجراء يحمل الوسيط في مفاعلات كظيمة على سرير ثابت يتراوح عددها بين 3 و 5 مفاعلات موصولة على التسلسل . ينجز التفاعل تحت ضغط يتراوح بين 7 و 40 جواً ، وتتراوح نسبة الهيدروجين إلى الفحم الهيدروجيني بين 5 و 10 إلى 1 ، ويسخن اللقيم تسخيناً مسبقاً إلى مابين 450 و 540° م قبل تلقيمه إلى المفاعل الأول . إن الاصلاح هو بالإجمال إجراء ماص للحرارة ، وهكذا تهبط درجة حرارة التيار الغازي عندما يمر خلال المفاعلات . ويتم تعويض حرارة التفاعل والحفاظ على درجة حرارة التفاعل المطلوبة بإمرار الغاز خلال أجهزة إعادة التسخين بين المفاعلات .

إن الأنماط الرئيسة لمجمل التفاعل الحادث خلال الإصلاح الوساطي هي التالية :

(1) نزع الهدروجين الذي يحول حلقي الألكانات إلى عطريات . المثال :

(2) التماكب النازع للهدروجن الذي يحول حلقي البنتانات إلى عطريات .
المثال :



(3) تمكيب الألكانات . المثال :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_2CH_3$$

(4) التحلق النازع للهدروجن في الألكانات . المثال :

(5) التكسير الهدرجي للألكانات . المثال :

$$C_7H_{16} \xrightarrow{H_2} C_3H_8 + C_4H_{10}$$

يعود تحسين عدد الأوكتان الحاصل بالإصلاح الوساطي إلى حد بعيد إلى تشكل فحوم هيدروجينية عطرية ذات أعداد أوكتان عالية جداً كما رأينا في المقطع 2 — 10 . يمكن أن نفهم الآن سبب كون الإصلاح الوساطي غير مجد في رفع درجة أجزاء التقطير المباشر المنخفضة الغليان : وهذه الأجزاء تحتوي بصورة رئيسة على مركبات يقل فيها عدد ذرات الكربون عن الست ذرات فلا يمكن تحويلها إلى فحوم هيدروجينية عطرية .

لاتتضح وظيفة الهيدروجين المضاف في الإصلاح مباشرة، وذلك أن التفاعلات التي تتشكل فيها العطريات هي تفاعلات نازعة للهدرجين ، وتكون في صالحها ضغوط الهيدروجن الجزئية المنخفضة . وفي الواقع تعد إضافة الهيدروجين ضرورية لكبت تشكل مادة كربونية عالية الوزن الجزيئي تدعى « الكوك » والتي تتوضع بدورها على الوسيط وتُخَمِّلُه . إن تشكل الكوك المفروض أنه يشتمل على اتحاد تفاعلات التماثر ونزع الهيدروجين هو الجانب الأعم لتفاعلات الطور الغازي المرتفعة درجة الحرارة .

وقد بلغت الطاقة الانتاجية للإصلاح الوساطي :

في المملكة المتحدة للعام 1978 : 444000 برميل يومياً .

في الولايات المتحدة للعام 1978 : 3782000 برميل يومياً .

3 ـ 6 آلية الإصلاح الوساطي Mechanism of Catalytic Reforming

يبدي البحث في آليات تفاعلات الطور الغازي المتغاير الوساطة صعوبات جمة ، ذلك أن التفاعل يحدث على سطح الوسيط ، وتبقى الآليات المقترحة لتفاعلات الإصلاح آليات تخمينية بعض الشيء .

نزع هيدروجن حلقي الهكسانات

DEHYDROHGENATOIN OF CYCLOHEXANES

يحدث نزع هيدروجين حلقي الهكسان وأقرانه بسهولة ويسر فوق وسطاء متنوعة نازعة للهدروجين ، ولا حاجة إلى وسيط ثنائي الوظيفة . يجري التفاعل بمنتهى السرعة تحت شروط الإصلاح .

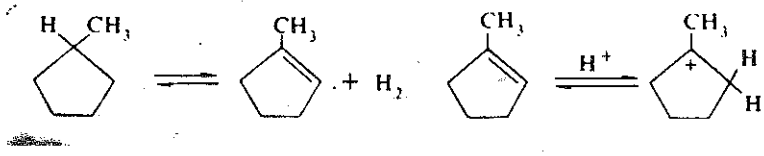
التمكيب النازع للهيدروجن في حلقي البنتانات

DEHYDROISOMERISATION OF CYCLOPENTANES

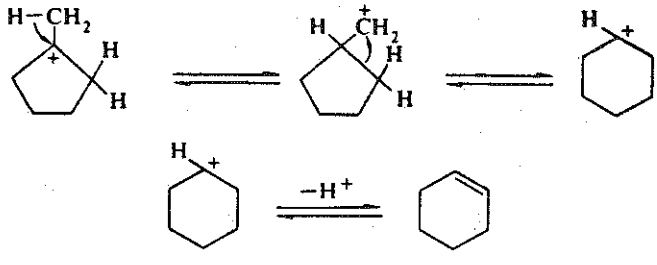
لايستطيع حلقي البنتان نفسه معاناة هذا التفاعل بسبب احتوائه على

خمس ذرات كربون .

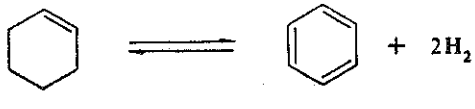
إن نموذجي موقع الوسيط ضروريان في التمكيب النازع للهدروجين وقد اقترح حدوث اتحاد بين تفاعلات نزع الهدروجين وتفاعلات شاردة الكربونيوم . وهكذا باستخدام متيل حلقي البنتان كمثال ، فإن نزع الهيدروجين يحدث في موقع الهدرجة ـ نزع الهيدروجين لإعطاء متيل حلقي البنتن الذي يتبرتن في الموقع الحمضي إلى شرجبة متيل حلقي البنتيل :



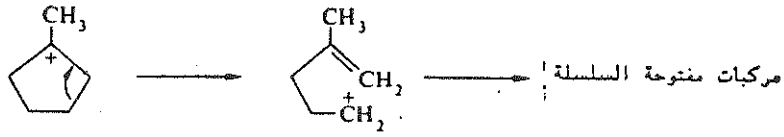
ففي الموقع الحمضي تتماكب شرجبة متيل حلقي البنتيل إلى شرجبة حلقي الهكسيل التي تتحول بعد ذلك ـ بفقدان بروتون ـ إلى حلقي الهكسين :



ثم ينزع حلقي الهكسن هيدروجينه متحولاً إلى بنزن في موقع الهدرجة ـ نزع الهيدروجين :



ويمكن أن يحدث تفاعل جانبي هو تفاعل فتح شرجبة حلقي البنتيل :



يحدث هذا النمط من التفاعل إلى مدى مرموق ، ويكون البنزن الناتج من متيل حلقي البنتان أصغر مردوداً إلى حد بعيد من حلقي الهكسان تحت شروط مماثلة .

تمكيب الألكانات ISOMERISATION OF ALKANES

يعتقد أن هذه التفاعلات تشتمل على نموذجي الموقع ، فالألكان ينزع هيدروجينه في موقع الهدرجة – نزع الهيدروجين إلى ألكن ،ويبرتن الألكن الناتج في الموقع الحمضي :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2CH{=}CHCH_3 + H_2$$

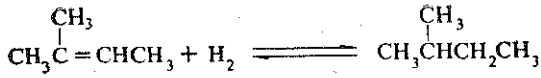
$$CH_3CH_2CH{=}CHCH_3 \xrightleftharpoons{H^+} CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_3$$

تقود إعادة ترتيب شاردة الكربونيوم التي يليها فقدان بروتون إلى إنتاج ألكن مماكب للألكن المتشكل أصلاً بنزع الهيدروجين :

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}CH_2CH_3$$

$$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}CH_2CH_3 \xrightleftharpoons{-H^+} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CHCH_3$$

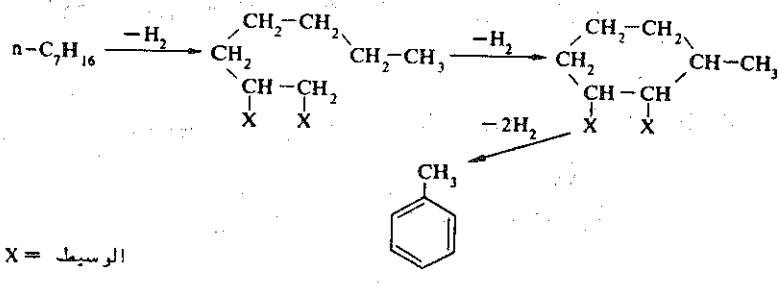
يترتب على هدرجة الألكن في موقع الهدرجة – نزع الهيدروجين تشكل ألكان متماكب مع الألكان الأصلي :



تحلق الألكانات النازع للهيدروجن DEHYDROCYCLISATION OF ALKANES

إنه أعقد التفاعلات الحادثة في الإصلاح ، ومن المرجح أن يكون أقلها أهمية . إن نموذجي الموقع ضروريان لحدوث هذا التفاعل ، وعلى حين أن التمكيب النازع للهدروجين لحلقي البنتانات المتبادلة سيحدث على مزيج من الوسطاء الحمضية والنازعة للهاروجين فإن التحلق النازع للهاروجن يتطلب وسيطاً حقيقياً ثنائي الوظيفة ، يتواكب فيه نموذجا الموقع تواكباً وثيقاً .

وبلغة أوضح ، إن الآلية المقبولة لهذا التفاعل هي الآلية التي اقترحها « بيتكتلي PITKETHLY » و « استاينر STEINER » و « تويغ TWIGG » في حوالي العام 1940 . ومن المقترح أن ينزع الألكان هيا روجينه متحولاً إلى ألكن يمتص على الوسيط عند ذرتي كربون الرابطة المزدوجة ، ويحدث غلق الخاتم بين إحدى ذرتي الكربون الممتصتين وذرة كربون في الطور الغازي ، مثلاً :



X = الوسيط

إلا أن تفاصيل تفاعل الغلق الخاتمي غير مفهومة تماماً حتى الآن .

التكسير الهدرجي HYDROCRACKING

لقد نوقش التكسير الهدرجي في المقطع 3 ـ 10 .

3 ـ 7 التكسير الوساطي Catalytic Cracking

كان الاستخدام الأول للتكسير في عمليات المصفاة في الولايات المتحدة في العام 1912 ، وقد كان هذا التكسير حرارياً (١) . لم يكن الهدف في بداية الامر زيادة المردود بالغازولين الناتج من زيت خام معطى ، ولكن ما إن بدأت بعد ذلك نسب ضغط محركات السيارات بالازدياد حتى توضحت ميزة أخرى يعطيها الإجراء ، وهي تمتع الغازولين الناتج بالتكسير الحراري بعدد أوكتان أعلى بكثير من عدد أوكتان غازولين التقطير المباشر . وزاد استخدام هذا الإجراء ازدياداً عظيماً في بواكير العام 1940 . ومع ذلك فقد فاق إجراء التكسير الوساطي الذي أدخل في العام 1936 — من حيث مميزاته — التكسير الحراري من حيث المردود بالغازولين المنتج وجودته ، مما أدى إلى انتشار استخدامه إلى ما ى بعيد في عمليات المصفاة .

رأينا في الفصل الثاني أن اللقائم المستخدمة في التكسير الوساطي هي مواد تم الحصول عليها بتقطير بُقاية التقطير الجوي تقطيراً تحت الخلاء — قطارة التقطير تحت الخلاء — وإلى حد ما زيوت الغاز (الغازويل) ولا يمكن استخدام بُقاية التقطير الجوي كما هي لاحتوائها على مكونات قد تخمل الوسيط .

ينجز التكسير بتماس بخار اللقيم للوسيط الحمضي لعدة ثوان في

(١) يختلف إجراء المصفاة للتكسير الحراري اختلافاً شديداً عن نموذج التكسير الحراري المستخدم في إنتاج الإتيلن الذي كنا قد صادفناه سابقاً . إنه ينجز تحت شروط من درجة الحرارة والضغط خصصت لجعل إنتاج الغازولين في شكله الأمثل فيكون أفضل تشكلا من المنتجات الغازية .

مجال من درجات الحرارة يتراوح بين 460 و 520 °م تقريباً وتحت الضغط الجوي . لقد كانت الوسطاء الأشيع استخداماً حتى وقت قريب السيليس ـ ألومين وأتربة مختلفة موجودة في الطبيعة . ومنذ العام 1964 غدا المنخل الجزيئي (أو وسطاء الزيوليت الأعلى فعالية بكثير) ذا أهمية متزايدة . هذا ويتم فصل المنتجات بالتقطير .

يبين الجدول 3 ـ 1 المنتجات الحاصلة في عملية تجارية نموذجية . يمكن أن نرى فيه الألكانات والألكنات من C_1 حتى C_4 بالاضافة إلى الغازولين والمنتجات الأعلى غلياناً .

إن التكسير الوساطي مصدر هام للبروبن وضروب البوتن . وهو ليس هاماً من حيث كونه مصدراً للإتيلن ، لأنه لايتشكل إلا بنسب صغيرة ، وستتضح أسباب ذلك عند مناقشة الآلية .

إن الجدول 3 ـ 1 يشير إلى أن « الكوك » (المادة الكربونية العالية الوزن الجزيئي) يتشكل في التفاعل بمقادير ضخمة تماماً . ويتوضع هذا الكوك على الوسيط فيخمله ، ومن هنا نشأت الاحتياطات المتخذة لتجديد الوسيط في تصميم إجراءات التكسير الوساطي .

لقد استخدم إجراء هودري Houdry ـ وهو أول إجراء عمل به ـ عدداً من المفاعلات ذات السرير الثابت ، والتي يقوم أحدها دائماً بالتجديد فيحرق الكوك عن الوسيط ، وذلك بالهواء الذي يمر عبر المفاعل . يتطلب هذا النموذج من الإجراء الدوري جهاز مراقبة شاد التعقيد يقوم بالتحويل من مفاعل إلى آخر ، وقد استبدلت به الآن وعلى نطاق واسع إجراءات أكثر حداثة ينتقل فيها الوسيط باستمرار من المنطقة التفاعلية للتجديد خلال العملية . إن أكثر هذه الإجراءات الحديثة استخداماً

الجدول 3 – 1

التكسير الوساطي لقطارة التقطير تحت الخلاء

(د . غ 350 — 550 °م من زيت الشرق الأوسط الخام)

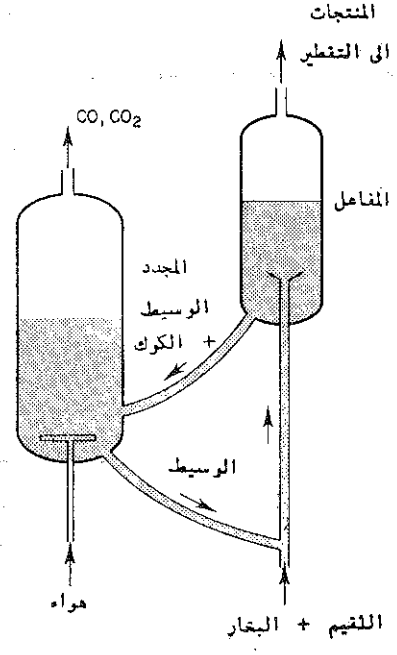
المنتـــج	المردود (% وزناً)
H_2S	0.75
H_2	0.25
CH_4	1.4
C_2H_4	0.6
C_2H_6	1.2
C_3H_6	4.2
C_3H_8	1.9
$i-C_4H_8$	1.9
$n-C_4H_8$	3.5
$i-C_4H_{10}$	3.3
$i-C_4H_{10}$	1.0
الغازولين	36.5
الغازويل	15.0
البقاية (فوق 340° م)	22,7
الكوك	5.7

مصدر المعطيات :

R.J.H. Gilbert and W.N.N. Knight (British Petroleum Company ltd.) Preprint No. 67, Symposium on Quality Criteria for Catalytic cracking Stocks and Methods of preparation, American Institute of Chemical Engineers, December 1959.
By permission of British Petroleum Company Ltd.

هي **إجراءات السرير الانسيابي** . وفي هذه الإجراءات ينجز التكسير في مفاعل ذي سرير انسيابي ينزاح فيه تيار الوسيط باستمرار ويلقم إلى المجدد ذي السرير الانسيابي حيث يُحرق الكوك ، ويعود الوسيط المتجدد باستمرار إلى مفاعل التكسير . تأتي الحرارة التي تتطلبها مفاعلات التكسير ، والتي هي بمجملها تفاعلات ماصة للحرارة من حرارة احتراق الكوك ،

وينقل الوسيط المتجدد الحار هذه الحرارة إلى مفاعل التكسير (أنظر الشكل 3 — 1) .



الشكل 3 — 1 جهاز التكسير الوساطي ذو السرير الانسيابي

لقد بلغت الطاقة الانتاجية للتكسير الوساطي :

في المملكة المتحدة للعام 1978 : 220000 برميل يومياً .

في الولايات المتحدة للعام 1978 : 495700 برميل يومياً .

3 — 8 آلية التكسير الوساطي — التفاعلات الرئيسة

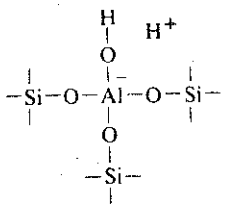
Mechanism of Catalytic Cracking – primary Reactions

إن لقائم التكسير الوساطي المستخدمة هي خلائط في منتهى التعقيد ، وليس البحث في التفاعلات التي يتضمنها تكسير مخزون التلقيم التجاري

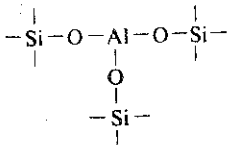
ممكناً بالتقنيات المتوافرة في الوقت الحاضر .

لقد نتجت المعرفة الحالية لآلية التكسير الوساطي من التجارب التي أجريت على مركبات نموذجية صرفة . وحتى مع أمثال هذه المركبات فإن التفاعلات الحادثة هي تفاعلات معقدة جداً وبعيدة عن أن تفهم فهماً تاماً ، ولا علينا نحن هنا أن نناقشها على نحو شامل وكامل . إننا سنقتصر على اعتبار أشهر التفاعلات التي تقود إلى انقاص الوزن الجزيئي ، وعلى الإشارة إلى بعض مايحدث من تفاعلات أخرى .

لقد تم الاتفاق عموماً على أن التكسير الوساطي يتضمن مركبات وسطية هي شوارد كربونيوم ، وأن الوسيط يعمل بتوليده لشوارد الكربونيوم على سطحه . ولا تعرف طبيعة المواقع الفعالة معرفة مؤكدة . ويقول أحد الاقتراحات عن طبيعة هذه المواقع في وسطاء السيليس — ألومين إنها تكون في الزمر Si^{4+} : O : Al^{3+} على السطح . ويتوقع في مثل هذه الزمر ، أن يكون لذرة الألومنيوم فعالية حمض لويس ، أو فعالية حمض برونستد بحضور الماء .



موقع حمض برونستد



موقع حمض لويس

أما المواقع في وسطاء المنخل الجزيئي فهي مواقع أكثر تعقيداً .

لننظر أولاً في تكسير ألكان التقطير المباشر باستخدام نظامي الهكساديكان كمثال . والسؤال المطروح أولاً هو الطريقة التي تتولد فيها

شوارد الكربونيوم في الجملة . هناك عدد من الاقتراحات لمعرفة الكيفية التي يتم فيها ذلك . وأحد هذه الاقتراحات أن مقداراً صغيراً من الألكن ينتج من التكسير الحراري لبعض اللقيم ويقوم الوسيط ببرتنته :

$$C_{16}H_{34} \xrightarrow[\text{حراري}]{\text{تكسير}} C_n H_{2n} \xrightarrow{H^+} C_n H^+_{2n+1}$$

ويقول اقتراح آخر إن الوسيط يجرد الألكان من شاردة هدريد :

$$C_{16}H_{34} + Cat \longrightarrow C_{16}H^+_{33} + Cat\ H^-$$

حيث Cat الوسيط .

وما ان تنتج الألكنات في تفاعل التكسير ، وحالما يغدو التفاعل ماضياً قُدُماً حتى يستمر التزويد بشوارد الكربونيوم .

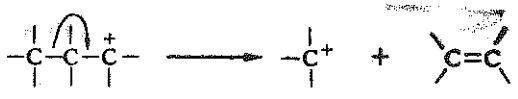
إن الخطوة الأولى في تفاعل جزيء نظامي الهكساديكان هو تجريده من شاردة هدريد بشاردة كربونيوم سواء أتولدت وفق المناقشة أعلاه أم نشأت في التفاعل السلسلي (انظر مايلي) ، أم من قبل الوسيط . تتم إزاحة هدروجن من زمرة المتيلين لإعطاء شاردة كربونيوم ثانوية بصورة جوهرية بسهولة ويسر أكثر من إزاحة هدروجن من زمرة المتيل لإعطاء شاردة كربونيوم أولية ثابتة . زد على ذلك أن هناك 28 ذرة هدروجين متيلنية إذا ماقورنت بذرات الهدروجين المتيلية الست فقط في نظامي الهكساديكان ، بحيث تسود شوارد الكربون الثانوية على نطاق واسع في المنتجات البدائية لتجريد شاردة الهدريد :

$$C_{16}H_{34} + R^+ \xrightarrow{(\text{مثلا})} C_5H_{11}\overset{+}{C}HC_{10}H_{21} + RH$$

وحتى إذا ماتشكلت شاردة كربونيوم أولية عند التجريد ، فإن

بالإمكان حدوث التمكيب إلى شاردة ثانوية أكثر استقراراً بسهولة ويسر كبيرين وذلك بانزياحات — 1 ، 2 للهدريد . وعموماً من المعقول أن نتوقع وفرة كبيرة في الشوارد الثانوية . [كما تحدث أيضاً إعادات ترتيب هيكلية (راجع المقطع 3 ـ 3) . ولتبسيط المناقشة التي لن ننظر في ذلك في هذه المرحلة ، بل سنرى لاحقاً بأن لها تأثيرات هامة في خواص الغازولين الناتج] .

وإحدى مميزات شوارد الكربونيوم الهامة أهمية أساسية في التكسير الوساطي هو ميلها إلى معاناة الانشطار بِتا ، أي انفصامها من خلال الرابطة كربون — كربون التي تلي ذرة الكربون المشحونة لتعطي ألكناً وشاردة كربونية أصغر قداً :



تستطيع شرجبة الهكسادسيل المرئية في الأعلى أن تعاني انشطاراً بِتا في اتجاهين ، يُرى أحدهما فيما يلي :

$$C_5H_{11}\overset{+}{C}H-CH_2-CH_2C_8H_{17} \longrightarrow C_5H_{11}CH{=}CH_2 + {}^{+}CH_2C_8H_{17}$$

تتماكب شاردة الكربونيوم الأولية بسرعة بالازاحات — 1 ، 2 للهدريد إلى شوارد ثانوية :

$$C_8H_{17}CH_2^{+} \xrightarrow{\text{مثلا}} C_4H_9CH_2CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_3$$

ومن المسلم به حدوث ذلك بالتعاطف مع الانشطار بحيث تتوافق المتطلبات الطاقية للانشطار مع متطلبات إنتاج شاردة ثانوية وألكن .

يمكن أن نرى آنياً أن أصغر ألكن قد ينتج بالانشطار — بِتا لشاردة

كربونيوم ثانوية هو البروبن ، وان تشكل الإتيلن يتطلب شطر شاردة كربونيوم أولية :

$$RCH_2CH_2CH_2^+ \rightarrow RCH_2^+ + CH_2{=}CH_2$$

ولما كان تركيز شوارد الكربونيوم الأولية في الحماة منخفضاً لذلك لايتشكل إلا مقدار صغير من الإتيلين .

إن بإمكان شاردة الكربونيوم المتشكلة بالانشطار – بتا وبإعادة ترتيب أن تعاني انشطاراً لاحقاً . ولنأخذ الشرجبة C_6 المرئية في الأعلى مثالاً على ذلك :

$$C_4H_9CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \longrightarrow C_4H_9CH_2^+ + CH_2{=}CHCH_2CH_3$$

$$C_4H_9CH_2^+ \longrightarrow (\text{مثلا})\ CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_3$$

ويتضمن الأسلوب البديل للانشطار في هذه الحالة تشكل شرجبة متيل :

$$C_4H_9CH_2CH_2\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow C_4H_9CH_2CH_2CH{=}CH_2 + CH_3^+$$

إن المتطلبات الطاقية لهذا التفاعل هي أعلى مما تتطلبه إزاحة شاردة تحتوي على ثلاث ذرات كربون أو يزيد (والتي قد تتماكب إلى شرجبة ثانوية خلال تفاعل الانشطار ، ويحدث أسلوب الانشطار هذا ببطء نسبياً ، كما يقوم بذلك الانشطار إلى شرجبات الإتيل . ونتيجة لذلك وعندما لاتستطيع تفاعلات الانشطار – بتا التي تبحث في تشكل شاردة الكربونيوم أن تنفصم لإعطاء شاردة كربونيوم تحتوي على ثلاث ذرات كربون أو يزيد فإن تجريد شاردة هيدريد يغدو ممرّ التفاعل الرئيس إلى الشاردة :

$$C_5H_{11}^+ + C_{16}H_{34} \longrightarrow C_5H_{12} + C_{16}H_{33}^+$$

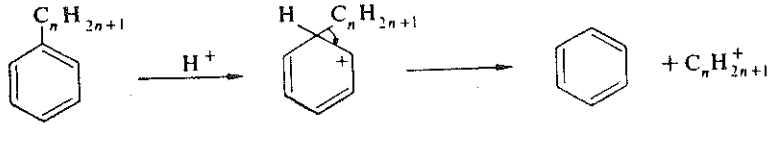
وهكذا يكون التفاعل تفاعلاً سلسلياً ، فهو ما إن يبدأ حتى يتم الكثير من إنتاج شرجبات الهكسادسيل بتجريد شاردة الهدريد بشوارد كربونيوم صغيرة .

لقد نوهنا سابقاً عن حدوث إعادة ترتيب في هيكل شوارد الكربونيوم وسبب حدوث إعادة الترتيب في الواقع هو علو تفرع الألكانات والألكنات المتشكلة في التفاعلات المذكورة أعلاه أكثر من كونها خطية كما أشرنا إلى ذلك سابقاً . وهذا جانب مرغوب فيه كثيراً في الاجراء نظراً لأن للمركبات المتفرعة كما سبق أن رأينا أعداد أوكتان أعلى من مماكباتها المستقيمة السلسلة .

تنطبق المناقشة السابقة على تكسير ألكان مستقيم السلسلة . ويمكن أن نفهم من ذلك أن تكسير الألكانات متفرعة السلسلة سيتضمن تفاعلات مماثلة . إن تكسير حلقي الالكانات هو أكثر تعقيداً ، ولم تحدد مميزاته بصورة جيدة . ويحدث تكسيرها في السلاسل الجانبية وفي الخاتم معاً .

إن ألكيل العطريات التي تحتوي سلسلتها الجانبية على ذرتي كربون أو تزيد تعاني التكسير بسهولة ويسر فتفقد السلسلة الجانبية على شكل ألكن .

وهذا التفاعل هو بالفعل عكس ألكلة فريدل — كرافت للفحوم الهيدروجينية العطرية بالألكنات (انظر المقطع 7 – 11) . إنه يتضمن برتنة الخاتم العطري إلى شاردة أرنيونيوم ARENEONIUM التي تتخلى بعدئذ عن شاردة كربونيوم :



وتفقد شاردة الكربونيوم بروتوناً لتعطي الألكن :

$$C_nH^+_{2n+1} \xrightarrow{-H^+} C_nH_{2n}$$

ولا يتأثر الحاتم العطري نفسه تأثراً جوهرياً تحت شروط التكسير .

3 ـ 9 آلية التكسير الوساطي ـ التفاعلات الثانوية

Mechanism of Catalytic Cracking – Secondary Reations

إن بإمكان الألكنات المتشكلة في التكسير معاناة تفاعلات مختلفة لاحقة . وأبسط هذه التفاعلات هو هجرة الرابطة المزدوجة باتجاه مركز السلسلة ، ويمكن بسهولة ويسر تخيل حدوثه ببرتنة متنوعة بنزع للبروتون مثلاً :

$$C_4H_9CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} C_4H_9CH_2\overset{+}{C}HCH_3 \xrightarrow{-H^+} C_4H_9CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{\text{الخ}}$$

ونظراً لكون الألكنات غير النهائية ذات أعداد أوكتان أعلى من الألكنات النهائية فإن التفاعل تفاعل مرغوب فيه .

ويمكن حتماً حدوث تكسير الألكنات ، فالبرتنة تحولها بسهولة ويسر إلى شوارد كربونيوم ، وبإمكان هذه الشوارد أن تعاني تفاعلات تكسير من النمط المناقش مسبقاً . وعموماً يتضمن تكسير ألكان إلى ألكن وألكان أصغر قداً سحب هيدروجن من جزء آخر ما من الجملة . وهكذا :

$$C_8H_{16} \xrightarrow{H^+} C_8H^+_{17} \longrightarrow C_4H_8 + C_4H^+_9$$

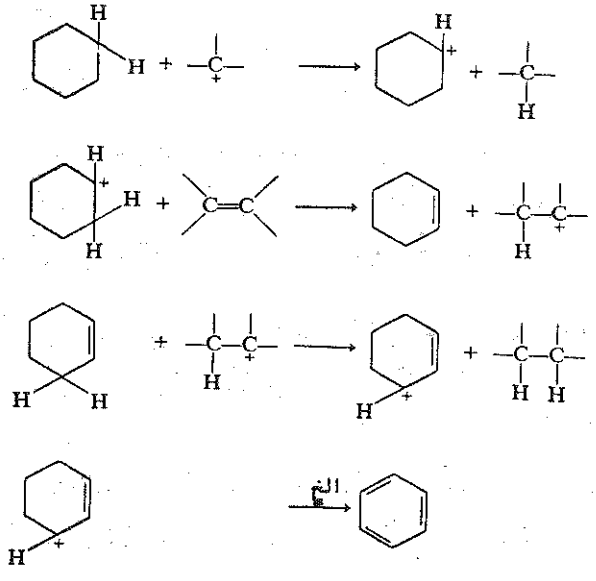
$$C_4H^+_9 + RH \longrightarrow C_4H_{10} + R^+$$

وبالاجمال :

$$C_8H_{16} \xrightarrow{2H} C_4H_8 + C_4H_{10}$$

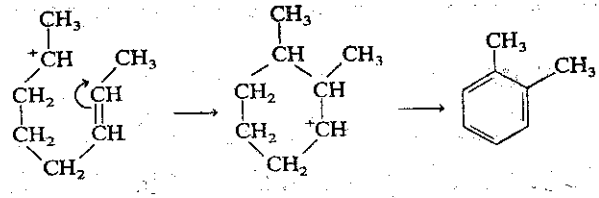
على هذا النموذج من التفاعل أن يحدث والحالة هذه متعاطفاً مع نزع هيدروجن مركبات أخرى من الخليط التفاعلي . كما يمكن أن تقود تفاعلات نقل هيدروجن مماثلة أيضاً إلى تحويل الألكنات إلى ألكانات .

تعاني ضروب متنوعة في هذا النمط من تفاعلات نقل الهيدروجين نزعاً للهيدروجن . مثلاً ، يُقترح تحول حلقي الهكسان وأقرانه إلى عطريات وذلك بسلسلة من تفاعلات هذا النمط المبين في الأسفل (ملاحظة : لاترى في الترسيمة التالية إلا ذرات الهيدروجين التي تشتمل عليها الخطوة المعنية) :



ويلاحظ خلال التكسير تشكل العطريات من مركبات مفتوحة السلسلة ومن الآليات المحتملة لحدوث ذلك تحلق شاردة كربونيوم ألكنيلية متبوع بتفاعلات نقل هيدروجين من النمط الذي جئنا على مناقشته ، مثلاً :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH{=}CHCH_3 + R^+ \longrightarrow$$
$$CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_2CH_2CH{=}CHCH_3 + RH$$



ويعتقد أن اتحاد تفاعلات التماثر مع تفاعلات نقل الهدروجن يتضمن تشكل الكوك .

3 ـ 10 التكسير الهدرجـــي Hydrocracking

يشتمل التكسير الهدرجي ـ كما ينطوي على ذلك اسمه ـ على اتحاد التكسير والهدرجة . لقد غدا التكسير الهدرجي عظيم الأهمية في التكرير ، وبصورة رئيسة في الولايات المتحدة خلال السنين الخمس عشرة الماضية .

ففي التكسير الهدرجي يعالج اللقيم بالهيدروجن فوق وسيط ثنائي الوظيفة يتمتع بفعالية هدرجة وتكسير ، في الدرجة 340 إلى 420° م وتحت ضغط 65 إلى 135 جواً . يقدم السيليس ـ ألومين أو ضروب الزيوليت وظيفة التكسير في الوسيط وقد يكون النيكل أو التنغستين أو البلاتين أو البالاديوم مثلاً مكون الهدرجة . ويقترح بأن تكون تفاعلات التكسير الأولية من الناحية الجوهرية كتفاعلات التكسير الوساطية باستثناء أن الألكنات المتشكلة هنا سرعان ما تتهدرج إلى ألكانات . مما يحول دون معاناة الألكنات للتفاعلات الثانوية وعدم تشكل الكوك .

إن تكنولوجيا الإجراء للتكسير الهدرجي مختلفة تماماً عن تكنولوجيا الإجراء للتكسير الوساطي . ونظراً لأن توضع الكوك لايحدث فلا حاجة

لتجديد الوسيط ، ويمكن معه استخدام مفاعلات السرير الثابت . إن التفاعل عموماً تفاعل ناشر للحرارة بحيث يحتاج المفاعل إلى تبريد وليس إلى تسخين .

وبسبب الضغوط المرتفعة التي يستلزمها التفاعل ، والاستهلاك الكبير للهدروجن ، فإن التكسير الهدرجي هو اجراء أكثر كلفة تشغيل من التكسير الوساطي . زد على ذلك أن غازولين جهاز التكسير الهدرجي ذو عدد أوكتان منخفض نسبياً ، مما يوجب إصلاحه وساطياً قبل التمكن من استخدامه غازولين محركات . يستخدم التكسير الهدرجي متمماً للتكسير الوساطي أكثر من كونه بديلاً له . يمكن مثلاً استخدامه لتكسير منتجات التكسير الوساطي التي تفوق في درجات غليانها نطاق غليان الغازولين . وبما أنها تحتوي على نسب عالية من الفحوم الهدروجينية العطرية متعددة النوى ، فهي مقاومة نسبياً للتكسير الوساطي اللاحق . ويفيد التكسير الهدرجي بصورة خاصة عندما يُرغب في إنقاص إنتاج زيت الوقود الثقيل في المصفاة إلى حده الأدنى . وهذا هو الوضع النموذجي في الولايات المتحدة .

وقد بلغت الطاقة الإنتاجية للتكسير الهدرجي :

في المملكة المتحدة للعام 1977 : 44000 برميل يومياً .

في الولايات المتحدة للعام 1977 : 913000 برميل يومياً .

الفصل الرابع

تفاعلات الالكانات وحلقي الالكانات

Reactions of Alkanes and Cycloalkanes

II - الإجراءات البتروكيماوية

II - Petrochemical processes

لقد ناقشنا في الفصل الثاني باختصار كيفية استخدام منتجات المصفاة والغاز الطبيعي من حيث كونها لقائم تغذية كيماوية ، وسننظر في هذا الفصل ببعض التفصيل في معظم الإجراءات البتروكيماوية الكلية التي تعتمد على الأجزاء النفطية والغاز الطبيعي . وسنتناول في الفصول الأخيرة الإجراءات الأخرى التي تشتمل على تفاعلات الألكانات : الكلورة والأكسدة ونزع الهيدروجن .

4 ـ 1 إنتاج الإتيلن بالتكسير الحراري

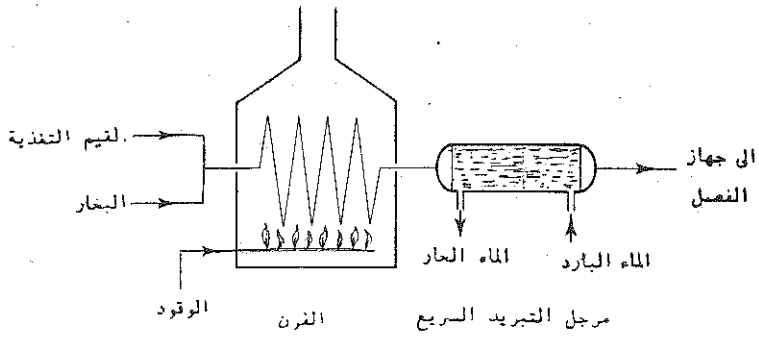
Ethylene Production by Thermal Cracking

إن إنتاج الإتيلن بالتكسير الحراري هو أحد أحجار الزاوية في الصناعة البتروكيماوية . وهو ينجز على سلم كبير جداً ، فقد بلغ الإنتاج

العالمي من الإيتلن رتبة 30 مليون طن في السنة عنـد كتابة هذه السطور وهو أساس صناعة نطاق عريض جداً من الكيماويات العضوية . ففي الولايات المتحدة اعتمدت صناعة الإتيلين في أغلبها على **الإتان والبروبان** وذلك للأسباب التي نوقشت في الفصل الثاني ، وتعد **النفتا** في أغلب البلاد المتطورة الأخرى لقيم التغذية الشائع (أنظر الجدول 2 ـ 6) .

إن جوهر التكسير الحراري هو في تسخين اللقيم الممزوج بالبخار إلى درجة من الحرارة تقع في النطاق 750 ـ 930° م ، ويسمح للمزيج بالتفاعل ثم يبرد إلى حوالي النطاق 300 ـ 400° م على أن يستغرق كل ذلك أقل من ثانية . ويمكن أن نتصور ما لذلك من أهمية من الناحية الهندسية . وقد جرى على مرّ السنين عدد من المحاولات لحل هذه المشكلة، لكن استخدام **الأفران الأنبوبية** كما هو موصوف أدناه قد غدا الآن الاستخدام القياسي تقريباً .

يمزج لقيم التغذية والبخار ويمرر خلال أنبوب معدني يتراوح قطره مابين 5 و 14 سم ، ويتراوح طوله مابين 60 و 120 م ، ويسخن في فرن يحرق الغاز أو الزيت ، ويلف الأنبوب أو يطوى بحيث يكون الفرن مكتنزاً بصورة معقولة فيتسع لعدد من هذه الأنابيب . وقد يضم مصنع حديث طاقة إنتاجه السنوية 450 000 طن مابين 12 و 15 من هذه الأفران . وتبرد الغازات المنبثقة من الفرن إلى درجة حرارة تتراوح مابين 300 و 400° م في مبادل حراري كثيراً مايطلق عليه اسم مرجل التبريد السريع ، وتستخدم هذه الحرارة في توليد البخار . ثم يُزاد في تبريد الغازات بالتماس المباشر مع زيت أو ماء . ويري الشكل 4 ـ 1 فرناً ومرجل تبريد سريع في شكل تخطيطي مبسط . تجمع الغازات الآتية من جميع أفران المصنع معاً وتفصل المنتجات بالتقطير .



الشكل 4 — 1 مصنع الإتيلن — الفرن ومرجل التبريد السريع

ويُري الجدول 4 ـ 1 التوزيعات النموذجية لمنتجات التكسير . وكما هو متوقع فما إن يتم الانتقال من الإتان مروراً بالبروبان إلى لقائم

الجدول 4 — 1

التوزيعات النموذجية للمنتجات في التكسير الحراري (الوزن %)

	لقيم التغذية			
	الإتان	البروبان	البوتان	النفتا
الهيدروجين	3.2	1.2	0.7	1.0
المتان	5.1	25.3	23.3	15.0
الاستيلن	0.2	0.3	0.5	0.6
الإتيلن	47.7	36.6	31.2	31.3
الإتان	37.7	6.5	7.3	3.4
البروبن	2.1	14.1	17.8	13.1
البروبان	0.4	8.1	0.9	0.6
البوتاديين	1.7	2.9	1.7	4.2
ضروب البوتن والبوتان			6.5	2.8
الغازولين	1.8	5.0	10.1	22.0
زيت الوقود(الفيول اويل)				6.0

التغذية السائلة ويزداد تعقيد المنتج بالتجريد حتى يغدو المزيج التفاعلي أكثر تعقيداً تدريجياً . وينعكس هذا الفارق على أقسام الفصل في مصانع التكسير . يكون قسم الفصل في المصنع الذي يعتمد على الإتان بسيطاً نسبياً ، على حين أن المصنع الذي يعتمد على النفتا هو في منتهى التعقيد ، ويشتمل على عدد كبير من أعمدة التقطير . وينعكس تعقيد أقسام الفصل في المصانع بدوره على تكاليفها الرئيسة كما هو موضح في الجدول 4 ـ 2 .

الجدول 4 ـ 2

التكاليف الرئيسة النسبية لمصانع الإتيلن

القيم	التكلفة الرئيسة النسبية
الإتان	1
البروبان	1,15
النفتا	1,4

إن أحد العوامل الهامة في اقتصاديات صناعة الإتيلن التي تجعل تكسير النفتا والغازويل (زيت الغاز) اقتصادياً هو جوهرياً المنتجات المرافقة عالية النسبة التي يمكن ايجاد استعمالات كيماوية لها .

السلم النموذجي للتشغيل (في مصنع جديد) : 300000 إلى 500000 طن من الإتيلن في السنة .

لقد بلغت الطاقة الانتاجية للاتيلن :

في المملكة المتحدة في العام 1978 : 1250000 طن .

في الولايات المتحدة في العام 1977 : 11182000 طن .

4 ـ 2 آلية تكسير الإتا Mechanism of Ethane Cracking

يتضمن التكسير الحراري تفاعلات سلسلية لجذور حرة .

إن تفاعل المبادرة الرئيس في تكسير الإتان هو الفصم المتجانس للروابط كربون ـ كربون :

$$CH_3CH_3 \longrightarrow 2CH_3\cdot$$

وسرعان مايحدث هذا الفصم في درجة حرارة الإجراء . ويحدث انشطار الروابط كربون ـ هيدروجين التي هي أقوى من الروابط كربون ـ كربون على مدى أقل من ذلك بكثير .

تستطيع جذور المتيل المتشكلة في تفاعلات المبادرة أن تجرد ذرات هيدروجين من الإتان :

$$CH_3\cdot + CH_3CH_3 \longrightarrow CH_4 + \cdot CH_2CH_3$$

ثم تحدث **تفاعلات الانتشار** التالية :

$$CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H\cdot$$
$$H\cdot + CH_3CH_3 \longrightarrow H_2 + \cdot CH_2CH_3$$

يحدث في كل سلسلة تفاعلية شرعت بالمبادرة عدد من هذه التفاعلات يولد كل منها جزي اتيلين .

إن **تفاعلات الانتهاء** الرئيسة هي :

$$2CH_3\overset{\cdot}{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$
$$CH_3CH_2\cdot + H\cdot \longrightarrow CH_3CH_3$$

يمكن أن نرى أن أول هذه التفاعلات هو إحدى الطرق التي ستتشكل

فيها منتجات عدد ذرات الكربون فيها أعلى منها في الإتيلين . وطريقة أخرى تتم بتفاعل الإتيلين مع جذور الإتيل :

$$CH_3CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot$$

$$[-H\cdot] \swarrow \qquad \searrow [+H\cdot]$$

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \qquad CH_3CH_2CH_2CH_3$$

4 ـ 3 آلية تكسير البروبان Mechanism of propane Cracking

تتم المبادرة في تكسير البروبان أيضاً بصورة رئيسة بفصم الروابط كربون ـ كربون :

$$CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot + \cdot CH_2CH_3$$

وهنا يكون الوضع أكثر تعقيداً منه في تكسير الإتان ، وباستطاعة جذور المتيل أن تقوم بتجريد ذرة هيدروجين من البروبان . وبإمكان جذور الإتيل أن تقوم بذلك إلا أن هناك مع الإتيل تفاعلاً بديلاً أيضاً كما رأينا سابقاً :

$$CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H\cdot$$

وبالتالي فإن بإمكان جذور البروبان أن تعاني تجريد ذرة هيدروجين بثلاثة أنواع تنتج في خطوات المبادرة ألا وهي : جذور المتيل وجذور الإتيل وذرات الهيدروجين :

$$CH_3CH_2CH_3 + \begin{matrix} CH_3\cdot \\ \text{أو} \\ CH_3CH_2\cdot \\ \text{أو} \\ H\cdot \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3CH_2CH_2\cdot \\ \text{او} \\ CH_3\dot{C}HCH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_4 \\ \text{او} \\ C_2H_6 \\ \text{او} \\ H_2 \end{matrix}$$

ويكون الهجوم على الموقع — 2 في البروبان مفضلاً من الناحية الطاقية ، ويكون الهجوم على الموقع — 1 مفضلاً من الناحية الاحصائية : وفي الواقع يحدث الهجومان .

إن بإمكان جذور نظامي البروبيل معاناة الانشطار — بتا كربون — كربون مؤدية إلى تشكل الإتيلين وجذور المتيل (راجع الانشطار — بتا في شوارد الكربونيوم ، المقطع 3 ـ 8) .

$$CH_3-CH_2-CH_2\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3\cdot$$

إن الانشطار — بتا كربون — هيدروجن الذي يعطي البروبن هو انشطار أبطأ بكثير بسبب كون الرابطة كربون — هيدروجين أكبر شدة .

وفي حالة جذور ايزوالبروبيل لايمكن حدوث سوى الانشطار كربون — هيدروجن :

$$CH_3\overset{\cdot}{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H\cdot$$

إنه الطريق الذي يتشكل فيه أغلب البروبن في التفاعل .

تهاجم جذور المتيل وذرات الهيدروجين المتشكلة — جزيئات أخرى من البروبان عاملة على استمرار السلسلة الحركية .

وكما في حالة تكسير الإتان فإن تفاعلات الانتهاء والتفاعلات اللاحقة للألكنات المتشكلة أصلاً تؤدي إلى تشكل منتجات أعلى عدد أوكتان من اللقيم .

4 ـ 4 تكسير النفتا ـ آلية تشكل الإتيلن

Naphtha Cracking – Mechanism of Ethylene Formation

عندما نصل إلى تكسير النفتا* ، يغدو الوضع أكثر تعقيداً بكثير ، ذلك أن مادة الانطلاق نفسها هي خليط معقد . ومع ذلك فإن شمول الآليات التي ناقشناها سابقاً تأخذ بعين الاعتبار بصورة مرضية توزع المنتج وتجاوبه مع التبدلات في شروط الاجراء وتركيب لقيم التغذية . وسنستخدم نظامي النونان مركباً نموذجياً لمناقشتنا .

وتتم مبادرة سلاسل التفاعل بأكملها تقريباً بانفصام حراري للروابط كربون ـ كربون :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow$$

$$(\text{مثلا})\ CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot + \cdot CH_2CH_2CH_2CH_3 \quad (1)$$

وبإمكان هذه الجذور معاناة سلسلة من تفاعلات الانشطار ـ بيتا معطية جزيء وإتيلين :

$$CH_3CH_2CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \quad (2a)$$

$$CH_3CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + CH{=}CH_2 \quad (2b)$$

و

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \quad (2c)$$

تعمل جذور الميتيل الناتجة في نهاية هذه التعاقبات على استمرار سلسلة التفاعل بتجريد جزيء الركازة من ذرة هيدروجين :

$$CH_3\cdot + C_9H_{20} \longrightarrow CH_4 + C_9H_{19}\cdot \quad (3)$$

---

* تطبق المناقشة المتبعة في المقاطع 4 ـ 4 و 4 ـ 5 و 4 ـ 6 على تكسير الغازويل أيضاً . وبقصد الإيجاز لن نتعرض إلى الغازويل في النص .

لقد رأينا أن بإمكان جذور الإتيل أن تتشكل من الاتيلن بفقدان ذرة هيدروجين لولا أن هذا أبطأ من الانشطار — بيتا كربون — كربون . وتتفاعل نسبة هامة من جذور الإتيل بتجريد جزيئات الركازة من ذرة هيدروجين :

$$CH_3CH_2\cdot \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H\cdot \qquad (4)$$

$$CH_3CH_2\cdot \xrightarrow{C_9H_{20}} CH_3CH_3 + C_9H_{19}\cdot \qquad (5)$$

إن ذرات الهيدروجين المتشكلة في التفاعل (4) هي أيضاً قابلة لتجريد جزيئات الركازة من ذرات الهيدروجن :

$$H\cdot + C_9H_{20} \longrightarrow H_2 + C_9H_{19}\cdot \qquad (6)$$

إن أغلب جزيئات الركازة تدخل التفاعل من خلال تجريد ذرة الهيدروجين [التفاعلات (3) و (5) و (6)] أكثر مما تجري بالانشطار كربون — كربون [التفاعل (1)] . وبما أن هناك عدداً من ذرات الهيدروجن الثانوية أكبر من عدد ذرات الهيدروجين الأولية ، وبما أن الروابط $—CH_2—$ أضعف من الروابط $—CH_3$ ، فإن الجذور المتشكلة بتجريد ذرة الهيدروجن هي بصورة رئيسة جذور ثانوية .

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_3\cdot \text{ (or } H\cdot \text{ or } C_2H_5\cdot) \longrightarrow$$
$$\text{(مثلاً)}\ CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}HCH_2CH_3 + CH_4 \text{ (أو } H_2 \text{ أو } C_2H_6) \quad (7)$$

يمكن أن نتبين أن الجذر الثانوي عندما يعاني انشطاراً — بتا ، فإن ألكناً غير الإتيلين ينبغي له أن يتشكل :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\dot{C}HCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot + CH_2{=}CHCH_2CH_3 \quad (8)$$

وبعدئذ بإمكان الجذر الأولي الناتج من هذا التفاعل معاناة انشطارات لاحقة ، ينتج من كل منها جزيء إتيلين :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + 2CH_2{=}CH_2$$

4 ـ 5 تكسير النفتا ـ فعل تركيب لقيم التغذية

Naphtha Cracking – The Effect of Feedstock Composition

لم ننظر حتى الآن إلا في الألكان المستقيم السلسلة . وطبعاً تحتوي النفتا أيضاً على ألكانات متفرعة السلسلة وحلقي ألكانات وعطريات .

يمكن أن نرى بسهولة ويسر أن الألكانات المتفرعة السلسلة ستعطي مراديد بالاتيلن أخفض مما تعطيه الألكانات المستقيمة السلسلة . فإذا أخذنا مثالاً على ذلك تكسير 3 ـ إتيل الهبتان فيكون الممر التفاعلي عندئذ كما يلي :

$$CH_3CH_2\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3CH_2\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2\dot{C}HCH_2CH_3 + CH_4$$

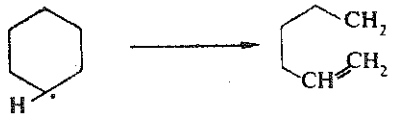
$$CH_3CH_2\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2\dot{C}HCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\overset{CH_2CH_3}{\overset{|}{C}}H\cdot + CH_2{=}CHCH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2\dot{C}HCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot + CH_2{=}CHCH_2CH_3$$

إذا مااهتم القارىء باختبار الطرق التي تتضمن تجريد ذرة هيدروجين من ذرات كربون أخرى بالاستخدام والتجربة فسيكون قادراً على إقناع

نفسه بأن المردود بالإتيلن منتجاً أولياً في هذا التفاعل هو أقل بكثير منه في تكسير نظامي النونان .

كما يمكن أيضاً أن نتوقع أن حلقي الألكانات تعطي مراديد بالاتيلين أخفض مما تعطيه الألكانات مستقيمة السلسلة ، وهذا مايحدث في الواقع . إن ضروب النفتا التي تحتوي على نسبة عالية من حلقي الألكانات **(المدعوة ضروب النفتا النفتينية)**، وبالإضافة إلى إعطائها مراديد منخفضة بالإتيلن فإنها تعطي مراديد أعلى بالبوتاديين ، أعلى مما تعطيه ضروب النفتا العالية البرفينية . يمكن أن نرى أن هذا يتفق مع الآلية بطريقة مرضية تماماً :



$$\cdot CH_2CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + \cdot CH_2CH_2CH{=}CH_2$$

$$\cdot CH_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{-H\cdot} CH_2{=}CHCH{=}CH_2$$

لاتتكسر الفحوم الهيدروجينية العطرية إلا في السلاسل الجانبية ، ذلك أن الخاتم العطري المستقر بالطنين (التجاوب) يصمد بقوة إلى فعل التكسير . ولا يتشكل الإتيلين إلا بقدر ماينشأ منه في تكسير السلسلة الجانبية .

يمكن أن نفهم من المناقشة المذكورة أعلاه أن نموذج النفتا المفضل لصنع الإتيلن هو ذلك الذي يحتوي على نسبة عالية من الألكانات مستقيمة السلسلة .

4 ـ 6 تكسير النفتا ـ تأثير شروط الإجراء

Naphtha Cracking – The Effect of process Conditions

يمكن أن نرى من مناقشاتنا لآلية تشكل الإتيلين في تكسير النفتا بأننا كي نحصل على الإتيلن بمردود أعظمي يستحسن أن تعاني الجذور الألكيلية الأولية ما إن تتشكل في التفاعل (1) (الفصم المتجانس لسلسلة الألكيل) أو التفاعل (8) (الانشطار بتا للجـذر الثانوي) ، أعظم عدد ممكن من تفاعلات الانشطار ـ بتا إن التفاعلات التي تحرفها عن هذا المسار تخفض المردود بالإتيلين .

إن تفاعلاً كهذا هو تزاوج مابين جذرين أوليين لإعطاء ألكان :

$$RCH_2^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2R' \longrightarrow RCH_2CH_2R' \qquad (9)$$

وعلى الرغم من أن بإمكان الألكانات المتشكلة هكذا أن تعاني تكسيراً لاحقاً ، إلا أنها تدخل التفاعل عادة من خلال تجريد ذرة هيدروجن لتعطي جذراً ثانوياً ، وسيعطي أول انشطار ـ بتا لهذا الجذر ألكناً غير الإتيلن .

ويعد تفاعل النقل السلسلي الذي يتضمن تجريد ذرة هيدروجين عن جزيء الركازة عن طريق جذر أولي وسطي تفاعلاً غير مرغوب فيه (سنستخدم أيضاً نظامي النونان مركباً نموذجياً) :

$$RCH_2^{\bullet} + C_9H_{20} \longrightarrow RCH_3 + (\text{مثلا})\, C_6H_{13}CH_2\overset{\bullet}{C}HCH_3 \qquad (10)$$

لقد رأينا سابقاً أن الجذر الجديد المتشكل في هذا التفاعل هو على الأرجح جذر ثانوي ، بحيث يعطي الانشطار ـ بتا التالي الذي يحدث في هذه السلسلة التفاعلية ألكناً غير الإتيلن .

ونظراً لأن التفاعلين (9) و (10) تفاعلان ثنائيا الجزيء ، فإن معدلاتهما قد تنقص إذا ماقورنت بتفاعلات الانشطار — بتا أحادي الجزيء وذلك بالتشغيل تحت ضغط جزئي منخفض . ويبين الجدول 4 — 3 فعل الضغط على توزع المنتج في التكسير الحراري لنظامي الهكساديكان . يمكن أن نرى أن للضغط تأثيراً واضحاً جداً في المردود بالاتيلين . ويمكن أن نرى الآن سبب مزج البخار بالنفتا — إنه ينقص الضغط الجزئي للفحم الهيدروجيني . ذلك أن الطريقة الأوضح للتشغيل تحت ضغط منخفض

الجدول 4 — 3

تأثير الضغط في تكسير نظامي الهكساديكان في الدرجة 500° م

الضغط (جو)	1	21
التحويل (%)	42.4	47.5
المنتجات	مول/100 مول هكساديكان متفاعل	
H_2	16.5	17.4
CH_4	50.9	23.3
C_2H_4	84.0	14.9
C_2H_6	56.6	38.0
C_3H_6	59.0	27.1
C_3H_8	16.5	36.5
C_4H_6	1.7	0.9
C_4H_8	20.1	19.1
C_4H_{10}	3.3	13.8
C_5H_{10}	14.8	14.3
C_5H_{12}	1.0	8.1
C_6 وما فوق	92.9	111.9

مصدر المعطيات :

H.H. Voge and G.M. Good, J. Amer. Chem. Soc., 71,593 (1949), By permission of the American chemical Society

مطلق تتضمن مصاعب هندسية ، تكمن في الأخطار من حيث حدوث تسرب هواء إلى وحدة التصنيع واحتمال تشكل مزيج انفجاري .

إن لاستخدام الممدّد البخاري في التكسير تأثيرات أخرى مرغوباً فيها . إن له بشكل بارز تأثيراً مواتياً في مواقع التوازن ، وهو يساعد على تجنب توضع الكربون في أنابيب الفرن .

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

تكون درجات حرارة التفاعل العالية في صالح تشكل الإتيلن . إن لتفاعلات المبادرة والانشطار بتا والانتهاء طاقات تنشيط تقارب 350 و 45 و 5 كيلو جول مول $^{-1}$ على الترتيب . وهكذا يزيد رفع درجة الحرارة معدل تفاعلات المبادرة ، ويزيد إلى مدى أقل تفاعلات الانشطار بتا ، إلا أنه لايؤثر في تفاعلات الانتهاء . ولهذا تأثيرٌ مزدوجٌ في المردود بالإتيلن . فأولاً عندما تكون نسبة أعلى من الركازة في درجات حرارة أعلى فإن الجزيئات تدخل التفاعل من خلال انشطار الرابطة كربون — كربون [التفاعل (1)] ، بإمكانها أن تعطي جذوراً أولية ، أفضل من تجردها من ذرة هيدروجن هذا التجرد الذي يعطي عادة جذوراً ثانوية أو ثالثية . وثانياً : إن تفاعلات الانشطار بتا المنتجة للإتيلن تفضل على تفاعلات الانتهاء .

من الناحية العملية تحد درجة حرارة التشغيل الأعظمية للسبيكة التي صنعت فيها أنابيب الفرن درجة الحرارة التي يمكن استخدامها . ولقد تم أحد التحسينات العظمى في تكنولوجيا تكسير النفتا منذ العام 1950 من خلال التطورات التي طرأت على تعدين الأنابيب وتصميم الفرن ، هذه التطورات التي مكنت درجات حرارة التكسير من الارتفاع من 750° م

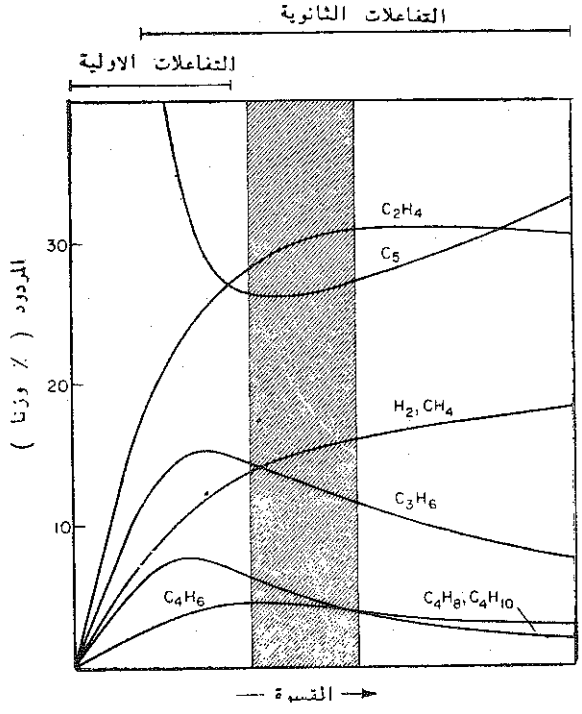
إلى مافوق 900° م . وازدادت خلال هذا الدور المراديد بالإتيلن من حوالي 20 ٪ إلى مايزيد على 30 ٪ .

لم نناقش حتى هنا سوى مايدعى **التفاعلات الأولية** في التكسير . علماً أن بإمكان الألكنات التي تشكلت في هذه التفاعلات الأولية معاناة **تفاعلات ثانوية** لاحقة ، تسبب بعض هذه التفاعلات تشكل مزيد من الإتيلن انطلاقاً من البروبن والألكنات الأعلى . وتشتمل تفاعلات أخرى على تفاعل الألكنات بما في ذلك الإتيلن الذي يعطي الديينات والفحوم الهيدروجينية العطرية والكوك . ونتيجة لذلك يزداد المردود بالإتيلن ماراً بنهاية عظمى كلما ازدادت قسوة التكسير (أي المدى الذي يسمح به للتفاعل الكلي بالحدوث) (أنظر الشكل 4 ـ 2) .

يسمح التغير في النسبة إتيلن : بروبيلن بتغير قسوة التكسير بمرونة عظيمة في عمليات جهاز التكسير تجاوباً مع متطلبات السوق . وعندما يُطلب مردودٌ أعظمي بالإتيلن يُلجأ إلى تشغيل التكسير « بقسوة عليا » ، أي في المنطقة المظللة من الشكل 4 ـ 2 . وفي المستويات الأعلى من ذلك يغدو تشكل الكوك في أنابيب الفرن مشكلةً جدية . وعلى أية حال يزداد المردود بالإتيلن قليلاً .

4 ـ 7 تكسير الشمع Wax Cracking

إن إجراء التكسير الحراري الآخر الذي يُشغل تجارياً على الرغم من أنه يتم على سلم أصغر بكثير للحصول على الإتيلن هو تكسير شمع البرافين . يستخدم هذا التكسير في صنع الألكنات ـ 1 الأعلى من الإتيلن والتي تستعمل في صنع المنظفات (المقطع 7 ـ 14) وفي إجراء أوكسو (المقطع 9 ـ 15) .



الشكل 4 — 2 تغير توزع المنتج بتغير القسوة في تكسير النفتا
(تمثل المنطقةالمخططة تكسيراً عالي القسوة)

مصدر المعطيات :

P.Wiseman, Ethylene by naphtha cracking. Jornal of Chemical Education, 54 (3), 154 (1977) by permission of the Editor

يتألف شمع البرافين الحاصل من النفايات العالية الغليان الناتجة من التجزئة الأولية للزيت الخام ، بصورة جوهرية من نظامي الألكانات التي تتراوح مابين C_{18} و C_{36} . يعطي التكسير في درجات حرارة منخفضة إلى حد ما ، وضغوط مرتفعة بعض الشيء ، وبأزمنة مكوث طويلة نسبياً ، مراديدَ عالية تماماً بالألكنات — 1 ذات ذرات الكربون الخمس وما يزيد . وهكذا يعطي التكسير في درجات الحرارة التي تتراوح مابين

540 و 570° م خـلال 7 إلى 15 ثانية مردوداً بالألكنات من C_6 إلى C_{20} يساوي 60٪ (وزناً) . إن 95 ٪ من هذه الألكنات هي ألكنات —1 . ومن مناقشتنا لآلية تكسير النفتا ، يمكننا أن نتبين أن الشروط المستخدمة ستكون في صالح الانتقال السلسلي وتفاعلات الانتهاء ، وستجعل تشكل الإتيلن من خلال تفاعلات الانشطار بتا في حده الأدنى .

4 ـ 8 إجراءات الأستيلين Acetylene processes

لقد رأينا في الفصل الثاني أن صنع الأستيلين من الفحم الحجري من خلال كربيد الكلسيوم هو إجراء مكلف نسبياً . وقد بذلت جهود عظيمة في تطوير إجراءات صنع الأستيلين من اللقائم الفحمية — الهيدروجينية .

يمكن صنع الأستيلين بتكسير اللقائم الفحمية الهيدروجينية (بما في ذلك المتان) في درجات حرارة عالية جداً (1200° م أو يزيد) خلال أزمنة قصيرة جداً (0,1 ثانية أو أقل) . إن الصعوبات الهندسية التي تعتور إنجاز هذه الشروط صعوبات ضخمة جداً ، إنها أضخم بكثير من الصعوبات التي تعتور التكسير بغية الحصول على الإتيلين . فاستخدام مفاعل أنبوبي من النمط المستخدم في صنع الإتيلن ليس ممكناً نظراً لأن من غير الممكن صنع أنبوب بإمكانه أن يصمد لدرجات الحرارة المطلوبة ، وأن ينقل الحرارة بالمعدلات الضرورية العالية جداً . هذا وتقع الطرق المستخدمة في ثلاثة أصناف :

إجراءات القوس الكهربائية ELECTRIC ARC PROCESSES

تقدم القوس الكهربائية طريقة ملائمة لتسخين تيار غازي تسخيناً سريعاً ، وقد تطور عدد من هذه الإجراءات . وأجود ماأقيم منها هو الإجراء الذي شغّله فاربن I. G FARBEN في هولس HÜLS في

ألمانيا الغربية منذ العام 1940 . كان لهذا المصنع في العام 1974طاقة إنتاجية تقدر بـــ 120000 طن سنوياً .

وتستخدم تشكيلة من مخزونات التلقيم في إجراء .I.G تمتد من المتان إلى النفتا– تنفجر القوس التي يبلغ طولها 1 م مابين مهبط مبرد بالماء ومصعد أنبوبي مبرد بالماء أيضاً . وتمرر أبخرة اللقيم طولانياً عبر جزء من القوس بسرعة تقارب 1 كم / ثا ، ويبلغ زمن المكوث حوالي 0,002 ثانية . وتصل درجة الحرارة العظمى التي يبلغها الغاز حوالي 1600° م . وتبرد الغازات تبريداً سريعاً إلى حوالي 1000° م بأن يُحقن فيها تيار فحمي هيدروجيني $C_2 - C_4$ فيعاني تكسيراً إلى إتيلين وألكنات أخرى ، وأخيراً تبرد إلى 200° م بحقن الماء . هذا ويضم المصنع حوالي 20 وحدة قوسية .

يبلغ المردود بالأستيلين حوالي 45٪ . ويستهلك الإجراء حوالي 13 كيلو واط ساعة من الكهرباء لكل كغ من الأستيلين . وقد ادُّعي في إجراءات أخرى هي في مراحل مختلفة من التطور بالحصول على مراديد أعلى واستهلاكات في الكهرباء أخفض . ومع ذلك تعاني جميع هذه الإجراءات محذور كون الكهرباء عموماً طريقاً مكلفة للتزويد بالطاقة .

إجراءات التحلل الحراري المجددة REGENERATIVE PYROLYSIS PROCESSES

في هذه الإجراءات يسخن اللقيم بتماسه لمادة متحملة للحرارة تسخن مسبقاً بحرق الوقود .

ويعد أجود إجراء عُرف من هذا النوع إجراء وولف (فُلْف) WULFF الذي خضع للتطوير منذ حوالي العام 1930 . ينجز التكسير في أزواج من الأفران ملئت بآجر حرون حرارياً . وتُشغّل هذه الأفران بطريقة دورية ، ففي حين يسخن أحدهما بأن يحرق فيه وقود بالهواء ، يكون

الآخر في دور التكسير . ثم يعكس اللقيم بعدئذ ، ويثابر الفرن المعاد تسخينه على القيام بدورة « الصنع » على حين يواصل الفرن الآخر الذي خفض التفاعلُ الماص للحرارة درجة حرارته دورة « إعادة التسخين » . تبرد الغازات المتكسرة تبريداً سريعاً بالماء ، ويكون زمن المكوث حوالي 0,1 ثانية ، تستغرق منه درجة الحرارة العظمى (1200 مْ تقريباً) حوالي 0,03 ثانية . تشغل الأفران تحت ضغط يساوي حوالي 0,5 جواً ، ويستخدم فيها التمديد بالبخار لإنقاص لاحق في الضغط الجزئي للفحم الهيدروجيني . يعد البروبان مخزون التلقيم المفضل في هذا الإجراء ، فهو يعطي مردوداً بالاستيلين يقارب 30 ٪ ، هذا إلى جانب كميات ضخمة من الإتيلن . ولا يمكن أن يكون الميتان مخزون تلقيم نظراً لأنه يتطلب درجة حرارة تكسير تزيد بحوالي 300° م على ماتتطلبه اللقائم الأخرى ، ومن الصعب تشغيل فرن وولف Wulff في مثل هذه الدرجات من الحرارة . أما استخدام النفتا فيؤدي إلى إنتاج مقدار من القطران والكربون أكبر مما ينتج عند استخدام فحوم هيدروجينية أخف ، وهذا قد يسبب صعوبات في التشغيل .

لقد بني عدد من مصانع وولف خلال الستينات ، إلا أن ماشاعت معرفته أنها جميعاً باستثناء مصنع واحد قد أوصدت أبوابها .

إجراءات اللهب FLAME PROCESSES

في هذه الإجراءات التي تقع في صنفين ، تُنقل حرارة اللهب مباشرة إلى مخزون التلقيم . ففي **إجراءات المرحلة الواحدة** يحرق لقيم الفحم الهيدروجيني في مقدار غير كاف من الأكسيجن فيتكسر جزء من اللقيم الذي لم يحترق ، بفضل حرارة احتراق الجزء الآخر . وفي **إجراءات المرحلتين** يزرق اللقيم في لهب يشكله احتراق الوقود بالأكسيجن . وفي

الحالتين تبرد الغازات تبريداً سريعاً برش الماء أو الزيت خلال عدة أجزاء من الألف من الثانية في درجة حرارة التفاعل التي تساوي تقريباً 1500°م ، من الضروري استخدام الأكسيجن بدلاً عن الهواء لكي يحول ذلك دون تمديد المنتج تمديداً مفرطاً ، وحتى عند استخدام الأكسيجن فإن محتوى الغاز المكسر بالأستيلين لايتجاوز الحدود 7 — 10 ٪ تقريباً ، وذلك نظراً لتشكل كميات كبيرة من أحادي أكسيد الكربون في الاحتراق . تتوقف المراديد على الإجراء وعلى مخزون التلقيم . يعطي أحد إجراءات المرحلة الواحدة الأكثر انتشاراً — عند استخدام المتان — مردوداً يساوي تقريباً 30 ٪ .

إن إجراءات اللهب ، وبصورة رئيسة تلك التي تستخدم المتان مخزون تلقيم هي وراء أغلب إنتاج الاستيلين الذي يعتمد على الفحوم الهيدروجينية .

فصل المنتج PRODUCT SEPARATION

يبدي فصل الاستيلين عن غازات التكسير بعض الصعوبات فالاستيلن غير ثابت ترموديناميكياً في درجات الحرارة النظامية ، فهو يتفكك عند إخضاعه إلى الشروط الصحيحة إلى عناصره ناشراً مقداراً كبيراً من الحرارة.

$$C_2H_2 = 2C + H_2 \qquad \Delta H = -226 \text{ كيلوجول مول}^{-1}$$

وقد يحدث التفكك ببطء نسبياً ، أو قد يغدو انفجاراً عنيفاً ، وذلك تبعاً للظروف ، فتداول الاستيلن على سلم كبير يتطلب المزيد من الاعتناء . إن الازدياد المفرط في الضغط يزيد ميل الاستيلن إلى معاناة التفكك الانفجاري ، وهذا يحد من قيمة الضغط التي يمكن تحتها استخدام الاستيلن بأمان . إن الاستيلن السائل مادة تنطوي جداً على المخاطرة ، ولا يمكن تداولها بأمان على سلم كبير .

يستبعد التقطير التجزيئي الذي قد يعد أبسط وأرخص طريقة لفصل الاستيلن عن الغازات المتكسرة ، نظراً لأنه يتطلب العمل تحت الضغط وبحضور الاستيلن في الطور السائل . لذلك تعد طريقة الفصل المستخدمة عادة الامتصاص الانتقائي في المحلات .

4 ـ 9 اقتصاديات صنع الأستيلن

Economics of Acetylene Manufacture

ليس من الصعب أن نتبين على ضوء المناقشة السابقة الترجيح الفعلي لازدياد كلفة صنع الاستيلن ازدياداً أكبر بكثير من صنع الإتيلن . لننظر في أعظم العوامل التي يتضمنها ذلك .

يستهلك إنتاج الاستيلن مقداراً من الطاقة أكبر بكثير مما يستهلكه إنتاج الإتيلن . ولا يقتصر الأمر على كون حرارة التفاعل أعلى مقداراً بل لأن درجات الحرارة المتطلبة كلما ازدادت تزداد معها الحرارة اللازمة لتسخين المتفاعلات . زد على ذلك أن أغلب المحتوى الحراري للتيار الغازي المتكسر يُفقد في السائل المبرد تبريداً سريعاً على حين أن مقداراً كبيراً من الحرارة في صنع الإتيلن ، هذا الصنع الذي لا يتطلب معدلاً عالياً من التبريد ، والذي لاتحتوي فيه الغازات المتكسرة على مقدار كبير من الكربون والقطران ، يستعاض بالبخار المتولد في مرجل التبريد السريع .

إن الهندسة المتطلبة لبناء أنظمة المفاعلات المستخدمة في صنع الاستيلن هي أعقد بكثير . وهي بالتالي أكلف بكثير مما يستلزم بناء فرن التكسير لصنع الإتيلن . ولما كان الاستيلن لايُعزل بالتقطير ، فإن التكاليف الرئيسة وتكاليف التشغيل المواكبة لعزل الاستيلن من غازات التكسير هي أعلى بكثير من تكاليف صنع الإتيلن . زد على ذلك أن طبيعة الاستيلن المنطوية على الأخطار تنضاف إلى كلفة بناء المصنع .

وعلى الرغم من أن الاستيلين المعتمد على الفحوم الهيدروجينية هو أرخص عموماً من المادة المعتمدة على الكربيد فإن المحصلة النهائية لكل ذلك هي كون الاستيلن أكثر كلفة بكثير من الاتيلن والألكنات المنخفضة الأخرى من حيث التكاليف الرئيسة وتكاليف الإنتاج .

لقد قادت تكاليف الأستيلين العالية نسبياً ، خلال العشرين إلى الثلاثين سنة الماضية ، إلى الاستعاضة التدريجية عن الطرق المؤدية إلى الكيماويات المعتمدة على الاستيلن بالطرق المعتمدة على المواد الخام الأخرى وبخاصة منها الاتيلن والبروبن . ويبين الجدول 4 ـ 4 أهم الأمثلة عن منتجات عانت من ذلك .

الجدول 4 ـ 4
المنتجات التي هجرت طرقها المعتمدة على الأستيلن
(أو هي في طريقها إلى الهجر)

المنتج	رقم المقطع
الأسيت ألدهيد	12 — 9 , 11 — 5
الأكريلونتريل	18 — 5
حمض الأكريليك والأكريلات	17 — 5
2 — كلور البوتاديين	13 — 6
ثلاثي كلور الإتيلن وفوق كلور الإتيلن	9 — 6 , 8 — 6
خلات الڤينيل	16 — 5 , 12 — 5
كلور الڤينيل	6 — 6 , 5 — 6

4 ـ 10 الإصلاح الوساطي — صنع الفحوم الهيدروجنية العطرية

Catalytic Reforming – Manufacture of Aromatic Hydrocarbons

ناقشنا في الفصل الثالث استخدام الإصلاح الوساطي في التكرير ، ورأينا أن النموذج الرئيس للتفاعل الذي يقود إلى تحسين عدد الأوكتان

هو تحويل حلقي الألكانات والألكانات إلى فحوم هيدروجينية عطرية . كما يستخدم الإصلاح الوساطي أيضاً في الصناعة البتروكيماوية لصنع الفحوم الهيدروجينية العطرية . إن اللقيم المستخدم في هذه الحالة هو نفتا محتوية بصورة رئيسة على مركبات من C_6 إلى C_8 (نظراً للطلب على العطريات من C_6 إلى C_8) ، وقد اختيرت الشروط المستخدمة اختياراً نوعياً بحيث تتفق مع إنتاج مراديد عالية بالبنزن والتولوئين وضروب الكزيلين .

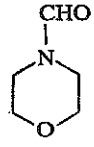
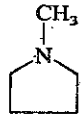
يحتوي المنتج الحاصل من الإصلاح (الصُّلاحة) على ألكانات وحلقي الكانات قابلة للتحويل ، ولعدد منها نقاط غليان قريبة جداً من نقاط غليان الفحوم الهيدروجينية العطرية المرغوب فيها ، بحيث لايكون الفصل بالتقطير وحده ممكناً . وتعتمد الطريقة النظامية على إخضاع الصُّلاحة إلى الاستخلاص سائل — سائل بمحل يحل الفحوم الهيدروجينية العطرية غير أنه لايحل الالكانات وحلقي الألكانات . هذا وتستخدم في ذلك تشكيلة من المحلات (انظر الجدول 4 ـ 5) . وتعطي إزاحة المحل عن الخلاصة خليطاً من الفحوم الهدروجينية العطرية يُرى تركيبها التقريبي في الجدول 4 — 6 . ويمكن الآن بالتقطير فصل البنزن والتولوئين بسهولة ويسر عن الخلاصة العطرية ، أما فصل الفحوم الهدروجينية C_8 والتي هي أقل مباشرة ووضوحاً فقد نوقشت في المقطع 7 ـ 17 .

يمكن أن نرى أن البنزن يشكل نسبة صغيرة إلى حد ما عما ينتج بالإصلاح الوساطي . وهذا لايتلاءم جيداً مع طلب السوق على الفحوم الهدروجينية العطرية ، نظراً لأن كميات الطلب على البنزن هي أعلى بكثير من كميات الطلب على التولوئين أو ضروب الكزيلين .

يمكن حل المسألة المطروحة بإحدى طريقتين . يمكن طرح الفائض

الجدول 4 — 5

بعض المحلات المستخدمة في الاستخلاص الانتقائي للفحوم الهيدروجينية العطرية

الاسم	البنية
ثنائي الإتيلن غليكول	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$
رباعي الإتيلن غليكول	$HO(CH_2CH_2O)_3CH_2CH_2OH$
ثنائي متيل السلفوكسيد	$(CH_3)_2SO$
N — فورميل المورفولين	
N — متيل البروليدون	
السلفولان	

الجدول 4 — 6

التراكيب النموذجية لخلاصات الفحوم الهيدروجينية العطرية $C_6 - C_8$ (% وزناً)

	الصلاحة الوساطية	غازولين التحلل الحراري
البنزن	16	53
التولوئين	47	30
الفحوم الهيدروجنية C_8	37	17

من التولوئين أو الفحوم الهيدروجينية C_8 للاستخدام في مزج الغازولين ، أو يمكن تحويلها إلى البنزن بنزع هدروجن الألكيل (المقطع 9 — 7) .

والمصدر الهام الآخر للفحوم الهيدروجينية العطرية المعتمد على النفط هو **غازولين التحلل الحراري** ، أي الجزء ذو نطاق غليان الغازولين

والحاصل بمثابة منتج يصاحب الإتيلن في تكسير النفتا . وتكسير الغازويل (زيت الغاز) . وهو في أوربة الغربية واليابان المصدر الأعظم للعطريات . أما في الولايات المتحدة الأمريكية فعلى الرغم من ازدياده إلا أنه أقل أهمية .

يختلف غازولين التحلل الحراري اختلافاً كبيراً عن الصُّلاحة من حيث التركيب . والعامل الهام في ذلك احتواؤه على ألكنات وديينات ذات قابليات انحلال عالية في المحلات المستخدمة في استخلاص العطريات . وبالتالي من الضروري هدرجة غازولين التحلل الحراري هدرجة انتقائية بغية تحويلها إلى ألكانات قبل القيام بالاستخلاص سائل – سائل . ويمكن بعدئذ استعادة العطريات كما هو موصوف في الأعلى . إن نسب المنتجات المشار إليها في الجدول 4 – 6 والحاصلة من غازولين التحلل الحراري هي أقرب بكثير إلى متطلبات السوق من توزع المنتجات الحاصلة بالإصلاح الوساطي .

4 – 11 الإصلاح بالبخار – العموميات Steam Reforming – General

للإصلاح بالبخار أهمية عظيمة جداً من حيث كونه طريقة لتحضير غاز الاصطناع المعد للاستخدام (1) في صنع النشادر والمتانول ، و (2) في إجراء أوكسو (المقطع 9 – 15) ، و(3) مصدراً للهدروجن المستخدم في عمليات الهدرجة والإجراءات الأخرى . ففي الولايات المتحدة منذ العام 1930 استخدم مخزون تلقيم مع الألكانات من C_1 إلى C_4 وبخاصة الميتان ، ولكن الإصلاح لم يغد في الأقطار التي لاتمتلك مؤونات كبيرة من الغاز الطبيعي طريقة هامة في صنع غاز الاصطناع إلا في أواخر العام 1950 عندما طورت الـ ICI إجراء لإصلاح النفتا الخفيفة بالبخار . فالإصلاح بالبخار ، بالإضافة إلى تطبيقاته في الصناعة الكيماوية ، هو أيضاً عظيم الأهمية من حيث كونه طريقة لإنتاج غاز المدينة في المناطق التي لايصلها

الغاز الطبيعي .

يتم الإصلاح بالبخار بإمرار مزيج من الفحم الهيدروجيني والبخار على وسيط من النيكل المعزز . ويكون التفاعل التالي هو تفاعل الإصلاح الرئيس في إصلاح المتان :

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta H = +205\ 1 - \text{كيلوجول مول}$$

يتم التفاعل المسمى « تفاعل الانزياح » بين أحادي أكسيد الكربون والبخار بسهولة ويسر في الشروط المستخدمة :

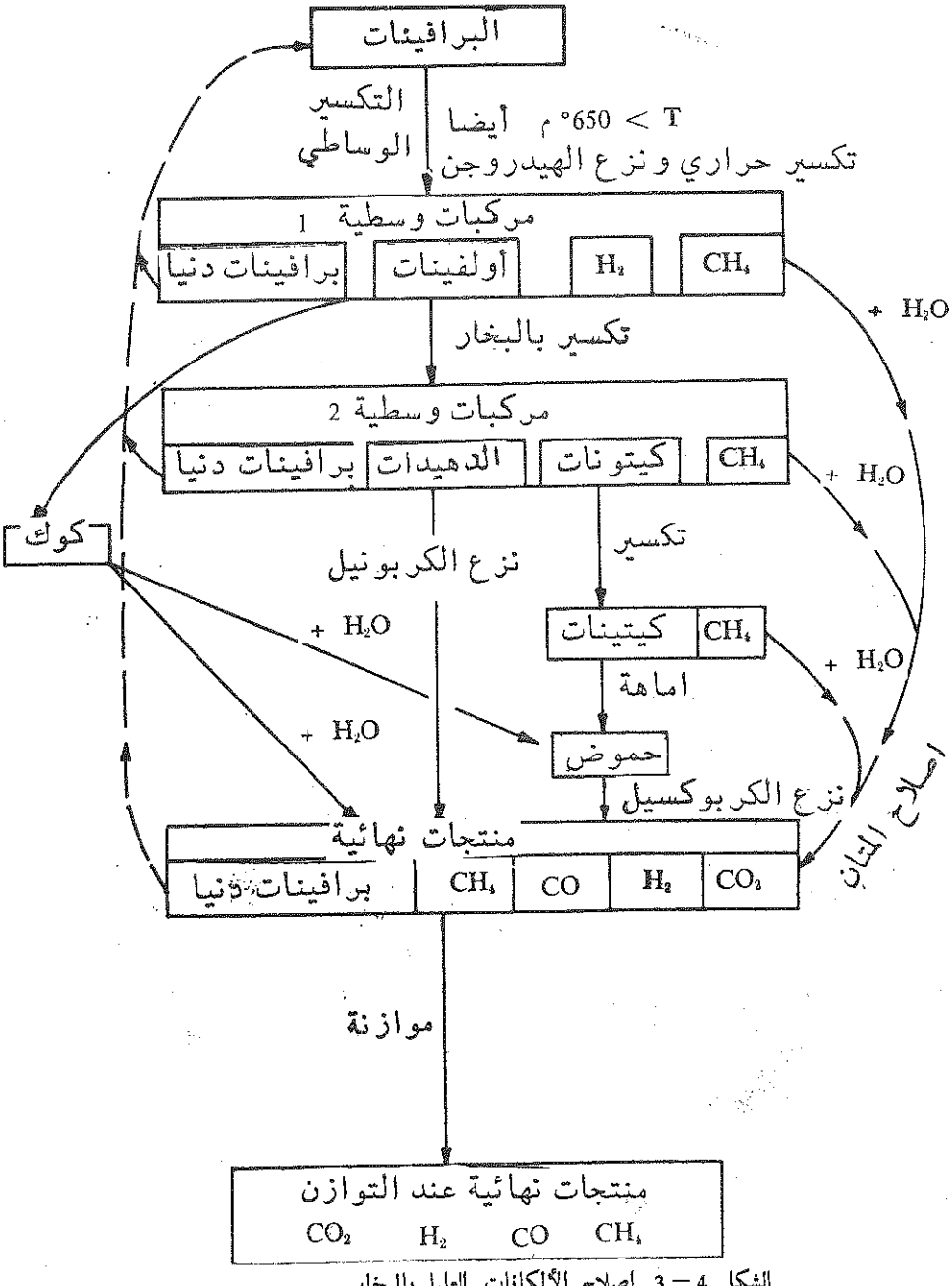
$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -42\ 1 - \text{كيلوجول مول} \qquad (11)$$

فالكربون يمكن أن يتشكل بالتفاعلات التالية :

$$\begin{aligned} 2CO &\rightleftharpoons C + CO_2 \\ CO + H_2 &\rightleftharpoons C + H_2O \\ CH_4 &\rightleftharpoons C + 2H_2 \end{aligned} \qquad (12)$$

ومن الهام تجنب تشكل الكربون نظراً لتوضعه على الوسيط وتخميله .
إن إصلاح النفتا أكثر تعقيداً بكثير من إصلاح المتان . ويبين الشكل 4 — 3 ترسيمة مقترحة لأشهر التفاعلات التي يتضمنها هذا الإصلاح .

إن الميل إلى تشكل الكربون هو أكبر بكثير مع النفتا منه مع المتان ، ولقد كان أعظم عامل في تطوير إجراء إصلاح يستخدم النفتا مادةً أولية . إنه تطوير وسيط ينقص توضع الكربون إلى الحد الأدنى ، بنسب بخارية هي تقريباً النسب نفسها المستخدمة في المتان . إن الميزة الجوهرية للوسيط الذي طورته الـ ICI هو احتواؤه على كربونات الكالسيوم التي تعمل ، كما اقترح ، على تعديل حموضة حامل الوسيط منقصة بذلك مدى التكسير



الشكل 4 — 3 اصلاح الألكانات العليا بالبخار

الوساطي للقيم ، وتعمل على التوسط لتفاعل الكربون المتوضع مع البخار . ويبين الجدول 4 — 7 تراكيب وسطاء الاصلاح .

الجدول 4—7

وسطاء ICI للإصلاح — التحاليل النموذجية

المكون	وسيط إصلاح المتان % وزناً	وسيط إصلاح النفتا
NiO	32	21
CaO	14	11
SiO_2	0.1	16
Al_2O_3	54	32
MgO	—	13
K_2O	—	7

مصدر المعطيات :

Catalyst Handbook, Imperial Chemical ;Industries Ltd., Wolfe Scientific Books, London , 1970. By Permission of Imperial Chemical Industries ltd . and Wolfe Publishing ltd .

سرعان ماتتسمم وسطاء الإصلاح بالكبريت ، وبالتالي عادة ماتكون المرحلة الأولى في إجراء الإصلاح بالبخار معالجة اللقيم لإزاحة المركبات الكبريتية . ففي أكثر الأحيان يحتوي الغاز الطبيعي على كبريت الهيدروجين وعلى كبريتيدات ومركبتانات ، وبالامكان إزاحة هذه المركبات بامرار الغاز عبر فصيلة من فحم الخشب الفعال ، أو عبر أكسيد الزنك في نطاق من درجات الحرارة تتراوح مابين 350 و 400°م . وفي النفتا تقل سهـــولة إزاحة مركبات الكبريت ، ذلك لأن النفتا أشيـم خضوعاً إلى نزع كبريت الهيدروجين بمعالجتها بالهيدروجين بحضور موليبدات الكوبالت وأكسيدالزنك في حوالي الدرجة 370 °م . فتتهدرج مركبات الكبريت ويتم امتصاص كبريت الهيدروجين الناتج بأكسيد الزنك .

يتوقف الأسلوب الذي يشغل فيه الإصلاح بالبخار على الغرض المطلوب له غاز الاصطناع . إن الجملة الأكثر تعقيداً هي إلى حد بعيد تلك المستخدمة في صنع النشادر . ونظراً لأن النشادر يعد أشهر تطبيق من حيث الحمولة الوزنية فإننا سنناقشه ببعض التفصيل .

4 ـ 12 الإصلاح بالبخار لصنع النشادر

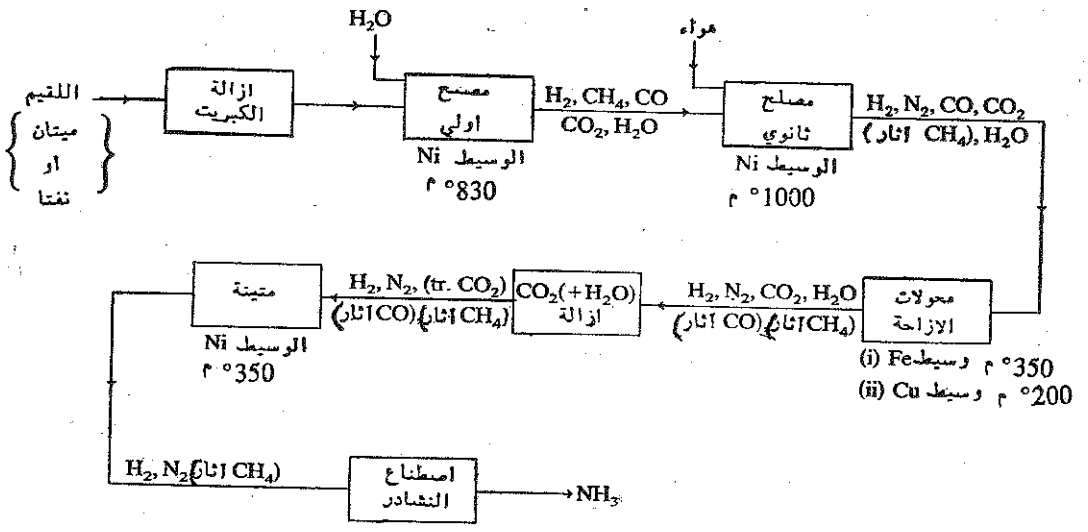
Steam Reforming for Ammonia Manufacture

يري الشكل 4 ـ 4 مخطط سير صنع النشادر من خلال الاصلاح بالبخار

ينزع كبريت اللقيم كما نوقش في الأعلى بالمزج بالبخار بنسبة مولية تساوي تقريباً $3H_2O : 1\ C$ ، ويمرز إلى **جهاز الإصلاح الأولي** حيث يُحمل الوسيط في أنابيب يبلغ قطرها بصورة نموذجية 10 سم ، وتسخن في فرن يحرق زيت الغاز (الغازويل) . إن استخدام زيادة من البخار يقلل من تشكل الكربون بانقاصه تركيز أحادي أكسيد الكربون عبر تفاعل الإزاحة [التفاعل (11)] ، وبإزاحة الكربون المتوضع بتفاعل غاز الماء ، أي عكس التفاعل (12) . تحدد درجة حرارة تشغيل جهاز الإصلاح الأولي بصورة رئيسة بدرجة حرارة التشغيل العظمى للشبكة التي صنعت منها الأنابيب ، وهي عادة في النطاق 750 ـ 850 °م . ويكون زمن المكوث بحيث لايجري التفاعل حتى الكمال .

ينجز الإصلاح في ضغط يبلغ حوالي 30 جواً . وسبب ذلك أن غاز الاصطناع مطلوب في النهاية تحت ضغط عال ، وأن انضغاط اللقيم أرخص من ضغط حجم أكبر من الغاز المصلح .

يتألف منتج جهاز الاصلاح الأولي من بخار ، وأحادي أكسيد الكربون ، وهيدروجن وبعض المتان المتبقي ، وثنائي أكسيد الكربون بتفاعل الإزاحة .



الشكل 4 ــ 4 مخطط سير صنع النشادر من خلال الاصلاح بالبخار

يمرر هذا الخليط إلى **جهاز إصلاح ثانوي** ، ويراقب المفاعل الكظيم المحتوي على سرير وسيط فريد ، حيث يخلط مع كمية من الهواء بحيث تساوي النسبة المولية هيدروجن : آزوت في المنتج النهائي 3:1 . يؤكسد الهواء بعض الغاز وترفع حرارة الاحتراق درجة الحرارة في جهاز الإصلاح الثانوي إلى حوالي 1000° م . وفي هذه الدرجة من الحرارة يسير الإصلاح عملياً نحو الكمال ، فالغاز الذي يهجر جهاز الإصلاح الثانوي يحتوي على البخار والهيدروجن والآزوت وأحادي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد الكربون ، ولا يحتوي إلا على آثار من المتان . ويكون الوسيط في جهاز الإصلاح الثانوي وسيطاً أساسه النيكل ، إلا أنه يختلف عن وسطاء الإصلاح الأولي من حيث أنه قد خصص ليصمد لدرجات الحرارة العالية المصادفة .

يُبرَّدُ تيار الغاز الخارج من جهاز الإصلاح الثانوي إلى حوالي الـ 350° م ، ويمرر إلى **محولات إزاحة** Shift Converters يتحول فيها أغلب أحادي أكسيد الكربون إلى ثنائي أكسيد الكربون والهيدروجن بتفاعل الإزاحة [التفاعل (11)] .

ولما كان التفاعل ناشراً للحرارة فإن درجة الحرارة كلما انخفضت ارتفع التحويل عند التوازن إلى ثنائي أكسيد الكربون . ومع ذلك ، وفي الوقت نفسه ، كلما انخفضت درجة الحرارة انخفضت سرعة التفاعل . يُنجز تفاعل الإزاحة عموماً على مرحلتين يطلق عليهما اسم إزاحة درجة الحرارة العالية في حوالي الدرجة 350 °م ، وإزاحة درجة الحرارة المنخفضة في حوالي الدرجة 200° م . تنجز إزاحة درجة الحرارة العالية فوق وسيط من أكسيد الحديد ، الا أن هذا غير فعال بما يكفي لإحداث التفاعل في درجة حرارة أخفض ، ويستخدم وسيط النحاس في تفاعل ازاحة درجة الحرارة المنخفضة . يتألف منتج مفاعلات الإزاحة من البخار والهيدروجن

والآزوت وثنائي أكسيد الكبريت ومقادير صغيرة جداً من أحادي أكسيد الكربون والمتان .

تعمل المراحل النهائية لمعالجة الغاز على ازاحة ثنائي أكسيد الكربون وآثار أحادي أكسيد الكربون من تيار الغاز . يزاح ثنائي أكسيد الكربون عادة بغسل الغاز بمحل ، ويعيد المحل بعدئذ ثنائي أكسيد الكربون . يستخدم عدد من سوائل غسل الغاز . وأكثرها استعمالاً هو محلول كربونات البوتاسيوم المائي . ويبقى الغاز بعد غسله محتوياً على كميات صغيرة من أحادي اكسيد الكربون وثنائي أكسيد الكربون ، ولما كانت هذه سموماً لوسيط اصطناع النشادر ، فإن ذلك يستدعي إخضاع الغاز إلى معالجة نهائية لإنقاص تراكيزهما إلى مستوى منخفض جداً . يستلزم ذلك في أغلب المصانع الحديثة إمرار الغاز عبر مرحلة مَتْيَنَة **Methanation** ، فتتحول أكاسيد الكربون إلى متان بتفاعلها فوق وسيط يحتوي على النيكل في حوالي درجة الحرارة 350° م :

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$$

يمكن أن نرى أن المتينة تستلزم عكس مايستلزم تفاعل الإصلاح ، فعلى حين أن المتان في درجات حرارة الإصلاح يتحول كلياً من الناحية العملية إلى أكاسيد الكربون والهيدروجن ، فإن توازن تفاعل الإصلاح الماص للحرارة في درجات حرارة المتينة الأخفض يظل غير مدفوع نحو المتان والماء ، ويتم الحصول عملياً على تحويل أكاسيد الكربون بصورة تامة إلى متان . ويبقى في تيار الغاز مقدار صغير من المتان المتشكل ، وهو لايتدخل في تفاعل الاصطناع .

ينجز اصطناع النشادر على وسيط من الحديد في حوالي درجة

الحرارة 500° م ، وتحت ضغط 300 جو :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

وعلى الرغم من أن النفتا قد استخدمت على نطاق واسع لقيماً للنشادر ، إلا أن الهيتان يغدو مخزون التلقيم الاختياري عند توفر الغاز الطبيعي . وهناك لهذا ثلاثة أسباب رئيسة :

(1) تتطلب النفتا معالجة لنزع الكبريت هي أكثر تعقيداً من معالجة المتان ، نظراً لاحتوائها على مزيد من الكبريت في أشكال أقل سهولة إزاحة من المتان .

(2) ينبغي تبخير النفتا قبل تلقيمها إلى الإجراء ، وهذا يتطلب التزود بأجهزة واستخدام طاقة .

(3) ينتج عند استخدام النفتا مزيد من مقدار هام من ثنائي أكسيد الكربون .

$$\underset{(ca\,CH_{2,1})}{\text{النفتا}} + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 3{\cdot}05\,H_2$$

$$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2$$

ونتيجة لذلك تكون التكاليف التي تشتمل عليها إزاحة ثنائي أكسيد الكربون أعلى مقداراً .

يتراوح السلم النموذجي للعملية (في مصنع جديد) ما بين :

300000 و 500000 طن NH_3 في العام .

لقد بلغت الطاقة الإنتاجية من NH_3

في المملكة المتحدة في العام 1978 حوالي 2200000 طن في العام

في الولايات المتحدة في العام 1977 حوالي 17399000 طن .

4 ـ 13 الإصلاح بالبخار في التطبيقات الأخرى ـ صنع المتانول

Steam Reforming for other Applications - Methanol Manufacture

عندما يستخدم الإصلاح بالبخار لأغراض غير صنع النشادر يُحذف الإصلاح الثانوي الذي قد يدخل آزوتاً غير مرغوب فيه إلى الغاز ـ بخار . وفي صنع الهدروجن تخضع الغازات المصلحة إلى تفاعل إزاحة ، متبوع بإزالة ثنائي أكسيد الكربون وأحادي أكسيد الكربون . ويتطلب صنع غاز الاصطناع المستخدم في اصطناع المتانول ، وفي إجراء أوكسو نسباً مولية من أحادي أكسيد الكربون : هدروجن تساوي 1:2 وحوالي 1 : 1 على الترتيب. على حين أن الغاز المنتج باصلاح المتان تحتوي على نسبة 3 : 1 . يمكن تسوية النسبة بعدد من الطرق ، واحدى الطرق المفضلة تضيف ثنائي أكسيد الكربون إلى لقيم جهاز الإصلاح . يعاني ثنائي أكسيد الكربون تفاعل إزاحة عكسي خلال الإصلاح :

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

ومن المحتم أن الغاز لايخضع إلى تفاعل ازاحة بعد الاصلاح ، بل هو يستخدم للاصطناع مباشرة من جهاز الإصلاح الأولي .

صنع المتانول METHANOL MANUFACTURE

يصنع جميع المتانول عملياً بالتحويل الوساطي لغاز الاصطناع .

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \quad \Delta H = -92.1 \text{ كيلوجول مول}^{-1}$$

ونظراً لأن التفاعل ناشر للحرارة ، فإن درجات الحرارة المنخفضة تكون في صالح تحويل المتانول . يمكن أن نرى من الجدول 4 ـ 8 أن التوازن في درجات الحرارة المنخفضة يكون ملائماً بصورة عالية لتشكل المتانول ، لكنه يغدو أقل تدريجياً بازدياد درجة الحرارة . وفوق 300° م

الجدول 4 ــ 8

ثوابت التوازن (المحسوبة) للتفاعل

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

درجة الحرارة (°م)	K
0	527450
100	10.84
200	1.7×10^{-2}
300	2.3×10^{-4}
400	1.1×10^{-5}

مصدر المعطيات :

R.H. Ewell, Industrial and Engineering Chemistry, 32, 147 (1940) . By permission of the American Chemical Society .

يكون قلب التوازن إلى متانول مهملاً في الضغط الجوي ، لذلك من المرغوب فيه إجراء التفاعل في درجة حرارة منخفضة . ومن جهة أخرى تزداد سرعة التفاعل بازدياد درجة الحرارة . لقد كانت الوسطاء العملية الوحيدة المتوفرة لهذا الإجراء حتى وقت حديث تماماً هي وسطاء أكسيد الزنك ــ أكسيد الكروم ، التي كانت أول ماطور في حوالي العام 1920 . وهذا يتطلب درجة حرارة تفاعل في نطاق 300 — 400° م لإعطاء سرعة تفاعل ملائمة ، وبغية إنجاز درجة مقبولة للتحويل فإن على التفاعل أن ينجز تحت ضغط مرتفع لإزاحة التوازن إلى اليمين . يري الجدول 4 ـ 9 تأثير الضغط على موقع التوازن . يستخدم من الناحية النموذجية ضغط يبلغ حوالي 300 جو . وكما أشير في الفصل الأول فإن استخدام ضغوط عالية يحمل غرامات في التكاليف الرئيسة وتكاليف التشغيل .

وفي أواخر العام 1950 شُرِع في الـ ICI ببرنامج بحث وتطوير بقصد إنتاج وسيط قد يُحدث تفاعل الاصطناع في درجات حرارة أخفض

الجدول 4—9

تأثير الضغط في تحويل التوازن إلى متانول في الدرجة 300° م

الضغط (جواً)	التحول إلى متانول عند التوازن (%)
10	0
25	1.7
50	8.0
100	24.2
200	48.7
300	62.3

مصدر المعطيات :

R.H. Ewell, Industrial and Engineering chemistry, 32, 147 (1940) By permission of the American Chemical Society .

مما يُتيح استخدام ضغوط أخفض . وقد طور وسيط أساسه النحاس يعطي سرعة تفاعل مقبولة في حوالي الدرجة 250° م ، وعلى ذلك اعتمد اجراء المتانول تحت الضغط المنخفض لـلـ ICI والذي يشغل تحت 50 إلى 100 جو ، ويري وفراً عظيماً في التكاليف الرئيسة وتكاليف التشغيل عن الإجراء الاصطلاحي . لقد أجري أولاً في العام 1966 وهو الآن الإجراء المفضل للمصانع الجديدة .

إن الاستخدام الأعظم للمتانول هو في صنع الفورمالدهيد (المقطع 9 ـ 11) . إن له تشكيلة من الاستخدامات الكيماوية الأخرى ،مثلاً في صنع الإسترات المتيلية وحمض الخل (المقطع 5 ـ 5) ، ويجد بعض الاستخدام بمثابة محل .

يتراوح المقياس النموذجي للتشغيل (في مصنع جديد) ما بين 100000 و 400000 طن في العام .

لقد بلغت الطاقة الانتاجية في العام 1978 :

للمملكة المتحدة حوالي 550000 طن في العام .

للولايات المتحدة 2929000 طن في العام .

الفصل الخامس

الأكسدة

Oxidation

إن تفاعلات الأكسدة تفاعلات في منتهى الأهمية في الكيمياء العضوية الصناعية ، وهي تُستخدم على جميع السلالم بدءاً بعدة كيلوغرامات حتى مئات آلاف الأطنان سنوياً .

وكما أشير في الفصل الأول : كلما كبر السلم الذي يصنع عليه منتج ما زاد مايتطلبه من إنفاق على البحث والتطوير في طرق التصنيع . فنتيجة لذلك تختلف الطرق المستخدمة في إنجاز الأكسدات اختلافاً شديداً تبعاً لسلم العملية . ففي حالة المواد الصناعية والصيدلانية والمنتجات المماثلة فإن الطرق المستعملة في صنع المركبات المعقدة نسبياً والمحضرة بمعدلات تزيد عن بضع مئات من الأطنان سنوياً ، تميل إلى أن تكون تكيفاً للإجراءات المخبرية باستخدام كواشف كفوق منغنات البوتاسيوم وثاني كرومات الصوديوم والكلور و[illegible] كلوريت الصوديوم ... الخ . وإذا ماصنع المنتج بـ[illegible] آلاف من الأطنان في السنة كان الدافع إلى استخدام عملاء أكسدة أرخص ثمناً من ذلك ، دافعاً عظيماً . إن أرخص عميل أكسدة ممكن هو الهواء الطلق الذي هو مجاني ، هذا بصرف النظر عن التكاليف الصغيرة

التي يستلزمها تداوله ، وهذا مايستخدم في الكثير من الإجراءات الكبيرة الحمولة (الطنية) . وجدير بالإشارة أن الأكسيجن ليس مجانياً كالهواء . فإذا تطلب الأمر الأكسيجن وجب فصله عن الهواء بالتقطير مما يؤدي إلى تكاليف رئيسة وتكاليف إنتاج تواكب هذه العملية . لذلك لايستخدم الأكسيجن إلا عندما يكون الهواء ، لسبب من الأسباب ، غير ملائم .

ونحن لن ننظر إلا في الأكسدات التي تستخدم الهواء والأكسيجن وذلك بسبب أهميتها ، ولأن الأكسدات الصغيرة الحمولة غالباً ماتنجز بطرق شبيهة جداً بتلك المستخدمة في الكيمياء العضوية التقليدية . تقع هذه الأكسدات في ثلاثة أصناف :

(1) الأكسدات الجذرية الحرة .

(2) أكسدات الطور السائل التي لاتتضمن آليات جذرية حرة .

(3) أكسدات الطور الغازي ذات الوساطة المتغايرة .

الأكسدة الجذرية الحرة

FREE-RADICAL OXIDATION

يمكن أكسدة عدد كبير من المواد بجعلها وهي في الطور السائل ، وفي درجات حرارة معتدلة ، تمس الهواء أو الأكسيجن . إن لهذا النمط من التفاعل أي الأكسدة الجذرية الحرة في الطور السائل ، أو **الأكسدة الذاتية** **Autoxidation** أهمية عظمى في الصناعة الكيماوية . تأتي أهميتها أيضاً من كونها سبباً في تخريب الكثير من المواد كالمطاط والمتماثرات الأخرى ، وفي جفاف الدهانات الزيتية الأساس .

لاتتمتع الأكسدة في الطور الغازي التي تتم بالآليات الجذرية الحرة إلا بأهمية دنيا في الصناعة الكيماوية ، لكنها طبعاً ذات أهمية قصوى

في حرق ضروب الوقود .

5 ـ 1 الأكسدة الجذرية الحرة في الطور السائل ـ الآلية المعممة

Free - Radical Liqued - phase Oxidation - Generalised Mechanism

تبسط الحقيقة التالية مناقشة هذا النمط من التفاعل :

« إذا مابلغت أكسدة عدد كبير من المركبات مرحلة ما فإنها تتضمن الخطوات نفسها » .

لننظر في ركازة معممة تحتوي على رابطة كربون ـ هدروجن :

$$>C-H$$

تتضمن الخطوة الأولى في أكسدة جزيء مفرد من الركازة فصم الرابطة كربون ـ هدروجن . لقد سبب هذا الفصم تجريد من نوع ما لذرة هيدروجن . ولن نهتم في هذه المرحلة بما يكون هذا النوع :

$$>C-H + X^{\bullet} \longrightarrow >C^{\bullet} + XH \qquad (1)$$

من المحتم من أجل أي نوع مُجَرَّد مفرد تحت مجموعة خاصة من الشروط أن تتعلق السهولة التي يحدث فيها هذا التفاعل بشدة الرابطة كربون ـ هيدروجن . تتغير شدات الروابط كربون ـ هدروجن تغيراً عظيماً وذلك وفق البنية الكلية للركازة .

إن بإمكان الجذر الحر الناتج في التفاعل (1) أن يعاني اتحاداً مع الاكسيجن الذي هو نفسه جذر ثنائي :

$$>C^{\bullet} + O_2 \longrightarrow >COO^{\bullet} \qquad (2)$$

ويستطيع منتج هذا التفاعل ، أي جذر فوق الأكسي أن يجرد هدروجيناً من جزيء آخر من الركازة معطياً **هيدرو فوق أكسيد** وجذر ركازة آخر :

$$>\!\!=\!\!\!>COO\cdot + >\!\!=\!\!\!>C-H \longrightarrow >\!\!=\!\!\!>COOH + >\!\!=\!\!\!>C\cdot \qquad (3)$$

هيدرو فوق الاكسيد

وبإمكان الجذر الركازي الناتج في التفاعل (3) أن يتفاعل مع مزيد من الأكسيجن معطياً جذر فوق أكسي آخر . وهكذا يكون لدينا تفاعل متسلسل تكون فيه الخطوتان (2) و (3) خطوتي الانتشار ، ويكون المنتج الأولي $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OOH$ أي هيدرو فوق أكسيد. وكما في جميع التفاعلات السلسلية الجذرية الحرة فإن عدد المرات التي يجري فيها التفاعلان (2) و (3) في أي سلسلة مفردة ، أي التي يتحدد فيها طول السلسلة ، عدد منوط بحدوث **تفاعلات الإنتهاء** التي تزول فيها الجذور الحرة :

$$>\!\!=\!\!\!>C\cdot + \cdot C<\!\!=\!\!\!< \longrightarrow >\!\!=\!\!\!>C-C<\!\!=\!\!\!< \qquad (4)$$

$$>\!\!=\!\!\!>C\cdot + \cdot OOC<\!\!=\!\!\!< \longrightarrow >\!\!=\!\!\!>COOC<\!\!=\!\!\!< \qquad (5)$$

$$>\!\!=\!\!\!>COO\cdot + \cdot OOC<\!\!=\!\!\!< \longrightarrow >\!\!=\!\!\!>COOC<\!\!=\!\!\!< + O_2 \qquad (6)$$

إذا ماأنجز التفاعل بتزويد غامر بالأكسيجن فإن التفاعل (2) أي تفاعل الجذور الركازية مع الأكسيجن يكون تفاعلاً سريعاً جداً ، وبالتالي يكون تركيز الجذور الركازية منخفضاً جداً ، فتحت مثل هذه الشروط ينظر إلى التفاعلين (4) و (5) على أنهما مهملا الأهمية من حيث كونهما تفاعلات انتهاء إذا ماقورنا بالتفاعل (6) .

إذا كانت التفاعلات (1) و (2) و (3) و (6) هي التفاعلات الوحيدة الحادثة في الجملة فإن المنتجات الحاصلة قد تغدو هدرو فوق أكسيد من التفاعل (3) وفوق أكسيد من التفاعل (4) . قد تتوقف المقادير النسبية لهذه المنتجات على طول سلسلة التفاعل أي على عدد دورات التفاعلين (2) و (3) التي تحدث قبل انتهاء السلسلة ، ولما كانـــت أهم المؤكسدات ذات أطوال سلسلية عالية فإن من المتوقع أن يكون المنتج الرئيس هدرو فوق أكسيد . وفي الواقع لايكون الهيدرو فوق أكسيد ، في أغلب الحالات وليس فيها جميعاً ، المنتج الحاصل في نهاية التفاعل . تعطي أكسدة حلقي الهكسان مثلاً خليطاً من حلقي الهكسانول وحلقي الهكسانون إلى جانب منتجات أخرى . والنقطة الأخرى التي ينبغي النظر فيها هي عدم ذكرنا حتى الآن لماهية X في التفاعل (1) .

إن الرابطة أكسيجن — أكسيجن في هيدرو فوق الأكاسيد رابطة ضعيفة ، فهي تعاني بسهولة التحلل المتجانس التالي :

$$>COOH \longrightarrow >CO\cdot + \cdot OH \qquad (7)$$

إن بإمكان كل من الجذرين المتشكلين في هذا التفاعل أن يجرد ذرة هيدروجن من جزيئات الركازة :

$$>C-H + >CO\cdot \longrightarrow >C\cdot + >COH \qquad (8)$$

$$>C-H + \cdot OH \longrightarrow >C\cdot + H_2O \qquad (9)$$

إن المنتجات الرئيسة في أغلب أكسدات الطور السائل الجذرية الحرة هي منتجات تفاعل لاحق للجذر المنتج في التفاعل (7) ، أو منتجات التفاعلات الشاردية أو الجزيئية للهدرو فوق أكسيد .

يوافق التفاعلان (8) و (9) التفاعل (1). وهكذا ما إن تبدأ الأكسدة حتى تبدأ مبادرة السلاسل بالجذور التي تشكلت بفصم الهدرو فوق أكسيد . لاحظ أن سلاسل التفاعل « تأخذ بالنمو » . فإذا عانى جميع الهدرو فوق أكسيد المتشكل فصماً عبر الرابطة O—O ، فإن جذراً حراً واحداً ينشىء عندئذ ثلاثة جذور حرة عبر التفاعلات (2) و (3) و (7) . ويطلق على ذلك اسم **التفرع السلسلي** Chain branching وبسبب حدوث هذا التفرع فإن هذه المؤكسدات تكون قوية **الوساطة الذاتية** Autocatalytic .

لازال لدينا السؤال « ماالذي يجعل التفاعل (1) صائباً عند بدء الأكسدة قبل أن يتشكل أي هدرو فوق أكسيد؟» لم يجد هذا السؤال جواباً حتى الآن بطريقة مرضية تماماً . وأحد الاقتراحات في هذا الصدد هو حدوث تجريد للهدروجن يقوم به الأكسيجن :

$$>C-H + O_2 \longrightarrow >C\cdot + HO_2\cdot$$

وما إن يمضي التفاعل في السير حتى يغرق في التفاعلين (8) و (9) .

يكون نظام المفاعل في الإجراءات الصناعية مرتباً بصورة نظامية بحيث يكون هناك دائماً حضور لبعض الهدرو فوق أكسيد ، بحيث يجري التفاعل في كل الأنحاء بمعدل مرضٍ . وغالباً ماتستخدم لهذه التفاعلات مفاعلات ذات جريان جياش .

وعلى الرغم من حدوث الكثير من أكسدات الطور السائل الجذرية الحرة في غياب الوسطاء فإن الإجراءات تستلزم عموماً استخدام الوسطاء التي هي عادة أملاح الكوبالت أو المنغنيز الحاولة في الوسط التفاعلي كنفتينات الكوبالت* .

* إن حموض النفتنيك هي حموض كربوكسيلية ذات بنى معقدة نوعاً ما تعزل من النفط . تتمتع أملاح معادنها الثقيلة بقابليات انحلال في المواد العضوية .

تعمل هذه الوسطاء على زيادة معدل فصم الهدرو فوق أكسيد :

$$\geqslant COOH + Co^{2+} \longrightarrow \geqslant CO\cdot + OH^- + Co^{3+}$$

$$\geqslant COOH + Co^{3+} \longrightarrow \geqslant COO\cdot + H^+ + Co^{2+}$$

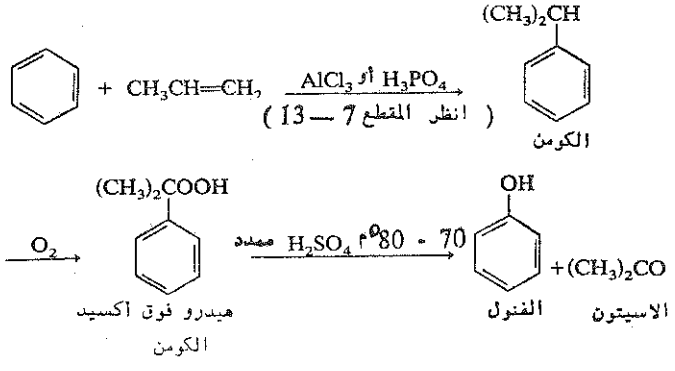
وقد تشترك أيضاً في بعض الحالات في تفاعلات المبادرة :

$$\geqslant C-H + Co^{3+} \longrightarrow \geqslant C\cdot + Co^{2+} + H^+$$

لننظر الآن في عدد من الإجراءات الهامة التي تستلزم هذا النمط من الأكسدة .

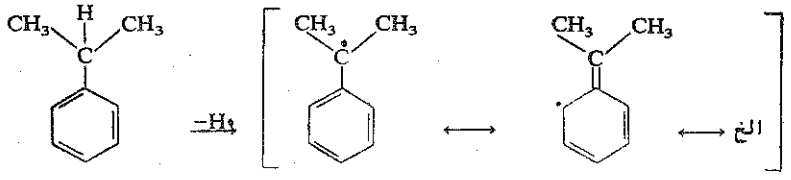
5 ـ 2 أكسدة الكومـــن Oxidation of Cumene

إن أكسدة الكومن (إيزو بروبيل البنزن) إلى هيدرو فوق أكسيده هي إحدى المراحل في أكثر إجراء لصنع الفنول أهمية :

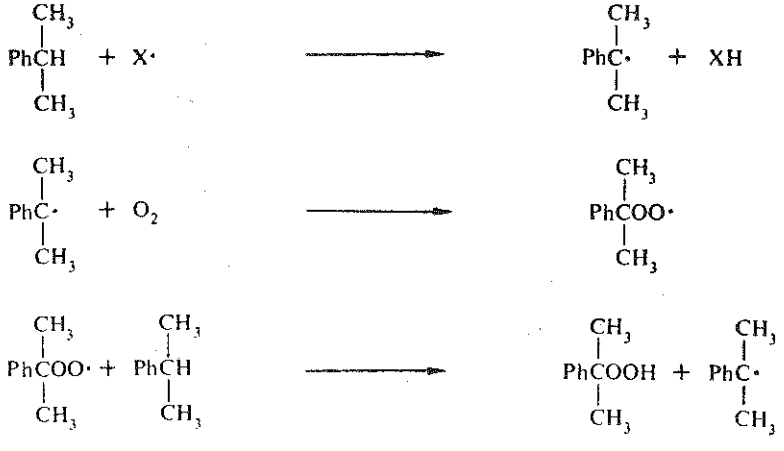


إن ذرة الهدروجن المرتبطة بذرة الكربون في خاتم البنزن من بين ذرات الهدروجن الاثنتي عشرة في الكومن هي إلى حد بعيد جداً أيسرها وأسهلها إزاحة ، فتجريدها ينشىء جذراً ثالثياً مستقراً بالطنين ، ويمكن أن يفترض تضمنها حالة انتقالية أخفض طاقة من إزاحة أي من الهدروجينات

الأخرى .

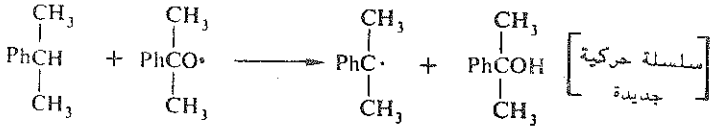


فتحت الشروط المستخدمة عادة لايهاجم إلا هذا الهيدروجن . إن إضافة الأكسيجن إلى جذر الكوميل المتشكل ، ومن ثم قيام الناتج بنزع ذرة H من جزيء كومن آخر يقودان إلى تشكل فوق أكسيد الكومن . وهكذا تماثل الخطوات الثلاث الأولى للتفاعل التفاعلات (1) و (2) و (3) في الترسيمة المعممة :

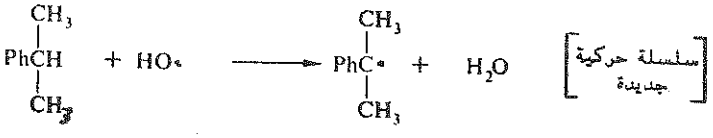


وبقدر مايكون الهدرو فوق أكسيد هو المنتج المرغوب فيه فإن من المرغوب فيه تجنب فصمه . ومع ذلك ، وكما كنا قد رأينا فإن الطبيعة الذاتية الوساطة للأكسدات الجذرية الحرة في الطور السائل تعود إلى التفرع السلسلي الناتج من انفصام هدرو فوق الأكسيد ، وكي ينجز معدل قبول للتفاعل فإن

من الضروري حدوث بعض الفصم في الهدرو فوق أكسيد . وهكذا :

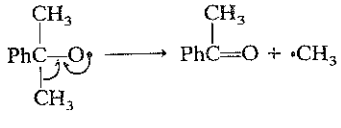


(10)



إن التوافق الدقيق لشروط التفاعل أمر غير ضروري لانجاز معدلات تفاعلية ملائمة دون خسارة مفرطة في المردود . ومن الناحية النموذجية تنجز الأكسدة في درجة حرارة تتراوح ما بين 110 و 115° م فيتم تحويل 20 — 25 ٪ . ويضاف محلول ممدد من كربونات الصوديوم للحفاظ على الـ PH بين 6 و 8 . (سيتضح سبب ذلك عما قريب) .

وكما قد نتوقع من التفاعل (10) فإن 2 ـ فنيل البروبانول — 2 $PhC(CH_3)_2OH$ هو أحد المنتجات الثانوية لهذه المرحلة من الإجراء — ويتشكل منتج ثانوي آخر هو الأسيتوفنون ببتر جذور الكوموكسي بتراً ـ بتا :

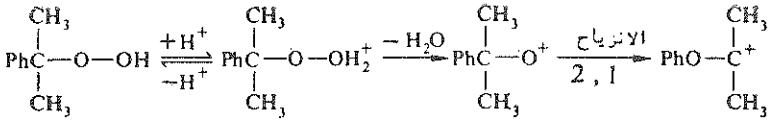


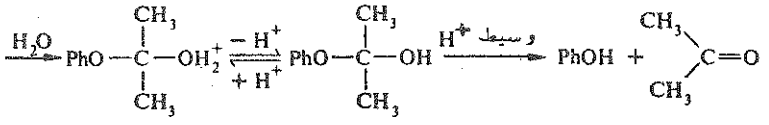
تعاني جذور المتيل في التفاعل السابق الذكر أكسدة تقود إلى إنتاج

هدروفوق‌أكسيد المتيل والمتانول والفورم ألدهيد وحمض النمل . (ستناقش أنماط التفاعل التي يستلزمها تشكل هذه المنتجات فيما بعد في هذا الفصل) . يركز منتج الأكسدة إلى محتوى من هدرو فوق أكسيد حوالي 80 ٪ وذلك بإزاحة الكومن بالتقطير تحت الفراغ ، ويعاد تدوير الكومن المستعاد إلى مفاعل الأكسدة .

لن تكون المرحلة التالية في الإجراء ، أي مرحلة فصم الهدروفوق أكسيد إلى فنول وأسيتون أكسدة بل سننظر فيها من أجل الكمال والإنجاز ، ولأنها كانت الكشف عن هذا التفاعل الذي قاد إلى تطوير إجراء الكومن . لقد اكتشف التفاعل كيميائيان ألمانيان هما هوك HOCK ولانغ LANG في العام 1944 ، فقد عالجا هدروفوق‌أكسيد الكومن بحمض الكبريت الممدد فوجدا أن الفنول قد تشكل . وعندما نشرا نتائجهما اعترف كيميائيان من شركتين بأن هذا التفاعل يحمل في طياته طريقاً جذاباً جداً إلى الفنول . وقد طورت هاتان الشركتان ، وهما شركة ديستلرز كومباني ليميتد Distillers Company Ltd في المملكة المتحدة وشركة هركولز باودر انكوربوريشن Hercules Powder Inc. في الولايات المتحدة بصورة مستقلة إجراءات لصنع الفنول بالاعتماد على هذا التفاعل . وقد بدأ المصنع الأول بالعمل في العام 1952 .

لقد حدث الفصم بإضافة الهدروفوق‌أكسيد إلى حمض الكبريت الممدد في مجال درجات الحرارة 70 — 80° م . وعندما بدأ الاجراء بالعمل لفت التفاعل اهتماماً عظيماً لدى الباحثين ، وتم الإقرار بأن الآلية هي كما يلي :





إن من المرغوب عنه جداً حدوث هذا الفصم خلال مرحلة الأكسدة ، نظراً لأن ضروب الفنول هي معيقات قوية لأكسدات الجذور الحرة (انظر المقطع 12 — 8) . وبالتالي ينبغي تجيب حضور مواد حمضية عند مرحلة الأكسدة . يمكننا الآن أن نفهم أن الغرض من إضافة محلول كربونات الصوديوم خلال الأكسدة هو لتعديل أي من المنتجات الثانوية الحمضية .

يحتوي المنتج من مرحلة الفصم على الفنول والأسيتون والكومن والأسيتوفنون و 2 — فنيل البروبانول ـ 2 و α ـمتيل الإستيرن المتشكل بالبلهمة الحمضية لـ 2 — فنيل البروبانول ومنتجات ثانوية مختلفة أخرى ؛ يعزل الفنول والأسيتون بالتقطير التجزيئي ، ويعاد تدوير الكومن المستعاد .

يعطي الإجراء مردوداً بالفنول يساوي حوالي 93 ٪ عند الاعتماد على الكومن ، ويساوي حوالي 84 ٪ عند الاعتماد على البنزن . فينتج 0,6 طناً من الأسيتون مع كل طن من الفنول المحضر بحيث تتعلق اقتصاديات الإجراء بصورة وثيقة على نحو ثقيل بثمن الأسيتون الحاصل . وقد بدأ الطلب في الوقت الحاضر على الأسيتون طلباً أسرع من الطلب على الفنول . وليس هناك مشاكل كبرى في تصريفه . فتحت هذه الشروط يُري إجراء الكومن فوائد اقتصادية عظمى تفوق إجراءات الفنول الأخرى (انظر المقطعين 7 ـ 21 و 7 ـ 22) . وقد استعملته أغلب مصانع

الفنول الجديدة منذ منتصف الخمسينات . ففي المملكة المتحدة مثلاً يتم بهذا الإجراء جميع مايصنع من فينول اصطناعي .

إن للفينول ضروباً من الاستعمالات ، وتتغير أهميته النسبية من قطر إلى آخر . ففي المملكة المتحدة والولايات المتحدة يعد المخرج الأعظم له صنع راتنجات الفنول — فورم ألدهيد (المقطع 11 ـ 8) التي هي وراء 45 ٪ من الاستهلاك في الولايات المتحدة ، إن من أكثر الاستخدامات الأخرى أهمية استخدامه في صنع مثنى الفنول (Bisphenol A) (المقطع 7 ـ 16) ، وضروب ألكيل الفنول (المقطع 7 ـ 15) ، وكمصدر لحلقي الهكسانول ليستخدم في صنع الكبرولكتام وحمض الاديبيك . وفي هذا الاستخدام الأخير هناك ميل إلى إحلال إجراءات أخرى محلة تتضمن أكسدة حلقي الهكسان (المقطع 5 ـ 4) .

سلم العملية النموذجي : 50000 إلى 200000 طن سنوياً .

انتاج المملكة المتحدة 1976 : 185000 طن .

إنتاج الولايات المتحدة 1977 : 1081000 طن (ليس جميعه بإجراء الكومن) .

5 ـ 3 أكسدة الأسيت ألدهيد Oxidation of Acetaldehyde

ماأسهل وأيسر تأكسد الألدهيدات ، فالهجوم عليها يقتصر عموماً على الهيدروجن الألدهيدي في الشروط المستخدمة عادة . إن أكسدة الأسيت ألدهيد هي إلى حد بعيد أكثر التفاعلات أهمية ، فهي إحدى أعظم الطرق إلى حمض الخل وبلاماء حمض الخل . وقد استخدمت لإنتاج حمض الخل منذ العام 1911 .

يتبع التفاعل الآلية المعممة حتى تشكل الهدروفوقأكسيد ألا وهو حمض فوق الخل :

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + X\cdot \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + XH$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + O_2 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OO\cdot$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OO\cdot \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH$$

حمض فوق الخل

ينفصم حمض فوق الخل بسهولة ويسر حاله حال ضروب فوق الأكسيد الأخرى ، من خلال الرابطة أكسيجن — أكسيجن ليعطي شظايا بإمكانها أن تساهم في تفاعلات المبادرة :

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\cdot + HO\cdot$$

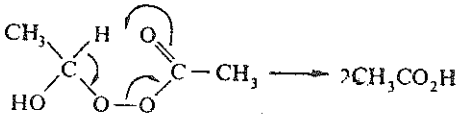
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\cdot \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

ومع ذلك ، لايبدو أن هذا هو الطريق الرئيس الذي يتشكل فيه حمض الخل ، ذلك أن حمض فوق الخل يتفاعل مع الأسيت الدهيد ليعطي فوق خلات α — هيدروكسي الإتيل ، والتي تتفكك بعدئذ إلى حمض الخل مروراً بطريق لايتضمن جذوراً حرة :

$$CH_3C(=O)H \xrightarrow{+H^+} CH_3C^+(OH)H$$

$$CH_3C^+(OH)H + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH \longrightarrow CH_3C(OH)H-\overset{+}{O}(H)OC(=O)CH_3 \xrightarrow{-H^+} CH_3C(OH)(H)OC(=O)CH_3$$

فوق خلات
α — هيدروكسي الاتيل



تنجز هذه الأكسدة عادة بالهواء في درجات حرارة تتراوح مابين 60 و 80° م ، وتستخدم فيها خلات المنغنيز أو الكوبالت وسيطاً . وتتم هذه الأكسدة بمردود يساوي حوالي 95 ٪ ، وتتأتى الخسارة الرئيسة من بتر جذور الأسيتوكسي بترا ـ بتا

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\cdot \longrightarrow CO_2 + CH_3\cdot \longrightarrow CO_2 + H_2O + \text{منتجات اخرى}$$

تنجز الأكسدة بحضور مزيج من خلات الكوبالت والنحاس فيتم الحصول على خليط من حمض الخل وبلا ماء حمض الخل :

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdot + Cu^{2+} \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}{}^{+} + Cu^{+}$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}{}^{+} + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3C(=O) \\ \diagdown O \diagup \\ CH_3C(=O) \end{array} + H^{+}$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH + Cu^{+} \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O\cdot + Cu^{2+} + OH^{-}$$

إنها أساس احدى الإجراءات التجارية في صنع بلا ماء حمض الخل ، كما استخدمت أيضاً لصنع حمض الخل كما يلي :

$$CH_3CO_2H \xrightarrow[\text{فوسفات ثلاثة الاتيل (وسيط)}]{800 - 700\,°م} \underset{\text{الكتين}}{CH_2{=}C{=}O} + H_2O$$

$$CH_2{=}C{=}O + CH_3CO_2H \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3C(=O) \\ \diagdown O \diagup \\ CH_3C(=O) \end{array}$$

إن الاستخدامات الرئيسة لحمض الخل وبلاماء حمض الخل هي في صنع الخلات ، ومن أهمها خلات السللوز (المقطع 8 — 11) وخلات الڤينيل (المقطعان 5 ـ 12 و 5 ـ 16) .

وكما سنرى لاحقاً في هذا الفصل فإن الطرق إلى حمض الخل وبلا ماء حمض الخل التي تعتمد على الأسيت ألدهيد تلاقي تنافساً متزايداً من قبل طرق أخرى .

5 ـ 4 أكسدة حلقي الهكسان Oxidation of Cyclohexane

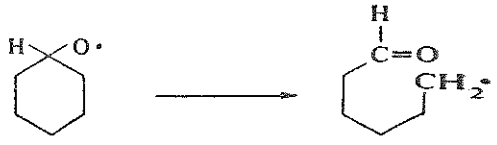
إن هيدروجينات حلقي الهكسان أصعب إزاحة من الهيدروجن الألدهيدي في الأسيت ألدهيد ، أو من الهيدروجن الثالثي في الكومن ، فأكسدتها تتطلب شروطاً أقسى مما هي في حالات هذه المركبات . فنتيجة لهذا من ناحية ، ومن واقع كون المنتجات أسهل وأيسر أكسدة من حلقي الهكسان نفسه ، فإن كيمياء هذه الأكسدة هي أكثر تعقيداً منها في الحالتين السابقتين .

يمكن أن تكون أكسدة حلقي الهكسان باعثاً على إعطاء عدد كبير من المنتجات . وهي تنجز تجارياً على سلم كبير جداً لصنع خلائط حلقي الهكسانول / حلقي الهكسانون (الزيوت المختلطة) ، والتي هي المركبات الوسطية في صنع النايلون . يتبع التفاعل الخطوات النمطية حتى تشكل الهدروفوق أكسيد (ملاحظة : بغية التبسيط لاتظهر الترسيمات التفاعلية التالية إلا ذرات الهيدروجن المندرجة في التفاعل) .

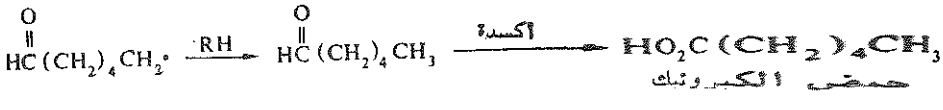
من الممكن تفسير تشكل حلقي الهكسانول وحلقي الهكسانون بتفاعلات تشبه تلك التي نظرنا فيها حتى الآن :

وفي الحقيقة من المحتمل أن يكون هناك أيضاً عدد من الطرق الأخرى التي يعطي فيها الهدروفوق أكسيد المركبين حلقي الهكسانول وحلقي الهكسانون .

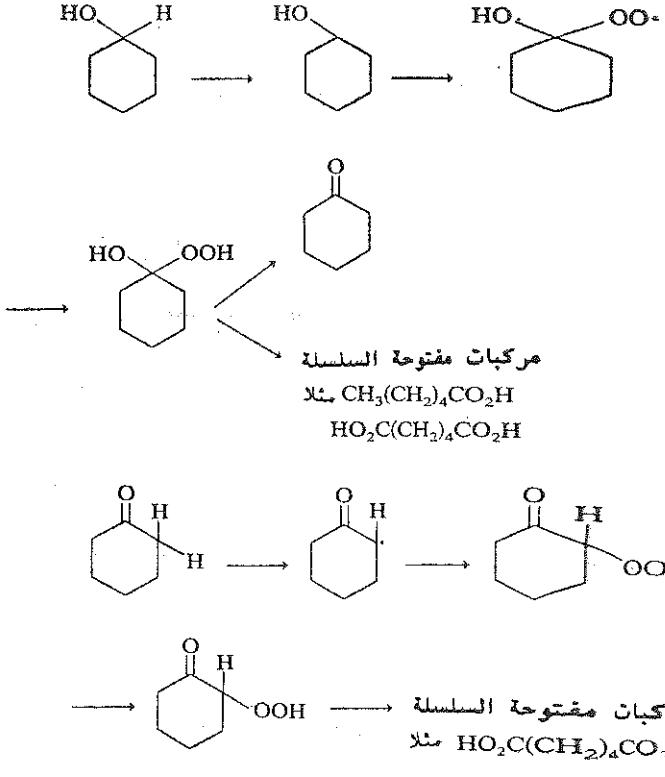
يحدث قدر ما من البتر - بيتا لجذور حلقي الهكسيلوكسي :



ويقود ذلك إلى تشكل منتجات مفتوحة السلسلة كحمض الكبروئيك . وهكذا :



تفوق سهولة ويسر مهاجمة كل من حلقي الهكسانول وحلقي



السلم النموذجي للعملية : 50 000 الى 200 000 طن في السنة .

مخارج لحلقي الهكسانول / حلقي الهكسانون

OUTLETS FOR CYCLOHEXANOL / CYCLOHEXANONE

ينجز إنتاج خلائط حلقي الهكسانول / حلقي الهكسانون عادة كجزء من العملية لصنع حمض الأديبك أو الكبرولكتام من أجل صنع النايلون 66 أو النايلون 6 على الترتيب .

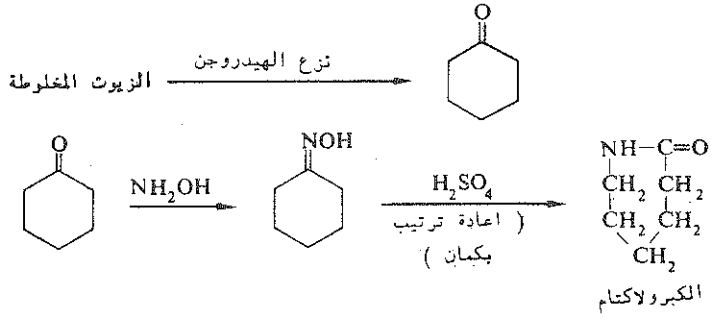
يحضر أغلب **حمض الأديبك** بأكسدة الزيت المخلوط بحمض الآزوت ذي التركيز المساوي تقريباً 40 ٪ في درجات حرارة تتراوح مابين 50 و 150 °م ، وتحت ضغط بضعة أجواءبحضور وسيط أملاح النحاس والفاناديوم :

$$C_6H_{11}OH + C_6H_{10}O \xrightarrow{HNO_3} HO_2C(CH_2)_4CO_2H$$

ويتم الحصول على مراديد 90 ٪ أو تزيد .

يستهلك هذا الإجراء مقادير هامة من حمض الآزوت ، فمن هنا تتجلى الرغبة في إنجاز الأكسدة بأكملها في الهواء وكما رأينا في المناقشة السابقة فإن بإمكان حمض الأديبك أو اسلافه أن تنشأ في سلاسل تفاعلية مختلفة تحدث خلال أكسدة حلقي الهكسان و حلقي الهكسانول وحلقي الهكسانون ، وهناك لأكسدة حلقي الهكسان إلى حمض الأديبك أكسدة هوائية إجراءات تتم على مرحلة واحدة أو على مرحلتين . ومع ذلك ، وبسبب العدد الكبير من التفاعلات التي قد تحدث في الجملة ، ولأن حمض الأديبك عرضة إلى أكسدة لاحقة ، فإن عدداً كبيراً من المنتجات الثانوية تتشكل ، ويكون من الصعوبة بمكان الحصول على مراديد جيدة ، علماً بأن مثل هذه الإجراءات ليست عظيمة الأهمية في الوقت الحاضر .

يحضر الكبرو لكتام بتشكيلة من الطرق ، وقد وضع مخطط أحدها فيما يلي :



يعتمد صنع حمض الأديبك والكبرولكتام أحياناً على الفنول بشكل أفضل من اعتماده على حلقي الهكسان . ذلك أن الفنول يعطي بهدرجته حلقي الهكسانون و / أو حلقي الهكسانول .

5 ـ 5 أكسدة البوتان والنفتا Oxidation of Butane and Naphtha

تحضر في الولايات المتحدة كميات كبيرة من حمض الخل بأكسدة نظامي البوتان في الطور السائل :

$$C_4H_{10} \xrightarrow[\text{250 — 150 م°}]{\text{هواء } Co^{2+}} CH_3CO_2H \text{ (حوالي 50٪ من النظري)} + \text{منتجات عضوية أخرى} + CO_2 + H_2O + CO$$

50 جو

هناك عدد كبير من التفاعلات التي يمكن أن تحدث في هذا النظام ، وقد لايكون ملائماً ، أن ننظر فيها جميعاً هنا ، لنلق مجرد نظرة على الطرق التي يمكن فيها تفسير الآلية المعممة للأكسدة في الطور السائل من أجل تشكل حمض الخل :

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + X\cdot \longrightarrow CH_3CH_2\dot{C}HCH_3 + XH$$

$$CH_3CH_2\dot{C}HCH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\underset{OO\cdot}{|}}{C}HCH_3$$

$$CH_3CH_2\underset{\underset{OO\cdot}{|}}{C}HCH_3 + C_4H_{10} \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}HCH_3 + C_4H_9\cdot$$

$$CH_3CH_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}HCH_3 + Co^{2+} \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\underset{O\cdot}{|}}{C}HCH_3 + OH^- + Co^{3+}$$

$$CH_3CH_2\underset{\underset{O\cdot}{|}}{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\cdot + CH_3CHO$$

وكما سبق أن رأينا فإن الأسيت ألدهيد سرعان مايتأكسد إلى حمض الخل :

$$CH_3CHO \xrightarrow{\text{أكسدة لاحقة}} CH_3CO_2H$$

إن بإمكان جذور الإتيل معاناة عدد من التفاعلات اللاحقة ، ويُري مايلي سلسلة منها تقود إلى تشكل حمض الخل :

$$CH_3CH_2\cdot + O_2 \longrightarrow CH_3CH_2OO\cdot$$

$$CH_3CH_2OO\cdot + RH \longrightarrow CH_3CH_2OOH + R\cdot$$

$$CH_3CH_2OOH + Co^{2+} \longrightarrow CH_3CH_2O\cdot + OH^- + Co^{3+}$$

$$CH_3CH_2O\cdot + X\cdot \longrightarrow CH_3CHO + XH$$

$$CH_3CHO \xrightarrow{\text{أكسدة لاحقة}} CH_3CO_2H$$

لقد نظرنا فقط في مجموعة مفردة من التفاعلات التي بإمكانها أن تتبع التجريد المبدئي لهدروجن متيليني لتغطي جذراً ثانوياً . إن بإمكان هذا الجذر أن يسهم في عدد من السلاسل التفاعلية الأخرى . ويحدث بالإضافة إلى ذلك هجوم مبدئي يتضمن تجريد هدروجن متيلي . ونظراً لتعقد الوضع ، فإنه يبدو مدهشاً بعض الشيء التمكن من الحصول على مراديد جيدة جداً بحمض الخل . إن مرد ذلك هو الاستقرار النسبي لحمض الخل تجاه الأكسدة فالإجراء يتم تحت شروط تتأكسد معها لاحقاً المنتجات الوسطية من أمثال المتيل اتيل كيتون وحمض البروبيون .

لقد أشرنا مسبقاً إلى أن التزويدات بالبوتان في أوربة لاترقى إلى وفرة التزويدات في الولايات المتحدة ، وأن النفتا عموماً هي مخزون التلقيم المفضل في الصناعة الكيماوية . ففي المملكة المتحدة يصنع حمض الخل بأكسدة النفتا الخفيفة أكسدة هوائية في الطور السائل . وفي هذه الحالة وبالإضافة إلى التعقيدات التي كنا قد رأيناها في الأعلى هناك التعقيد الناشيء عن أن مخزون التلقيم هو نفسه مزيج معقد . يتم الحصول على مراديد بحمض الخل أخفض مما ينتج من البوتان ، فتتشكل كميات كبيرة من المنتجات الثانوية على حين أن المنتجات الرئيسة هي الأسيتون وحمض النمل وحمض البروبيون (حوالي 0,33 و 0,30 و 0,12 طناً لكل طن من حمض الخل على الترتيب) . تقوم شركة بريتيش بتروليوم BP بتشغيل هذا الإجراء على سلم قدره 180 000 طن من حمض الخل في العام .

إن الإجراءات السابقة التي أفضت إلى ازاحة أكسدة الأسيت ألدهيد في صناعة حمض الخل تعاني هي نفسها الآن منافسة عنيفة من إجراءات تعتمد على أحادي أكسيد الكربون والمتانول وبخاصة على إجراء طورته مونسانتو Monsanto حديثاً . يتضمن هذا الإجراء تفاعل الميتانول وأحادي أكسيد الكربون في حوالي الدرجة 175° م ، وضغط

يقارب جواً واحداً بحضور محلول يحتوي على الروديوم واليود :

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3CO_2H$$

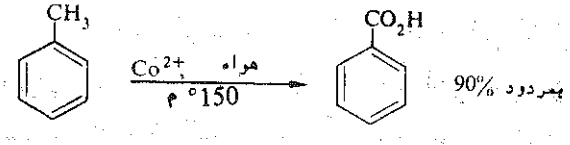
ويزعم بأن المردود بحمض الخل يفوق 99 ٪ ، عند الاعتماد على الميتانول ، ويزيد عن 90 ٪ عند الاعتماد على أحادي أكسيد الكربون .

يبدو الآن أن هذا هو الإجراء المفضل في صنع حمض الخل . فمثلاً اعتمدت على هذا الإجراء الطاقة الإنتاجية لتوسع حديث في BP والتي تقدر بـــ 150 000 طن .

لقد بلغ إنتاج الولايات المتحدة من حمض الخل في العام 1977 (بجميع الاجراءات) 1170 000 طن .

5 ـ 6 أكسدة التولوئين Oxidation of Toluene

يمكن للتولوئين وهو في الطور السائل أن يتأكسد بالهواء إلى حمض البنزوئيك :



ويمكن أن نرسم الآلية المحتملة لهذه الأكسدة مما كنا قد رأيناه سابقاً . إنها الطريقة المفضلة في صنع حمض البنزوئيك .

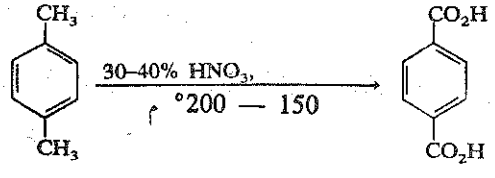
يجد حمض البنزوئيك عدداً من المخارج الصغيرة الحمولة نسبياً في صنع ضروب البنزوات المختلفة . وله استخدام محدود جداً على سلم كبير كمركب وسطي في صنع الفنول (المقطع 5 ـ 13) وحمض الترفتاليك (المقطع 7 ـ 20) .

السلم النموذجي للعملية : 3000 إلى 50000 طن في العام .

الطاقة الانتاجية للمملكة المتحدة في العام 1978 : 6000 طن في العام .

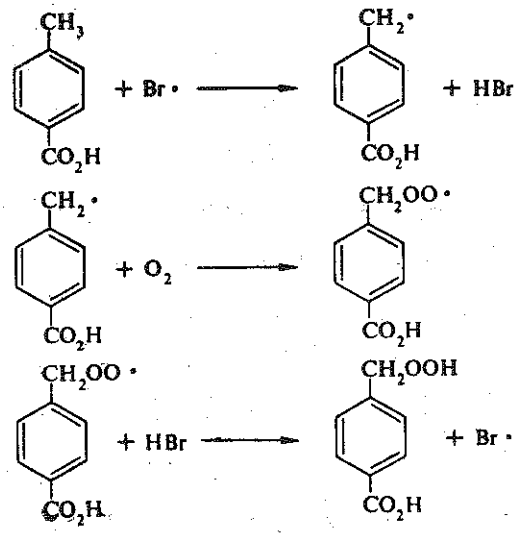
5 ـ 7 أكسدة بارا الكزيلين Oxidation of p – Xylene

تقدم أكسدة بارا الكزيلين الطريق الأكثر أهمية إلى **حمض الترفتاليك** ، هذا المركب المطلوب بكميات لصنع متعدد (ترفتالات الإيثلن) ، أحد أعظم المتماثرات المشكلة للخيوط (انظر المقطع 11 ـ 3). فعندما بدأ الصنع التجاري لهذا الحمض لأول مرة وُجد أن من الصعب إنجاز الأكسدة بالهواء ، ذلك أنه على الرغم من أن مجموعة متيل واحدة كانت قد أكسدت بسهولة ويسر إلا أن حمض بارا التولوئيك المتشكل كمركب وسطي كان شديد المقاولة للأكسدة . وقد عزي ذلك إلى فعل زمرة الكربوكسيل الجاذبة للإلكترونات . وقد اقترح أن هذا الفعل ينقص سهولة تجريد ذرة هدروجن من مجموعة المتيل . وكنتيجة لذلك استخدمت في بواكير سني صنع حمض الترفتاليك طرق مختلفة أخرى غير الأكسدة المباشرة بالهواء مثل الأكسدة بحمض الآزوت .



وتطور حديثاً عدد من الإجراءات أمكن بها إنجاز أكسدة مباشرة بالهواء . وأهم هذه الإجراءات في الوقت الحاضر هو الإجراء الذي تنجز فيه الأكسدة في محلول حمض الخل في حوالي درجة الحرارة 200° م والضغط 15 جواً بحضور بروم المنغنيز وبروم الكوبالت . وقد تم الحصول على مراديد عالية (تقارب 95 ٪ من المردود النظري) .

يعتقد بأن ذرات البروم تتولد في النظام لتعمل عملاء تجريد فعالة للهدروجن ، وأن خطوات الانتشار هي من النموذج المشار إليه فيما يلي (ينشأ HBr من الفعل المتبادل لشوارد البروم مع حمض الخل) :



يتفاعل الهدروفوق أكسيد فيما بعد لإعطاء الترفتالات ألدهيد التي تتأكسد بعد ذلك إلى حمض الترفتاليك .

يمكن استخدام هذه الطريقة في أكسدة الفحوم الهدروجنية العطرية الأخرى إلى حموض :

السلم النموذجي للعملية : 100000 إلى 300000 طن في العام .

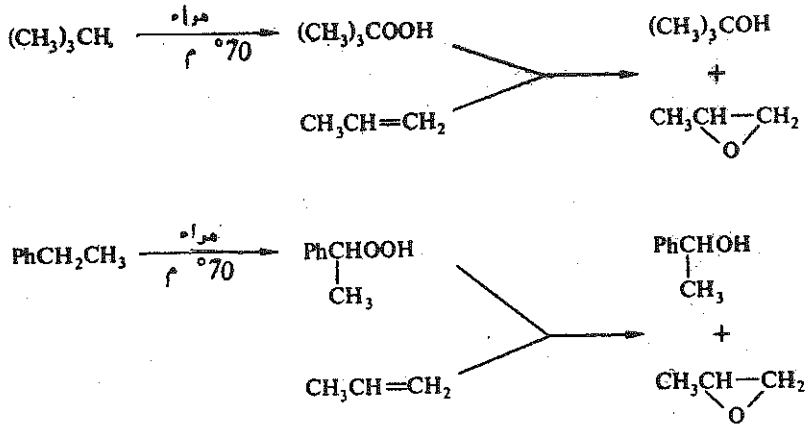
الطاقة الانتاجية للمملكة المتحدة 1978 : 450000 طن في العام .

إنتاج الولايات المتحدة 1977 : 2272000 طن .

5 ـ 8 صنع أكسيد البروبيلن Propylene Oxide Manufacture

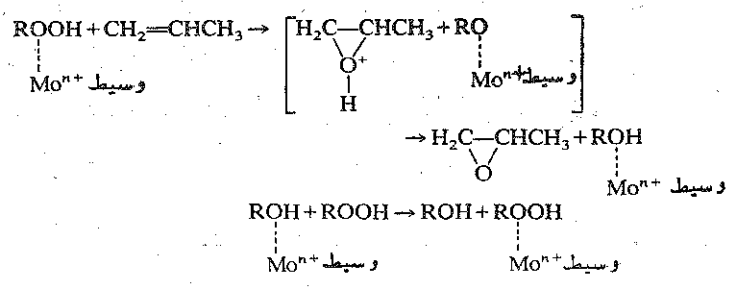
كان جميع مايصنع من أكسيد البروبيلين حتى العام 1969 يتم بإجراء الكلورهدرين (المقطع 6 ـ 11) . وهذا الإجراء متلاف شديد للكلور ، لذلك استمرت الجهود خلال عدد من السنين بغية إيجاد طريقة أكسدة مباشرة . فعلى حين أن بالإمكان صنع أكسيد الإتيلن بأكسدة الاتيلن في الطور الغازي على وسيط من الفضة (المقطع 5 ـ 15) ، نجد أن هذه الطريقة غير مجدية في إنتاج أكسيد البروبيلين .

وفي أواخر الستينات أعلنت شركة هالكون انترناشيونال Halcon International عن تطوير عدد من الإجراءات لصنع أكسيد البروبيلين بتفاعل هدروفوقأكسيد ناتج من أكسدة فحم هدروجيني في الطور السائل مع البروبن . يتضمن الضربان الرئيسان لهذا الصنف من الإجراء استخدام هدروفوقأكسيد ثالثي البوتيل وهدروفوقأكسيد إتيل البنزن:



يتم تشكل الإيبوكسيد في درجات حرارة تتراوح مابين 70 و 170°م وفي ضغوط تتراوح ما بين 17 و 67 جواً بحضور وسيط حلول من الموليبدن .

تدل الإشارات الحاضرة على أن الوسيط يشكل معقداً مستقطباً مع الهدرو فوق أكسيد ، وأن الأكسجين العاجز إلكترونياً في المعقد يهاجم الرابطة π في البروبن :



ويُزعم أن المردود بأكسيد البروبيلين الناتج من البروبن يفوق الـ 95 ٪ ومع ذلك فإن إنتاج أكسيد البروبيلين لكل مول من الهدرو فوق أكسيد يقل عن ذلك (يقارب 80 إلى 90 ٪) نتيجة لحدوث بعض التفكك في الهدروفوقأكسيد بمثابة تفاعل جانبي خلال تشكل الإيبوكسيد . ونتيجة لهذا ولتفاعلات تفرع السلسلة النظامية التي تحدث خلال إنتاج الهدروفوقأكسيد فإنه يتم الحصول على ما يزيد عن مول من المنتج المرافق لكل مول من أكسيد البروبيلن . أما النسبة من حيث الوزن فهي أكبر نظراً لأن الأوزان الجزيئية للمنتجات المرافقة أعلى من وزن أكسيد البروبيلين . وهكذا يرافق كغ من أكسيد البروبيلين المصنوع حوالي 2,2 كغ من غول ثالثي البوتيل أو 2,5 كغ من الاستيرن (المنتج بحلمهة 1 ـ فنيل المتانول ، أنظر مايلي) تقديراً .

تسيطر على اقتصاديات هذه الإجراءات والحالة هذه ضرورة التصرف بكميات كبيرة من المنتج المرافق من أجل رجيع ملائم ، وعلى الرغم من أن بالإمكان استخدام تشكيلة من الفحوم الهدروجنية كأساس لتوليد الهدرو فوق أكسيد فإن إيزو البوتان وإتيل البنزن وحدهما قد شكلا هكذا إلى

حد بعيد أساس الإجراءات القابلة للتطبيق . لم يكن غول ثالثي البوتيل فيما سبق مادة كيماوية كبيرة الحمولة ، بل إن له عدداً من المخارج العظيمة المحتملة مصدراً لإيزو البوتن لصنع الغازولين (المقطع 3 ـ 2) أو لصنع مطاط البوتيل (المقطع 10 — 22) أو عميلاً مضاداً للتجمد في الغازولين ، أو لصنع خلات ثالثي البوتيل الذي يضاف إلى الغازولين بمثابة مساعد لرباعي إتيل الرصاص* ممثلاً عملية تحويل I ـ فنيل الإتانول بسهولة ويسر إلى الإستيرن بالبلهمة فوق وسيط من أكسيد التيتانيوم في مجال من درجات الحرارة يتراوح مابين 200 و 250°م . إن للإستيرن طبعاً تطبيقات كبيرة الحمولة في صنع المتماثرات .

يُشغل أسلوبا الإجراء على سلم كبير . ومن المرجح على مايظهر أن هذا الإجراء قد جعل إجراء الكلورهدرين غير اقتصادي في إنشاء المصانع الجديدة ، أما الكثير من المصانع الكائنة فلا زالت تدور حتى كتابة هذه السطور .

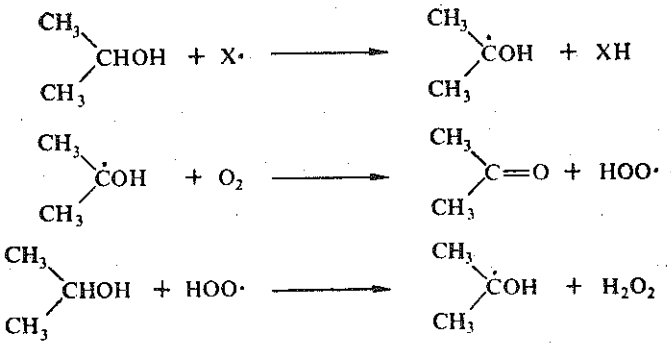
السلم النموذجي للعملية : 80000 إلى 180000 طن من أكسيد البروبيلين في العام .

5 ـ 9 أكسدة الغول إيزو البروبيلي Oxidation of Isopropyl Alcohol

لايتبع هذا التفاعل الآلية المعممة ، إلا أنه يجري وفق الآلية الواردة أعلى الصفحة التاليـة ففي هذه الحالة يجرد الأكسيجن ذرة هيدروجين من جذر الركازة مفضلاً ذلك على الانضمام إليه .

---

* لقد اتضح حديثاً أن أغلب غول البوتيل الثالثي الناتج من هذا الإجراء غول يستخدم بمثابة مكون مزج غازوليني .



يشكل هذا الأساس في إجراء صنع فوق أكسيد الهدروجن مع الأسيتون منتجاً مرافقاً :

$$(CH_3)_2CHOH \xrightarrow[\text{جو } 20 - 13]{\text{م } ^\circ 140 - 90} CH_3COCH_3 + H_2O_2$$

يبلغ المردود بالأسيتون حوالي 93 ٪ من النظري ، ويبلغ المردود بفوق أكسيد الهدروجن حوالي 87 ٪ من النظري .

ولم يشغل الإجراء إلا إلى مدى محدود جداً .

5 ـ 10 الأكسدة الجذرية الحرة في الطور الغازي

Free – Radical Gas – Phase Oxidation

إن الأكسدة الجذرية الحرة في الطور الغازي أقل انتقائية من الأكسدة في الطور السائل . إنها تفضي إلى إعطاء مزائج من المنتجات مفضلة ذلك على المراديد العالية في المنتجات الفردية ، وتتلخص الأسباب الرئيسة لهذا الفرق فيما يلي :

(1) لاتستطيع أفعال المحل أن تقوم بأي دور في التفاعل .

(2) إن درجات الحرارة المطلوبة أعلى من درجات الحرارة في الأكسدة في الطور السائل ، وفي هذه الدرجات من الحرارة يفضي هجوم الجذور إلى أن يكون هجوماً غير مميز (غير متجانس) .

(3) تفضل التفاعلات الجزيئية الداخلية في الطور الغازي على التفاعلات مابين الجزيئية .

إن التطبيق الوحيد ذا المغزى لهذا النموذج من التفاعل في الصناعة الكيماوية العضوية هو في إنتاج الأسيت ألدهيد والمتانول والفورم ألدهيد بأكسدة البروبان والبوتان :

$$C_4H_{10} \xrightarrow{\text{air, } 370\text{–}450\,^{\circ}C} \begin{array}{l} CH_3CHO \text{ (31 كغ / 100 كغ بوتان)} \\ HCHO \text{ (33 كغ / 100 كغ بوتان)} \\ \text{منتجات أخرى +} \\ CH_3OH \text{ (20 كغ / 100 كغ بوتان)} \end{array}$$

على الرغم من استخدام مواد أولية رخيصة ونظام تفاعلي بسيط فإن التكاليف الرئيسة وتكاليف التشغيل اللازمة لفصل المنتجات الصرفة هي تكاليف عالية . ولم يستخدم الإجراء إلا إلى مدى محدود فقط .

الأكسدة اللاجذرية الحرة في الطور السائل

LIQUID- PHASE NON -FREE- RADICAL OXIDATION

5 ـ 11 إجرء « ويكر كيمي » للأسيت ألدهيد

Wacker Chemie process for Acetaldehyde

يقدم هذا الإجراء مثالاً ممتازاً للطريقة التي يمكن أن تقود اتحاد نتائج عرضية وادراكات تكنولوجية إلى تطوير إجراء جديد .

ففي أواسط الخمسينات كان كيميائيو ويكركيمي في ألمانيا يحاولون صنع أكسيد الإتيلن بأكسدة الإتيلن فوق وسطاء البالاديوم على فحم الخشب فلم يتشكل أكسيد الإتيلن بل تشكل الأسيت ألدهيد حين وجود بعض الوسطاء ، وتم توسم الفائدة الكامنة في هذا التفاعل . لقد أظهرت الأبحاث الأولية أن الوسطاء التي رقيت إلى تشكيل الأسيت ألدهيد هي تلك المحتوية على كلور البالاديوم (لقد حُضرت الوسطاء بنقع فحم الخشب بمحلول كلور البالاديوم ، ثم بإرجاع كلور البالاديوم إلى بالاديوم ، وكان الإرجاع في بعض الحالات منقوصاً) . لقد ظهر أن محلول كلور البالاديوم قد أكسد الإتيلن إلى الأسيت ألدهيد بمردود عال وذلك بتفاعل سبق أن أعلنه في الحقيقة بصورة رسمية كيميائي أمريكي في العام 1894 .

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

وقد شرع ببرنامج عمل كان يهدف إلى تطوير إجراء لصنع الأسيت ألدهيد يعتمد على هذا التفاعل .

لايستطيع التفاعل كما هو أن يشكل أساساً لإجراء تجاري وذلك لتطلبه كميات كبيرة من البلاديوم التي يرقى ثمنه إلى رتبة البلاتين . ومن الواضح أن هذه الكميات قابلة للاسترداد ، وإن كانت تعتورها خسارات فيزيائية ملموسة لايمكن تجنبها ؛ كما أن مقداراً كبيراً جداً من رأس المال سيكون موقوفاً عليها .

ومع ذلك فإن كلور النحاس سرعان مايؤكسد البالاديوم إلى كلور البالاديوم :

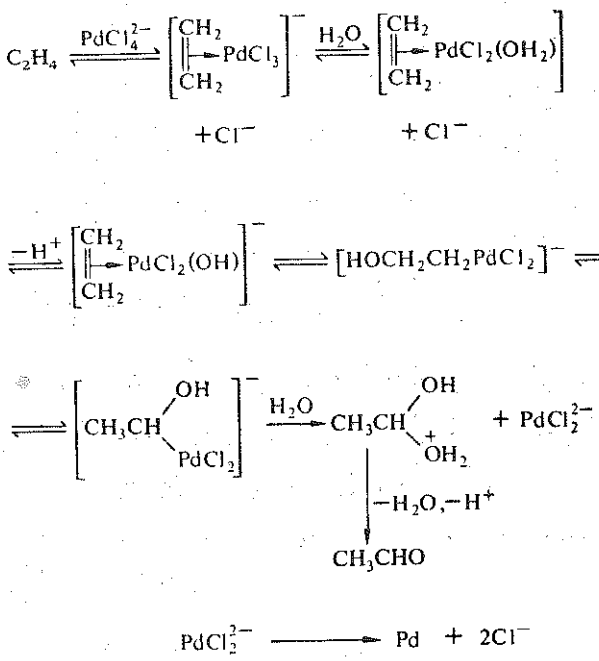
$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + (CuCl)_2$$

وسرعان مايؤكسد الأكسيجن كلور النحاس (I) إلى كلور النحاس (II) :

$$(CuCl)_2 + 2HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

وبالتالي إذا ماأمر الإتيلن والأكسيجن في محلول من كلور البالاديوم وكلور النحاس (II) في حمض كلور الماء الممدد فإن الإتيلن يتأكسد إلى الأسيت ألدهيد . وقد تطور ذلك بسرعة كبيرة جداً إلى إجراء كامل مشغل للمرة الأولى في العام 1960 . وخلال العمل في التطوير خضعت آلية التفاعل إلى البحث بصورة شاملة ، واستمر الكيميائيون الصناعيون والأكاديميون بالبحث فيها منذئذ .

إن الأوجه الجوهرية للآلية المشار إليها في الشكل 5 ـ 2 هي تشكل معقد كلور البالاديوم ـ إتيلن ، وهجوم الماء على هذا المعقد .



$$PdCl_2^{2-} \longrightarrow Pd + 2Cl^-$$

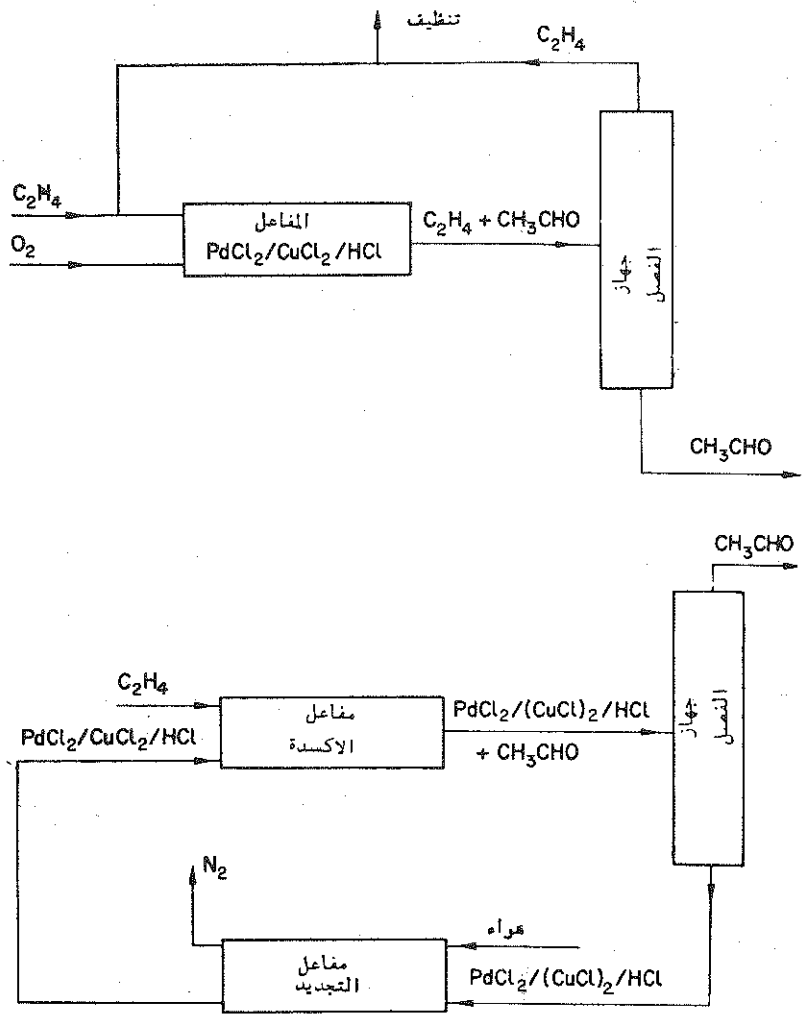
الشكل 5 ـ 2 آلية إجراء ويكر كيمي

يمكن تشغيل الإجراء في شكلين : إجراء أحادي المرحلة ، واجراء ثنائي المرحلة . يعطي الشكل 5 ـ 3 مخطط ترسيمة جريان هذه الأساليب . ففي **إجراء المرحلة الواحدة** يمرر الإتيلن والأكسيجن — على أن يكون الإتيلن بكمية زائدة كبيرة بحيث يبقى المزيج خارج حدود الانفجار — في محلول الوسيط في الدرجة 60 إلى 70° م وحوالي 3 أجواء . يخرج الأسيت ألدهيد من المفاعل في تيار الزيادة من الإتيلن ، ويزاح عنه بالغسل بالماء . وبالتقطير يستعاد الأسيت ألدهيد من المحلول المائي الناتج . ويعاد تدوير الإتيلن غير المتفاعل . ولتجنب تعاظم نشوء غازات عاطلة في النظام فإن نسبة من تيار إعادة التدوير تخضع إلى عملية تنظيف . أي تترك لتفيض حتى الضياع .

وفي **إجراء المرحلتين** تنجز أكسدة الإتيلن بمحلول كلور البالاديوم — كلور النحاس في مفاعل ، وتعاد أكسدة محلول الملحين المعدنيين المرجعين في مفاعل منفصل . تتم الأكسدة في ضغط يساوي حوالي 10 أجواء ، فيبقى الأسيت ألدهيد تحت هذه الشروط منحلاً في محلول الكلوريد . ويمرر محلول الكلوريد والأسيت ألدهيد إلى وعاء يُخفض فيه الضغط فيتقطر عندئذ الأسيت ألدهيد . ثم تعاد أكسدة محلول الكلوريد المرجع باستخدام الهواء . هذا ويبلغ المردود في أسلوبي الإجراء حوالي 95 ٪ .

من المحتمل أن يبدو اجراء المرحلة الواحدة للوهلة الأولى أكثر جذباً من الناحية الاقتصادية وذلك نظراً لأنه لايتطلب إلا مفاعلاً واحداً ، على حين أن إجراء المرحلتين يتطلب مفاعلين . وفي الحقيقة يبدو الأسلوبان متشابهين جداً من حيث التكاليف الكلية ، لذلك يستخدم كلاهما . ومن المفيد أن ننظر في سبب ذلك .

لقد أشير في إجراء المرحلة الواحدة إلى استخدام الإتيلن بكمية زائدة لتجنب احتمال الانفجارات ، مما يدعو بالتالي إلى إعادة تدوير



الشكل 5–3 أسلوب المرحلة الواحدة (في الأعلى) وأسلوب المرحلتين (في الأسفل) لاجراء ويكر كيمي

الإتيلن . وإذا استخدم الهواء بمثابة غاز مؤكسد في هذا الإجراء ، فعلى الإتيلن المتبقي بعد فصل الأسيت ألدهيد أن يفصل من الآزوت قبل إعادة

التدوير إما بالتقطير في درجة حرارة منخفضة ، أو بالاستخلاص بمحل ، وقد يكون هذا طريقة مكلفة تماماً . لذلك يستخدم الأكسيجن بغية تجنب اللجوء إلى مثل هذا الفصل . ويمكن في إجراء المرحلتين استخدام الهواء نظراً لأن أكسدة محلول الكلوريد المرجع تتم بصورة منفصلة ، وهكذا ، على الرغم من أن اجراء المرحلة الواحدة لايتطلب إلا مفاعلاً واحداً إذا ماقورن بإجراء المرحلتين ، غير أنه يتطلب تشغيل مصنع للأكسيجن للتزويد بهذا الأخير . وبالإجمال لما كانت كلفة مصنع الأكسيجن متضمنة في إجراء المرحلة الواحدة فان التكاليف الرئيسة للإجرائين تكاليف متماثلة جداً . كما تتماثل أيضاً تكاليف الإنتاج أيضاً ، إلا أن المستويات الصحيحة للتكاليف تتوقف على الظروف الخاصة بالمكان المعني . يمتاز إجراء المرحلتين في بعض الظروف ، إذ لما كانت إعادة تدوير الإتيلن غير واردة هنا لذلك لاحاجة إلى الإتيلن عالي النقاء ، ويمكن هكذا استخدام خلائط الإتيلن — إتان مع وفر مرافق في تكاليف الفصل .

إن محلول الوسيط محلول عالي النخر ، لذلك يجب اختيار مواد البناء بعناية . تبطن المفاعلات بالقرميد والمطاط ، ويستخدم التيتانيوم في أكثر أنابيب الشغل والمضخات و ... الخ .

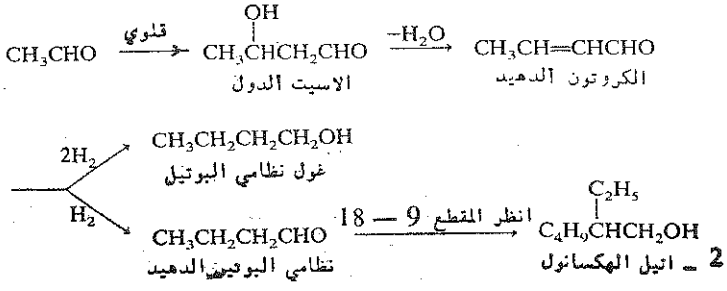
يمتاز إجراء « ويكركيمي » امتيازاً واضحاً من الناحية الاقتصادية على الطريقة الأخرى التي تعطي الأسيت ألدهيد انطلاقاً من الإتيلن مروراً بالإتانول (المقطع 9 – 12) ، وقد عمل بهذه الطريقة على نطاق واسع .

لقد كان المخرج الأعظم للأسيت ألدهيد بصورة تقليدية هو صنع حمض الخل ، وينافس هذا المخرج الآن منافسة شديدة الاجراءات التي تعتمد على أكسدة البوتان أو النفتا ، وعلى كربلة المتانول التي نوقشت مسبقاً في هذا الفصل . علماً أن مقدار الأسيت ألدهيد المستخدم في هذا التطبيق

مقدار آخذ في النقصان . ومن المخارج الهامة الأخرى صنع الغول النظامي البوتيلي و 2 ـ إتيل الهكسانول (انظر 5 ـ 4) .

تخضع هذه المخارج أيضاً ، كما سنرى فيما بعد (الفصل 9 ـ 18) إلى المنافسة من قبل طرق أخرى . وقد كان التأثير الإجمالي لكل ذلك أن نما مقدار الأسيت ألدهيد المصنوع نحو الهبوط .

السلم النموذجي للعملية : 80000 — 200000 طن في العام .



الشكل 5—4 صنع الغول نظامي البوتيلي و 2 – اتيل الهكسانول

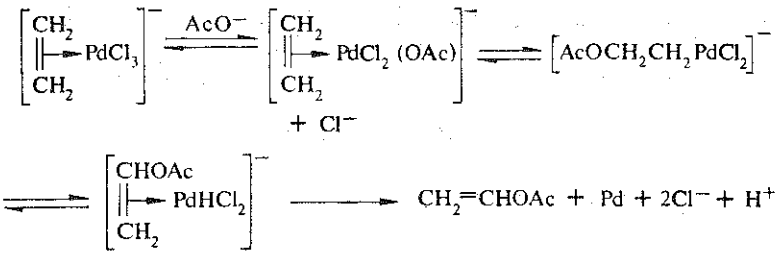
يمكن تطبيق إجراء « ويكركيمي » على الألكنات العليا ، فتكون الكيتونات هي المنتج الرئيس . هذا ويصنع بهذه الطريقة مقدار صغير من **الاسيتون** .

5 ـ 12 إجراء خلات الڤينيل Vinyl Acetate Process

يقود الشمول المنطقي للكيمياء التي يستلزمها إجراء « ويكركيمي » إلى تطوير إجراء لصنع خلات الڤينيل بأكسدة الإتيلن بحضور حمض الخل :

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3CO_2H \xrightarrow[PdCl_2/CuCl_2/CH_3CO_2Na]{O_2,\ 100\,^\circ C,\ 20\ atm} CH_2{=}CHO_2CCH_3 + H_2O$$

تتشكل خلات الڤينيل بالهجوم النوكليوفيلي لشوارد الخلات على معقد الإتيلن – كلور البالاديوم أكثر مما تتشكل بهجوم الماء .



ونظراً لتشكل الماء في التفاعل ، فإن بإمكان هذا أيضاً أن يهاجم المعقد معطياً شيئاً من الأسيت ألدهيد أيضاً .

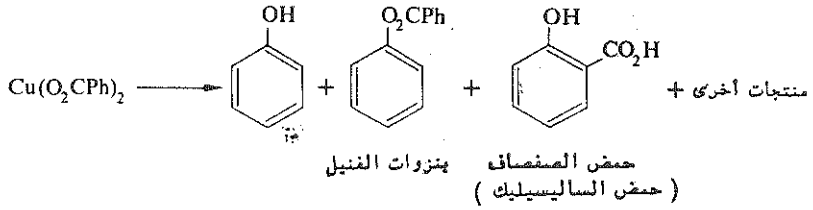
لقد بنيت ثلاثة مصانع على الأقل لتشغيل هذا النموذج من الإجراء في الولايات المتحدة والمملكة المتحدة واليابان ، إلا أن ماأعلن رسمياً أنها جميعاً قد أغلقت بسبب مشاكل التآكل الشديدة القسوة .

وقد تطورت أساليب للإجراء في الطور الغازي لاتعاني التآكل إلى المدى نفسه ، وهي ذات أهمية عظمى (انظر المقطع 5 ـ 16) .

5 ـ 13 فِنول – داو الحاصل من إجراء التولوئن

Dow phenol from Toluene Process

لوحظ التفاعل الذي يعتمد عليه هذا الإجراء لأول مرة في العام 1845 عندما بين الكيميائيون الألمان تشكل بنزوات الفنيل عند تسخين بنزوات النحاس . وبعد زمن تراوح مابين 90 و 100 سنة بين مشتغلون آخرون بأن الفنول وحمض الصفصاف (الساليسيليك) يتشكلان بالإضافة إلى ذلك . وهكذا :



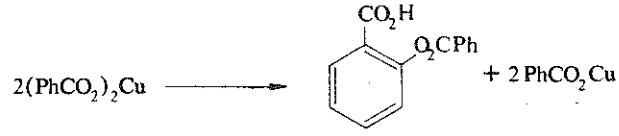
يقود التفاعل إلى ربط الأكسيجن بالخاتم العطري لإعطاء الفنول أو مواد بإمكانها أن تتحول بسهولة ويسر إلى الفنول .

وفي الخمسينات قامت شركة « دوكيميكل كومباني Dow Chemical Company التي كانت فيما مضى أعظم صانع للفنول (بإجراء أحادي كلور البنزن) تبحث عن إمكانية صلاحية إجراء لصنع الفنول يعتمد على التفاعل المذكور . فطورت الإجراء المخطط فيما يلي :

$$PhCH_3 \longrightarrow PhCO_2H \xrightarrow[250\,^{\circ}C]{air,\ H_2O,\ Cu(O_2CPh)_2} PhOH + CO_2$$

يتحول التولوئين إلى حمض البنزوئيك — كما كنا قد رأينا سابقاً — بسهولة ويسر بالأكسدة الجذرية الحرة في الطور السائل . وفي المرحلة الثانية يمرر الهواء والبخار في حمض البنزوئيك المصهور المحتوي على مقدار وساطي من بنزوات النحاس مع بنزوات المغنزيوم الحاضرة بمثابة مادة حافزة . وفي درجة حرارة التفاعل ما إن يتشكل الفنول حتى يتقطر ، وبذلك يتم تجنب الأكسدة اللاحقة .

لقد تم البحث بصورة واسعة في كيمياء المرحلة الثانية ، خلال العمل في تطوير الإجراء وما بعد ذلك . فكانت الخطوة الدليلة تفاعل الأكسدة الإرجاعية لبنزوات النحاس الذي يعطي حمض أورتو بنزوئيلوكسي البنزوئيك وبنزوات النحاسي :



حمض أورتو بنزوئيلوكسي

يتحمله حمض أورتوبنزوئيلوكسي البنزوئيك معطياً حمض البنزوئيك وحمض الساليسيليك ، ويفقد حمض الساليسيليك تحت شروط الإجراء كربوكسيلة متحولاً إلى فنول :

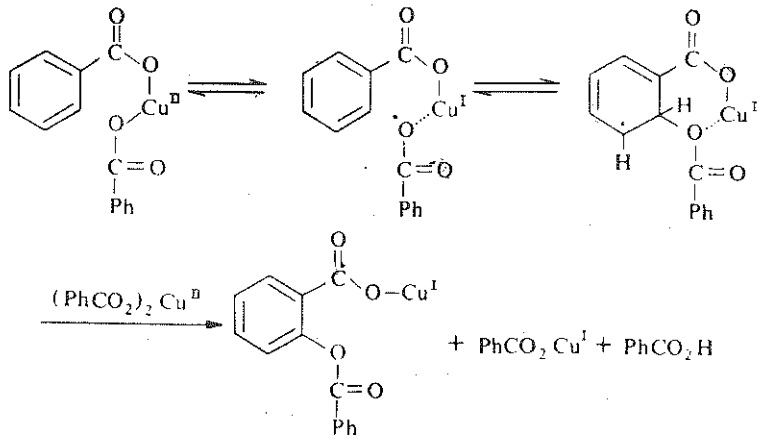
حمض الساليسيليك

تتأكسد بنزوات النحاس (I) بعد ذلك إلى بنزوات النحاس (II) بالهواء :

$$2PhCO_2Cu + 2PhCO_2H + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2(PhCO_2)_2Cu + H_2O$$

وتكون الآلية المقترحة للخطوة الأولى هي الآلية المذكورة في أعلى الصفحة التالية :

قد يبدو الإجراء متلافاً للمواد الخام بحيث يضيع 15 ٪ من الفحم الهيدروجيني المستخدم على شكل ثنائي أكسيد الكربون . ومع ذلك ، وكما كنا قد رأينا مسبقاً فإن التولوئين ينتج مرافقاً للبنزن عند زيادة الطلب عليه من أجل التطبيقات الكيماوية ، وينحو إلى أن يكون مصدراً لخاتم البنزن أرخص ثمناً من البنزن نفسه . وحتى هذا ، فإن أغلب المعلقين



يوافقون على أن الإجراء تحت أغلب الظروف أقل جذباً من الناحية الاقتصادية من إجراء الكومن . وهو لم يشغل إلا في عدد محدود جداً من المصانع (مصنع في الولايات المتحدة ، ومصنع في كندا ومصنعين في هولنده) .

السلم النموذجي للعملية : 30000 إلى 70000 طن في العام .

5 ـ 14 إجراء « هالكون للإتيلن غليكول »

Halcon Process for Ethylene Glycol

يقدم هذا الإجراء الذي أعلن للمرة الأولى في العام 1974 بديلاً للطريق المقام المؤدي إلى الإتيلن غليكول عبر أكسيد الإتيلن (المقطعان 5 ـ 15 و 8 ـ 7) . إنه يتضمن تفاعل الإتيلن مع حمض الخل والأكسيجن في حوالي درجة الحرارة 160° م والضغط 28 جواً بحضور نظام وساطي يحتوي على التللوريوم والبروم . ينتج مزيج من أحادي وثنائي خلات الإتيلن غليكول والذي يحلمه إلى الغليكول وحمض الخل في حوالي درجة الحرارة 120° م . ويعاد تدوير الخل الناتج :

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3CO_2H \xrightarrow{O_2} (CH_3CO_2CH_2CH_2O_2CCH_3 + CH_3CO_2CH_2CH_2OH$$

$$\xrightarrow{H_2O} HOCH_2CH_2OH + CH_3CO_2H$$

وقد اقترح أن تكون التفاعلات المتورطة في مرحلة الأكسدة كما يلي:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2CH_2Br$$
$$BrCH_2CH_2Br + 2CH_3CO_2H \longrightarrow CH_3CO_2CH_2CH_2O_2CCH_3 + 2HBr$$
$$Te^{VI} + 2HBr \longrightarrow Te^{IV} + Br_2 + 2H^+$$
$$Te^{IV} + \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ \longrightarrow Te^{VI} + 2H_2O$$

ويفترض حصول أحادي الخلات عند تحلمه بعض ثنائي الخلات .

يبلغ المردود بالاتيلن غليكول حوالي 95 ٪ فهو أعلى من المردود الحاصل عن طريق الإتيلن مروراً باكسيد الإتيلن ، ويُزعم بأن هذا يعطي الإجراء ميزة اقتصادية عظمى تتفوق بهـــا على الطريق التقليدي . ففي العام 1979 بدأ بالعمل مصنعٌ تبلغ طاقته الإنتاجية السنوية 360000 طن .

الأكسدة في الطور الغازي بوسيط متغاير

HETEROGENEOUS-CATALYSED GAS-PHASE OXIDATION

كما هي الحال مع الكثير من التفاعلات الأخرى ذات الوساطة المتغايرة فإن الفهم الحالي للآليات التي تحدث بها هذه الأكسدات لازال بعيداً عن الكمال ، وليس لدينا هنا الكثير عما يمكن أن يقال حول الكيمياء التفصيلية لمثل هذه التفاعلات . إن الوسطاء المستخدمة هي في الأغلب معادن أو أكاسيد معدنية . يتوقف أسلوب الفعل الوساطي كما هو متوقع على الوسيط وعلى الأكسدة التي أنجزت . وبعبارات عامة ، يمتز الوسيط

المتفاعل والأكسيجن ، فيتبادلان التفاعل كيماوياً مع سطح الوسيط ، وتقود التفاعلات بين الأنواع الممتزة إلى المنتجات .

إن تفاعلات الأكسدة تفاعلات ناشرة للحرارة ، لذلك تعد من أكثر المشاكل أهمية في هندسة الأكسدات ذات الطور الغازي والوسيط المتغاير مشكلة إزاحة حرارة التفاعل عن سرير الوسيط . ويقود الفشل في القيام بذلك إلى مافوق التسخين مع ماينجم عن ذلك من خسارة في المردود . وتخريب محتمل للوسيط ، وللتجهيز في بعض الحالات . إن التفاعلات الأنبوبية هي الأكثر شيوعاً في الاستخدام ، إلا أن لمفاعلات السرير الانسيابي بعض التطبيق أيضاً .

سنناقش فيما يلي نخبة من الإجراءات الهامة التي تتضمن هذا النمط من التفاعل .

5 ـ 15 أكسدة الإتيلين إلى أكسيد الإتيلين

Oxidation of Ethylene to ethylene Oxide

يصنع أكسيد الإتيلن بأكسدة الإتيلن على وسيط من الفضة :

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{O_2,\ Ag,\ 250\text{–}330\,^\circ C} \underset{O}{CH_2{-}CH_2}$$

تستخدم الفضة ذات الفعالية الفريدة في هذا التفاعل على حامل عاطل عادة ، مثل أكسيد الألمنيوم . وقد يكون الغاز المؤكسد الهواء أو الأكسيجن وذلك تبعاً للشكل الخاص بالاجراء المستخدم . وتتراوح أزمنة التماس بين ثانية واحدة و 4 ثوان . ويتم الحصول على مراديد تتراوح مابين 70٪ و 75٪ علماً أن المنتجات الرئيسة الأخرى هي ثنائي أكسيد الكربون والماء .

لقد تم البحث في التفاعل بصورة شاملة ، إلا أن الكثير من الارتياب

لازال يكتنفه ، كذلك الارتياب المتعلق بالآلية . وتعطى فيما يلي إحدى الترسيمات المقترحة لذلك (حيث [Ag] تمثل الوسيط) :

$$[Ag] + O_2 \longrightarrow [Ag].O_2 \text{ امتزاز}$$

$$[Ag].O_2 \text{ امتزاز} + C_2H_4 \text{ امتزاز} \longrightarrow CH_2-CH_2 \text{ (O)} + [Ag].O \text{ امتزاز}$$

$$4[Ag].O \text{ امتزاز} + C_2H_4 \text{ امتزاز} \longrightarrow 2CO + 2H_2O + 4[Ag]$$

$$[Ag].O_2 \text{ امتزاز} + 2CO \longrightarrow 2CO_2 + [Ag]$$

إن التفاعل المنافس الإجمالي الرئيس في هذا الإجراء هو الأكسدة التامة للإتيلن إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء . ينتج هذا التفاعل حرارةً تعادل حوالي أربع عشرة مرة مما ينتج التفاعل المرغوب فيه من حرارة .

$$C_2H_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2-CH_2 \text{ (O)} \qquad \Delta H = -104 \text{ كيلوجول مول}^{-1}$$

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -1420 \text{ كيلوجول مول}^{-1}$$

إن للتفاعل الذي يقود إلى الاحتراق التام طاقة تنشيط أعلى من التفاعل الذي يقود إلى أكسيد الإتيلن ، وبذلك يهبط الانتقاء بازدياد درجة الحرارة . وهكذا يكون للتفاعل ميل بارز إلى « الهروب » . يقود الازدياد في درجة الحرارة إلى ازدياد في سرعة التفاعل ، وبخاصة في سرعة الأكسدة التامة ، مع مايلي ذلك من ازدياد كبير في الخرج الحراري الذي قد يسبب مزيداً من الارتفاع في درجة الحرارة ، وهكذا دواليك . فالانتباه الشديد الحرص إلى مراقبة درجة الحرارة أمر مطلوب في تصميم مصانع أكسيد الإتيلين .

ويضاف عادة إلى اللقيم مقدار صغير (حوالي جزء بالمليون) من 1،2 ـ ثنائي كلور الإتان . فهو يحسن الانتقائية بحذفه الأكسدة التامة إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء . إلا أن أسلوب فعله غير معلوم .

يستخلص أكسيد الإتيلن من منتجات الأكسدة بالغسل بالماء . وهو يعرى من المحلول بالبخار ، وينقى بالتقطير .

إن الاستخدام الرئيس لأكسيد الإتيلن هو إماهته إلى الإتيلن غليكول (المقطع 8 ـ 7) ، المطلوب ليستخدم مضاداً لتجمد محرك السيارات ، ومن أجل صنع متعدد (ترفتالات الإتيلن) (المقطع 11 ـ 3) . إن له عدداً من الإستخدامات الأخرى بمثابة مادة وسطية في صنع عملاء التنشيط السطحي (المقطع 10 ـ 25) وموائع المكابح (زيوت الفرام) مثلاً .

السلم النموذجي للعملية : 20000 إلى 250000 طن في العام .

الطاقة الانتاجية للمملكة المتحدة 1978 : حوالي 400000طن في العام

إنتاج الولايات المتحدة 1977 : 2005000 طن .

5 ـ 16 خلات الڤينيل ـ إجراء الطور الغازي

Vinyl Acetate – Gas – phase process

يتضمن هذا الإجراء تفاعل الإتيلن وحمض الخل والأكسيجن في درجات من الحرارة تتراوح مابين 175 و 200° م ، وتحت ضغط يتراوح مابين 5 و 10 أجواءفوق وسيط البالاديوم . ويزعم أن آلية الأكسدة آلية مماثلة للآلية في إجراء الطور السائل التي نوقشت في المقطع 5 ـ 12 . إن المردود بخلات الڤينيل يفوق 90 ٪ ، وهو يواكب تحولات في حمض الخل تتراوح مابين 15 و 30 ٪ ، وفي الإتيلن تتراوح مابين 10 و 15 ٪ .

وقد أخذ هذا الإجراء منذ العام 1967 يحل بالتدريج محل الإجراء الذي يعتمد على الأستيلن للحصول على خلات الڤينيل :

$$CH{\equiv}CH + CH_3CO_2H \xrightarrow[170\text{–}210\,^{\circ}C]{Zn(OAc)_2 \text{ على فحم النشب}} CH_2{=}CHO_2CCH_3$$

إن حوالي 90 ٪من صناعة خلات الڤينيل في الولايات المتحدة وحوالي 40 ٪ من صناعتها في أوربة الغربية تعتمد على الإتيلن حتى كتابة هذه السطور .

تستخدم خلات الڤينيل في صنع تشكيلة من المتماثرات (المقطع 10 ـ 16) .

السلم النموذجي للعملية 50000 إلى 150000 طن في العام .

الطاقة الانتاجية للمملكة المتحدة 1977 (بالاعتماد على الإتيلن) : 50000 طن في العام .

انتاج الولايات المتحدة 1977 (الإجمالي) : 727000 طن .

5 ـ 17 أكسدة البروبن ـ الأكرولئين وحمض الأكريليك

Oxidation of propene – Acrolein and Acrylic Acid

إن نقطة الهجوم الرئيسة في أكسدة البروبن في الطور الغازي هي الهيدروجينات الألليلية في مجموعات المتيل . ويمكن الحصول سواء على الاكرولئين أو على منتج أكسدته اللاحقة منتجاً رئيساً :

$$CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{O_2} \underset{\text{الاكرولينين}}{CH_2{=}CHCHO} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{حمض الاكريليك}}{CH_2{=}CHCO_2H}$$

تطبق هذه الأكسدة على سلم كبير من أجل صنع حمض الأكريليك. وقد توفر عدد من أساليب الإجراء . ففي أساليب المرحلة الواحدة تنجز

الأكسدة إلى حمض الأكريليك في مفاعل واحد ، وفي أساليب المرحلتين يحضر الأكرولئين ثم يؤكسد أكسدة لاحقة في مفاعل منفصل . إن من فوائد عملية المرحلتين هو الإمكانية التي يكون فيها الوسيط والشروط في الوضع الأمثل لكل من التفاعلات ، في حين أن على الشروط في الإجراء أحادي المرحلة أن تكون في منزلة وسطى . ويتضح من جهة أخرى رجحان كون نظام المفاعل في الإجراء ذي المرحلتين أكثر كلفة من إجراء المرحلة الواحدة . علماً بأن اجراءات المرحلتين هي الأكثر استخداماً عند كتابة هذه السطور .

ففي أسلوب الإجراء الذي يشغل تجارياً يؤكسد البروبن الممدد بالبخار بالهواء في درجات من الحرارة تتراوح بين 300 و 400° م ، ويمرر الأكرولئين دون تنقية إلى مفاعل ثان حيث يؤكسد في درجة من الحرارة تتراوح بين 200 و 300° م . يمزج الوسيطان معاً : الأكاسيد المعدنية والموليبدن بمثابة مكون رئيس . وتستخدم مفاعلات أنبوبية . ويزيد تحول البروبن عن 95 ٪ ، ويبلغ تحول الأكرولئين 100 ٪ تقريباً . ويكون المردود الاجمالي حوالي 85 ٪ . يستخرج حمض الأكريليك من تيار المنتج بالغسل بالماء ، ثم يستخلص من المحلول المائي بمحل ما ، ثم يفصل من المحل بالتقطير .

يحول أغلب حمض الأكريليك المصنوع إلى إسترات الأكريلات لاستخدامها بمثابة أحاديات حد (المقطع 8 ـ 12) . ويستخدم مقدار صغير نسبياً من الحمض نفسه بمثابة أحادي حد .

السلم النموذجي للعملية : 50000 إلى 150000 طن في العام

إن للأكرولئين بعض الأهمية التجارية من حيث كونه مركباً وسطياً في صنع المتيونين الحمض الأميني المستخدم متمماً غذائياً للطيور الداجنة

وفي صنع الغليسرول .

5 ـ 18 الأكسدة الأمونيومية للبروبن Ammoxidation of propene

إن تطوير إجراء الأكسدة الأمونيومية لضنع الأكريلونتريل هو أحد حكايات النجاح الأعظمي للكيمياء الصناعية العضوية . لقد تطور الإجراء خلال الخمسينات ، طورته سوهايو SOHIO في الولايات المتحدة وشركة ديستيلرز Distillers في المملكة المتحدة . لقد كانت سوهايو أو من شغلته في العام 1960 . وسرعان ما حل محل الإجراءات الأخرى المتوافرة ، وهو الآن وراء جميع الانتاج العالمي للأكريلونتريل من الناحية العملية تقريباً .

يتضمن الإجراء أكسدة مزيج البروبن والنشادر بالهواء فوق وسيط في درجة من الحرارة تتراوح بين 400 و 500 °م :

$$CH_2{=}CHCH_3 + NH_3 \longrightarrow CH_2{=}CHCN + 3H_2O$$

ستخدم إجراء سوهايو مفاعلات أسرة انسيابية : أما الأساليب الأخرى فتستخدم مفاعلات أنبوبية . ويتم الحصول على الأسيتونتريل وسيانيد الهيدروجن بمثابة منتجات ثانوية ، ويستعاد الأكريلونتريل من تيار المنتج بالامتصاص بالماء متبوعاً بالتقطير .

ويستخدم في إجراء سوهايو المبتكر وسيط فسفو موليبدات البيزموت ، ويزعم بأن المراديد كانت حوالي 56 ٪ . ونتيجة لذلك طورت سوهايو وشركات أخرى عدداً كبيراً من الأنظمة الوساطية ، ثم زعم بأن المراديد ارتفعت حتى بلغت 80 ٪ .

كان الطريق الرئيس إلى الأكريلونتريل الوقت الذي أدخلت فيه

الأكسدة الأمونيومية طريق تفاعل سيانيد الهيدروجن مع الأستيلن :

$$CH{\equiv}CH + HCN \xrightarrow[70\,^{\circ}C]{\text{مائي } (CuCl)_2} CH_2{=}CHCN \quad (\text{المردود حوالي } 80\%)$$

وكانت كلفة البروبن في ذلك الوقت حوالي سدس كلفة الأستيلن وطبقت بين تكاليف النشادر وسيانيد الهيدروجن علاقة مماثلة ، وبالتالي كانت كلفة إنتاج الأكريلونتريل بالإجراء الجديد أقل بكثير من الكلفة عن طريق الأستيلن . وتبع ذلك هبوط مأساوي في ثمن الأكريلونتريل وغدا الكثير من المصانع القائمة غير اقتصادي ، بما في ذلك مصنع في المملكة المتحدة كان قد شغل في العام 1959 .

كان الاستخدام التجاري الأول للأكريلونتريل في ضروب مطاط النتريل ، وذلك قبل الحرب العالمية الثانية مباشرة . وغدت ألياف الأكريليك منذ الخمسينات إلى حد بعيد أكبر مخرج له (66 ٪ و 85 ٪ من الخرج في الولايات المتحدة وأوربة الغربية على الترتيب في العام 1975) ، وكانت اللدائن وضروب مطاط النتريل وراء أغلب القسم الباقي حتى منتصف السبعينات . والآن يتطور المخرج الجديد الأعظمي إلى صنع الأديبونتريل (المقطع 9 ـ 4) .

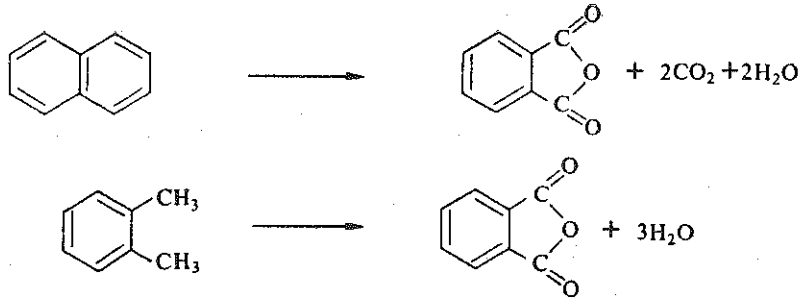
السلم النموذجي للعملية : 60000 إلى 200000 طن في العام

الطاقة الانتاجية للمملكة المتحدة 1978 : 400000 طن في العام

إنتاج الولايات المتحدة 1977 : 745000 طن .

5 ـ 19 صنع بلاماء الفتاليك Phthalic Anhydride Manufacture

يصنع بلاماء الفتاليك بأكسدة النفتالين أو أورتو الكزيلين بالهواء فوق وسيط من خماسي أكسيد الفاناديوم المحمول :



تستخدم الصناعة التي تعتمد على النفتالين المفاعلات الأنبوبية ذات السرير الثابت والمفاعلات ذات السرير الانسيابي ، ففي إجراء السرير الثابت تكون درجة الحرارة 350 — 450 °م ، ويكون زمن التماس 0,1 ثانية إلى 0,6 ثانية . وفي الإجراءات الأخرى تستخدم درجات حرارة أخفض وأزمنة تماس أطول . ويتم الحصول على مراديد تقدر بحوالي 80 ٪ مع تحول كامل للنفتالين :

وعلى الرغم من أن جميع ما يصنع كان يعتمد في البداية على النفتالين إلا أن أورتو الكـزيلين هو الآن المادة الاولـية العظمى ، والتي كانت مثلاً وراء حوالي 65 ٪ مما صنع في الولايات المتحـدة في العام 1975 . وحدث التغير لان التزويدات بالنفتالين من تفحم الفحم الحجري قد غدت غير ملائمة .

إن الإجراءات التي تعتمد على أورتو الكزيلين هي إجراءات السرير الثابت ، التي تستخدم درجات حرارة تفاعلية أعلى بعض الشيء ، وأزمنة تماس أقصر بعض الشيء من تلك المستخدمة في الإجراءات التي تعتمد على النفتالين .

تبلغ درجة حرارة التفاعل في أحد الإجراءات 540 °م ، ويبلغ زمن التماس 0,1 ثانية ، وتقل النسبة المئوية للمردود النظري الحاصل

بصورة طفيفة عن المردود الحاصل من النفتالين (حوالي 75 ٪) ، إلا أن المردود من كل كغ مادة خام هو أعلى . (فمن ذرات الكربون العشر في النفتالين لايمكن أن يظهر سوى ثماني ذرات في المنتج) . لقد اعتمدت جميع المصانع المنشأة خلال السنوات القليلة الماضية على أورتو الكزيلين . إن صنع بلاماء الفتاليك هو المخرج الكيماوي الأعظمي الوحيد لأورتو الكزيلين . إذ أعظم استخدام لبلاماء الفتاليك هو في صنع استرات الفتالات المستخدمة بمثابة ملدنات (المقطع 8 ـ 13) . كما يعد صنع راتنجات متعددات الاسترات غير المشبعة (المقطع 12 ـ 2) والراتنجات الألكيدية (المقطع 11 ـ 5) مخارج هامة أيضاً ، وهناك استخدام محدود جداً لبلاماء الفتاليك في صنع حمض الترفتاليك (المقطع 7 ـ 20) .

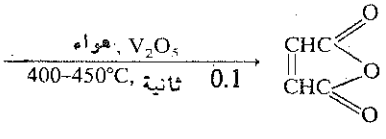
السلم النموذجي للعملية : 20000 إلى 100000 طن في العام .

إنتاج المملكة المتحدة 1977 : 70000 طن في العام .

إنتاج الولايات المتحدة 1977 : 423000 طن .

5 ـ 20 صنع بلاماء المالئيك Malic Anhydride Manufacture

لقد صنع بلاماء المالئيك خلال عدد من السنين بأكسدة البنزن تحت شروط مشابهة لتلك المستخدمة في صنع بلاماء الفتاليك :



وحصل على مراديد تتراوح بين 50 % و 60 ٪ .

وخلال السنوات الحديثة أثارت الزيادات العظمى في ثمن البنزن الفائدة من إجراءات صنع بلاماء المالئيك بأكسدة ضربي نظامي البوتن ،

ويتوفر الآن عدد من هذه الإجراءات . وتشبه الشروط اللازمة تلك الشروط المستخدمة في البنزن . وعلى الرغم من أن أغلب ماصنع من بلا ماء المالئيك يعتمد في الوقت الحاضر على البنزن ، فإن من المحتمل أن تستخدم المصانع التي ستبنى في المستقبل البوتن مادة أولية .

إن أكثر استخدام لبلاماء المالئيك أهمية والذي هو وراء 50٪ من الاستهلاك تقريباً هو في صنع راتنجات متعددات الإسترات (المقطع 12 ـ 2) . أما الاستخدامات الأخرى فهي في الراتنجات الألكيدية (المقطع 11 ـ 5) ، وفي صنع الكيماويات الزراعية وحمض الفوماريك .

السلم النموذجي للعملية : 10000 إلى 20000 طن في العام .

الطاقة الانتاجية للمملكة المتحدة 1978 : 20000 طن في العام .

انتاج الولايات المتحدة 1977 : 125000 طن .

الفصل السادس

المركبات الهالوجنية

Halogen Compounds

6 ـ 1 المقدمة Introduction

ثمة سببان رئيسان ، هامان من الناحية التجارية ، لإدخال ذرات هالوجن في المركبات العضوية : السبب الأول هو استخدام المركبات المنتجة في عمليات اصطناع لاحقة ، والسبب والثاني هو الحصول على منتجات ذات خواص تكنولوجية مرغوب فيها .

إن استخدام المركبات الهالوجنية في عمليات الاصطناع معروف جيداً لدى طلاب الكيمياء العضوية فلا غرابة أن يجدوا الكثير من الاستخدامات المماثلة في الصنع التجاري . وعلى حين لاتعد الكلفة ، عادة ، عاملاً هاماً في اختيار طرائق الاصطناع المخبرية نجد أنها العامل الأعظم في اختيار الطريق التجاري ، وتحدد استخدامات المركبات الهالوجنية من حيث كونها مركبات وسطية في عمليات التصنيع . ولما كان تبادل ذرة هالوجن أو حذفها ، في أثناء الاصطناع ، يقود إلى الحط من قيمة المصدر الهالوجني ويتطلب ، غالباً ، استخدام مواد أولية مساعدة ، تزيد كلفة الانتاج ، لذلك ينبغي تجنب ذلك ماأمكن على السلم الكبير . وفي الاصطناع

على سلم صغير ، كما في صنع الأصبغة والمواد الصيدلانية ، لاتشكل كلفة المصدر الهالوجني الا جزءاً صغيراً من تكاليف الانتاج الكلية ولا يكون الوفر الناجم عن تطوير طرائق بديلة وفراً مرموقاً لذلك تستخدم الطرائق المخبرية ، عادة ، في مثل هذه الحالات . ولما كان الكلور أقل الهالوجنات سعراً ، وبفرق جوهري ، (انظر الجدول 6ـ1) فهو يستخدم حيث يكون استخدامه ممكناً أما البروم فيستخدم ، أحياناً ، ولا يستخدم اليود إلا نادراً .

إن المنتجات المحتوية على ذرات هالوجنية ، والتي تتمتع بخواص تكنولوجية مرغوب فيها منتجات متعددة وتشتمل ، على سبيل المثال ، على المتماثرات والمحلات والأصبغة والأدوية والمواد المخدرة ومبيدات الحشرات ومبيدات الأعشاب . وتعد المركبات المحتوية على الكلور أكثر أهمية من المركبات المحتوية على هالوجنات أخرى .

الجدول 6 – 1

الأسعار التقريبية للهالوجنات ، في المملكة المتحدة في العام 1978

مصدر الهالوجن	السعر (جنيه / الطن)
فلوريد الهيدروجن (اللامائي)	450
الكلور	75
البروم	395
اليود	4760

ولا تتاح دراسة جميع المركبات الهالوجنية ذات الاستخدامات التجارية في كتاب صغير الحجم مثل هذا الكتاب ، ولذلك ستتركز المناقشة على أكثر المركبات أهمية ، وسيرتبط معظم النقاش بالكلور .

كذلك ستناقش مناقشة مقتضبة أكثر تطبيقات الهالوجنات الأخرى أهمية ، في الصناعة الكيماوية العضوية .

6 ـ 2 المركبات الكلورية ـ المناقشة العامة

Chlorine Compounds – General Discussion

تتمتع المركبات العضوية التي تحتوي على الكلور بأهمية تجارية كبيرة جداً وتستهلك صناعة هذه المركبات جل الكلور . وتعد مسألة صنع هذه المركبات على سلم كبير مسألة معقدة بسبب توفر عدد من المواد الأولية العضوية المختلفة التكاليف يمكن استخدامها في هذه الصناعة وهي تتطلب مصادر كلور مختلفة . ومن الجلي أن يكون الكلور إحدى المواد المكلورة المنخفضة التكلفة . وثمة عامل هام هو أن استخدام الكلور يؤدي غالباً إلى نشوء كلوريد الهيدروجن على شكل منتج ثانوي ، وتكون قيمة كلوريد الهيدروجن عاملاً هاماً في اقتصاديات العملية . فإذا لم يكن هناك مجال لاستهلاك كلوريد الهيدروجن فإن قيمته تكون صفراً (إن قيمته سالبة ، في حقيقة الأمر ، نظراً لوجوب دفع تكاليف إطراحه) ويؤدي إنتاجه إلى إضاعة جزء من إمدادات الكلور ، أما إذا وجدت اسواق له فإن قيمته قد تعادل قيمة الكلور الموجود فيه . وكذلك ينبغي أن يكون مكان استهلاكه قريباً من مكان إنتاجه لأن نقله بكميات كبيرة ليس اقتصادياً ، وأحد المخارج الجلية من هذا الاشكال هو حل كلوريد الهيدروجن في الماء لانتاج حمض كلوريد الهيدروجن ، إلا أن سوق حمض كلوريد الهيدروجن محدودة لاتستوعب الكميات غير المحدودة منه .

وفي الختام تتعلق اقتصاديات عملية صنع مركب عضوي يحتوي على الكلور تعلقاً ملموساً بظروف تلك العملية ، وغالباً ماتكون عملية صنع المركبات الكلورية عملية متكاملة .

6 ـ 3 ضروب كلور المتان Chloromethanes

تستخدم جميع ضروب كلور المتان (كلوريد المتيل CH_3Cl وكلوريد المتيلن CH_2Cl_2 والكلوروفورم $CHCl_3$ ورباعي كلوريد الكربون CCl_4) استخدامات واسعة في كثير من الحالات . وتعد **كلورة المتان** طريقة هامة لصنع جميع هذه المركبات ، حيث تحدث تفاعلات سلسلية جذرية — حرة بين الكلور وضروب الألكان . وتتلخص آلية هذه التفاعلات بالمخطط التالي :

المبادرة :

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\cdot$$

الانتشار :

$$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$

$$R\cdot + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl\cdot$$

الانتهاء :

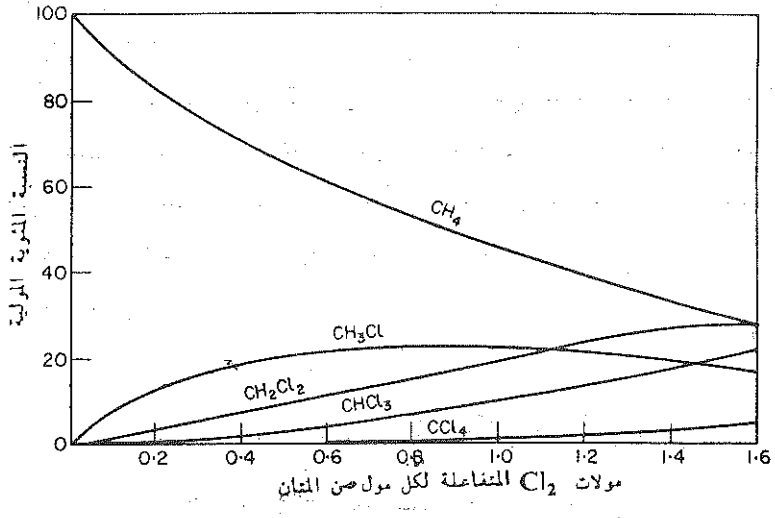
$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R$$

$$R\cdot + Cl\cdot \longrightarrow R-Cl$$

ويمكن تحقيق التفكك المتجانس الضروري للكلور ضوئياً ، أو حرارياً في الدرجة 250° م أو في درجات حرارة أعلى وتنشط المواد المولدة للجذور الحرة هذا التفاعل أيضاً . ويجري التفاعل إما في الطور الغازي أو في الطور السائل ، وهو برمته ناشر للحرارة (Exothermic) . وتجرى كلورة المتان ، في الطور الغازي ، في درجات حرارة تتراوح مابين 350 و 750° م ، ويعد هذا التفاعل مثالاً تقليدياً على التفاعلات التي تخضع فيها المنتجات الأولية إلى تفاعلات لاحقة حيث تتعلق كميات المنتجات بدرجة حدوث التفاعل :

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} \underset{+\,HCl}{CH_3Cl} \xrightarrow{Cl_2} \underset{+\,HCl}{CH_2Cl_2} \xrightarrow{Cl_2} \underset{+\,HCl}{CHCl_3} \xrightarrow{Cl_2} \underset{+\,HCl}{CCl_4}$$

ويمكن ، عموماً ، التحكم في تحول المتان بنسبة الكلور إلى المتان المستخدم والذي يستهلك تماماً في ظروف العملية . وتكون العملية ذات التحول المنخفض في صالح إنتاج منتجات أخفض كلورة على حين أن العملية ذات التحول العالي هي في صالح إنتاج منتجات أعلى كلورة (انظر الشكل 6 ـ 1) .



الشكل 6 — 1 كلورة المتان*

وكما يرى في الشكل 6 ـ 1 لايمكن اجراء العملية بحيث لايتم الحصول الا على كلوريد المتيل نظراً لأن مهاجمة الكلور لكلوريد المتيل أسهل من مهاجمته للمتان نفسه . ويعزى ذلك إلى الثبات الطنيني لجذر كلور المتيل الأولي في مرحلة انتزاع الهيدروجين من كلور المتيل بالمقارنة مع انتزاع الهيدروجين من المتان :

* W. Hirschkind, Ind. Eng. Chem., 41,2749 (1949)

واعتماداً على ماسبق ، يتصف الاجراء بالمرونة ، إذ يمكن ترتيب الاجراء ليعطي مزائج من كلوريد المتيل وكلوريد المتيلن والكلوروفورم ورباعي كلوريد الكربون أو ليعطي رباعي كلوريد الكربون منفرداً .

والعامل الهام في اقتصاديات هذا الإجراء هو أن نصف الكلور المستخدم يتحول إلى كلوريد الهيدروجن ، وقد رأينا أن قيمة ذلك تتعلق بظروف خاصة . والعامل الهام الآخر هو أن سعر المتان يختلف من قطر إلى آخر ويرتبط ذلك بوفرة الغاز الطبيعي ، ففي المملكة المتحدة ، مثلاً ، كان المتان مكلفاً قبل اكتشاف غاز بحر الشمال . وعلى أية حال يمكن أن يكون اجراء الكلورة مغرياً إذا ماكان المتان زهيد الثمن وإذا ماتوفرت استعمالات لكلوريد الهيدروجن ، كأن يستخدم في صنع كلوريد الڤينيل (انظر الفقرة 6 ـ 6) مثلاً .

كلوريد المتيل METHYL CHLORIDE

يصنع كلوريد المتيل بتفاعل المتانول وكلوريد الهيدروجن :

$$CH_3OH + HCl \longrightarrow CH_3Cl + H_2O$$

ويجرى التفاعل في الطور الغازي ، فوق وسيط هلام الألومينا أو أكسيد التوتياء على الخفان ، في درجات حرارةتتراوح مابين 350 و 450°م أو يجرى في الطور السائل في درجات حرارة تتراوح مابين 100 و 150° م بوجود وسيط مثل كلوريد التوتياء ويكون مردود التفاعل قريباً من95٪.

ولا تصادف في هذه العملية مشكلة التخلص من كلوريد الهيدروجن لا بل على العكس من ذلك تستخدم هذه العملية لإمتصاص كلوريد الهيدروجن المنتج في أثناء العمليات الأخرى . ومن ناحية أخرى يعد المتانول مادة أولية أكثر كلفة من المتان .

ويستخدم كلوريد المتيل استخداماً واسعاً في تحضير ضروب كلور متيل السيلان — المواد الوسطية الهامة في صناعة السيليكون :

$$CH_3Cl + Si \xrightarrow[\text{وسيط من } Cu]{300^\circ م} \left.\begin{array}{c} (CH_3)_2SiCl_2 \\ \text{ثنائي كلور ثنائي متيل السيلان} \\ \text{(المنتج الرئيس)} \\ + \\ CH_3SiCl_3 \\ \text{متيل ثلاثي كلور السيلان} \\ + \\ (CH_3)_3SiCl \\ \text{ثلاثي متيل كلور السيلان} \end{array}\right\} \longrightarrow \text{ضروب السيليكون}$$

كذلك يملك كلوريد المتيل عدداً من الاستعمالات الأخرى ، مثل استعماله في المتيلة واستعماله ، بكميات صغيرة نسبياً سائل تبريد ، علماً أنه تستخدم بدلاً منه ، في هذا المجال ، مركبات فلور الكربون .

السلم النموذجي للعمليه : 7000 الى 45000 طن في العام .

كلوريد المتيلن METHYLENE CHLORIDE

يصنع بعض كلوريد المتيلن بكلورة كلوريد المتيل ، الذي يصنع نفسه من المتانول ، لكن معظم كلوريد المتيلن يصنع بالكلورة المباشرة للمتان .

ويعد كلوريد المتيلن محلاً قوياً جداً وتستند إلى ذلك ، عملياً ، كل استخداماته التجارية وهو أيضاً محل غير ملتهب وتلك ميزة هامة . كذلك تستخدم كميات كبيرة منه في المواد المزيلة للدهان وفي عمليات الاستخلاص بالمحلات وعلى شكل مذيب في صناعة ألياف ثلاثي خلات السللواوز

وفي عمليات تنظيف المعادن .

الكلوروفورم CHLOROFORM

يصنع بعض الكلوروفورم بكلورة كلوريد المتيل لكن معظمه يصنع بكلورة المتان .

ويستخدم الكلوروفورم استخداماً محدوداً ، في الوقت الحاضر ، في التخدير ، لكنه يستخدم استخداماً واسعاً مادة وسطية في صنع ضروب كلورفلورالمتان (انظر المقطع 6 ـ 18) وفي مجالات أخرى ، كذلك يستخدم كثيراً محلاً .

رباعي كلوريدالكربون CARBON TETRACHLORIDE

تصنع كميات ضخمة من رباعي كلوريد الكربون بكلورة ثنائي كبريت الكربون :

$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{Fe,\ 30\,^\circ C} CCl_4 + S_2Cl_2$$

ويستطيع كلوريد الكبريت المتشكل التفاعل ومزيد من ثنائي كبريت الكربون لإعطاء رباعي كلوريد الكربون والكبريت :

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 6S$$

ولقد شاهدنا سابقاً كيف يصطنع رباعي كلوريد الكربون ، من المتان ويمكن اصطناعه أيضاً بتفاعل الكلور ومجموعة مختلفة من الفحوم الهيدروجنية والفحوم المختلفة المكلورة في شروط عنيفة وتدعى العملية **بالتفكك الكلوري** (انظر المقطع 6 ـ 9) . وتستخدم في المملكة المتحدة ، عملية التفكك الكلوري للبروبن للحصول على رباعي كلوريدالكربون وفوق كلور الاتيلن .

إن أهم استخدام لرباعي كلوريد الكربون هو استخدامه مادة أولية في إنتاج ضروب كلور فلور المتان المستخدمة مبردات ومواد نفث ضبابية ، كما يستخدم رباعي كلوريد الكربون في أجهزة إطفاء الحريق ومحلاً عضوياً .

ولقد بلغ إنتاج الولايات المتحدة من CCl_4 430000 طن في العام 1976 .

6 ـ 4 كلوريد الإتيل Ethyl Chloride

يمكن إجراء كلورة الإتان والحصول على مراديد عالية من كلوريد الإتيل ، نظراً لأن الأخير أقل كثيراً استعداداً للكلورة من الإتان . ويرتب التفاعل ترتيباً لايسمح بحدوث هجوم لاحق على كلوريد الإتيل :

$$C_2H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_5Cl + HCl$$

ويبدو الأمر غريباً ، من الوهلة الأولى ، عند مقارنة كلورة المتان مع كلورة الإتان ، فقد رأينا أن الهجوم على كلوريد المتيل أسهل كثيراً من الهجوم على المتان . ويظهر أن سرعة انتزاع ذرات الهيدروجن وحلول ذرات الكلور محلها لاتتأثر فقط بقوة الروابط كربون ـ هيدروجن . بل إن العوامل القطبية تكون هامة أيضاً ، لذلك فإن وجود الكلور في جزيء كلوريد الإتيل يثبط ، عموماً ، هجوم ذرات الكلور عليها . وعندما يحدث مثل هذا الهجوم فإنه يحدث حدوثاً رئيساً على ذرات الهيدروجن الأسهل إزاحة ، أي يحدث على الكربون الحامل للكلور ، حيث تقوم التأثيرات الطنينية ، التي نوقشت سابقاً ، بمهمتها فتؤدي إلى جعل المنتج 1 ، 1 ـ ثنائي كلور الإتان منتجاً رئيساً للكلورة الثنائية ، وأخيراً يكون الهجوم على الإتان أسهل كثيراً من الهجوم على المتان لأن التأثير الطنيني في كلوريد المتيل يفني التأثير القطبي .

وتجرى كلورة الإتان في درجات حرارة تتراوح مابين 300 و 400°م ويكون مردود كلوريد الإتيل قريباً من 75 ٪ . وهنا ، كما هي الحال في صنع كلور المتان ، تعتمد اقتصاديات هذه العملية اعتماداً كبيراً على ثمن المنتج الثانوي — كلوريد الهيدروجن .

ويمكن أيضاً صنع كلوريد الإتيل بضم كلوريد الهيدروجن إلى الإتيلن ، ويجرى التفاعل إما في الطور الغازي أو في الطور السائل — في محلول كلوريد الإتيل بحضور وسطاء مثل كلوريد الألومنيوم :

$$CH_2 = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl$$

وتستخدم ، في الطور الغازي ، درجات حرارة تتراوح مابين 130 و 250° م ، أما في الطور السائل فتكون درجات الحرارة أكثر انخفاضاً (35 حتى 40° م) . ويعمل الوسيط على تقطيب كلوريد الهيدروجن وزيادة فعاليته في البرتنة .

ويستند الاختيار بين الإتيلن والإتان كمادتين أوليتين ، على تكلفة هذين الفحمين الهيدروجنيين وعلى ثمن كلوريد الهيدروجن ، ففي الولايات المتحدة، تصنع الكمية الكبرى من كلوريد الإتيل ، أما في المملكة المتحدة فتستخدم ماتسمى بالعملية التكاملية . وتستفيد هذه الطريقة من كون تفاعل الكلور والإتيلن في الطور الغازي أبطأ كثيراً من تفاعل الكلور والإتان . ولذلك يعالج مزيج من الإتان والاتيلن بالكلور في درجة حرارة قريبة من 400° م ، فيتفاعل الكلور والإتان ويعطيا كلوريد الإتيل ، الذي يفصل من مزيج التفاعل ، ثم تمرر الغازات المتبقية ، والمؤلفة من الإتيلن والإتان غير المتحول وكلوريد الهيدروجن ، خلال مفاعل آخر حيث يحدث تفاعل بين الإتيلن وكلوريد الهيدروجن في شروط من النوع الذي ذكرناه سابقاً .

ولم يعد صنع كلوريد الاتيل من الاتانول عملية مغرية على الرغم من أنها كانت تتمتع سابقاً بأهمية كبيرة ؛ فهي في الحقيقة ليست إلا طريقة غير مباشرة لصنع كلوريد الايتل من الاتيلن .

وتستخدم معظم كميات كلوريد الايتل في صنع رباعي اتيل الرصاص.

$$\underset{\text{خليطة}}{4\,NaPb} + 4C_2H_5Cl \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 4NaCl + 3Pb$$

الصوديوم والرصاص

وسيختفي استخدام كلوريد الإتيل هذا إذا مااستمر الاحجام الحالي عن إضافة رباعي اتيل الرصاص إلى الغازولين .

وثمة كمية صغيرة من كلوريد الاتيل تستخدم في عمليات الإتيلله . ويتراوح حجم السلم النموذجي لعملية انتاج كلوريد الإتيل مابين 30000 و 95000 طن في العام .

6 ـ 5 كلوريد الڤينيل ـ الإجراءات المبكرة

Vinyl Chloride – Early Processes

يعد صنع كلوريد الڤينيل أكبر عملية اصطناع في كيمياء الكلور العضوية ولقد حدثت تطورات كثيرة في العمليات المستخدمة في صنع كلوريد الڤينيل خلال السنين العشرين إلى الخمس والعشرين الماضية : فخلال هذه الفترة أصبح كلوريد الڤينيل مادة كيماوية مبنية على الإتيلن بعد ماكان مادة كيماوية مبنية على الاستيلن . وسنناقش في هذه الفقرة العمليات المستخدمة في صنع كلوريد الڤينيل حتى منتصف الستينات .

وقد اعتمد أول صنع تجاري لكلوريد الڤينيل ، في بواكير الثلاثينات ، على الاستيلن ، الذي كان يصنع في ذلك الوقت من كربيد الكلسيوم :

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[100\text{-}180\,^{\circ}C]{HgCl_2 \text{ على الفحم}} CH_2{=}CHCl$$

وقد تراوحت مراديد العملية حينئذ مابين 80 و 95 ٪ ولربما كان ذلك أكـــبر مردود يتحقق في ذلك الوقت . وكان المنتـــج الثانوي الرئيس للتفاعل هو 1 , 1 — ثنائي كلور الإتان الذي يتشكل من انضمام لاحق لكلوريد الهيدروجن إلى كلوريد الڤينيل .

ويرى أن هذه العملية تمتاز بعدد من الميزات المرغوب فيها . فهي تتألف من مرحلة واحدة فقط وشروطها لطيفة ولا تحتاج إلى تقديم حرارة ذلك لأن التفاعل ناشر للحرارة واستكيومتريته ملائمة أيضاً ، أي عندما يكون المردود 100٪ تظهر جميع المواد الأولية في المنتج . زد على ذلك أن هذه العملية تستخدم كلوريد الهيدروجن مادة أولية ، أي أنه يكون ملائماً جداً اجراء هذه العملية إلى جانب العمليات الكلوروهيدروكربونية الأخرى التي تعطي كلوريد الهيدروجن منتجاً ثانوياً .

والعيب الكبير لهذه العملية هو اعتمادها على الاستيلن وهو مادة مكلفة ، ولكن عندما أصبح الاتيلن متوفراً ، من عمليات التكسير ، أضحى بناء عملية صنع كلوريد الڤينيل على الاتيلن أمراً مشجعاً .

ولقد كان أول صنع لكلوريد الڤينيل من الإتيلن في الولايات المتحدة الأمركية في العام 1936 . واشتملت العملية على كلورة الإتيلن المتبوعة بنزع كلوريد الهيدروجن من 1 , 2 — ثنائي كلور الإتان المنتج . وأنجز نزع كلوريد الهيدروجن بمعالجة مزيج التفاعل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ، ولكن هذه العملية سرعان مااستبدلت بها عملية تتضمن التفكك الحراري لثنائي كلور الإتان :

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCH_2Cl \xrightarrow{500\,^{\circ}C} CH_2{=}CHCl + HCl$$

ويمكن إنجاز الكلورة في الطور الغازي في درجات حرارة تتراوح مابين 90 و 130° م ، ففي هذه الشروط يعد التفاعل تفاعلاً سلسلياً جذرياً حراً يشتمل على خطوات الانتشار التالية :

$$CH_2 = CH_2 + Cl\cdot \longrightarrow CH_2ClCH_2\cdot$$

$$CH_2ClCH_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCH_2Cl + Cl\cdot$$

وليس متوقعاً حدوث تفكك متجانس إلى مدى مرموق في درجات الحرارة المستخدمة ، ويفترض أن تشتمل المبادرة تفاعل الكلور على جدار المفاعل أو على الوسيط إذا مااستخدم أي وسيط في العملية :

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{مسطح}} 2Cl\cdot$$

ولقد اقترحت مجموعة مختلفة من المواد وسطاء لهذا التفاعل مثل كلوريد الكلسيوم والحديد وأكسيد المغنزيوم ، إلا أن الوسيط ليس جوهرياً في التفاعل .

كما يمكن إنجاز الكلورة أيضاً في الطور السائل ، فهي تنجز ، عموماً في محلول من ثنائي كلور الإتان ، بوجود وسيط من كلور الحديد مثلاً . وتستخدم درجات حرارة قريبة من 70° م ، ويحتمل حدوث التفاعل ، في هذه الشروط ، حدوثاً رئيساً بآلية شاردية :

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{Cl^+ \; + \; Cl^-}{CH_2 - CH_2} \longrightarrow CH_2ClCH_2Cl$$

ويزعم بأن الوسيط يعمل على تقطيب جزيء الكلور وبالتالي على زيادة الكتروفيليته . وتكون مراديد التفاعل قريبة من 95٪ سواء في الطور الغازي أو في الطور السائل .

وتتضمن المرحلة الثانية من العملية تفككاً حرارياً لثنائي كلور الإتان في درجة حرارة قريبة من 500° م . ويتحقق ذلك في أنابيب فارغة أو في أنابيب مملوءة بالكربون الفعال . ويكون التفاعل سلسلياً ويشتمل على خطوات المبادرة والانتشار التالية :

المبادرة:

$$CH_2ClCH_2Cl \longrightarrow Cl\cdot + \cdot CH_2CH_2Cl$$

الانتشار:

$$Cl\cdot + CH_2ClCH_2Cl \longrightarrow CH_2Cl\dot{C}HCl + HCl$$

$$CH_2ClCHCl \longrightarrow CH_2 = CHCl + Cl\cdot$$

ويحتمل حصول تفاعل المبادرة ، جزئياً على الأقل ، على جدار المفاعل أو على سطح الوسيط .

كما ينتج كلوريد الڤينيل أيضاً في واحد من تفاعلات الانتهاء :

$$Cl\cdot + \cdot CH_2CH_2Cl \longrightarrow CH_2 = CHCl + HCl$$

ويمكن أن يحدث نزع لاحق لكلوريد الهيدروجن من كلوريد الڤينيل فيتحول إلى الاستيلن ، وللحؤول دون ذلك تجرى هذه المرحلة في حدود تحويل تشارف 50 ٪ ، ويزعم أن المراديد تصل إلى 95 ٪ .

وتؤدي هذه الطريقة ، في حقيقة الأمر ، إلى تحول نصف لقيم الكلور إلى كلوريد الهيدروجن ، الذي قد يكون عديم الفائدة ، كما رأينا في المقطع 6 ـ 2 مما يحد كثيراً من استخدام هذه الطريقة في صنع كلوريد الڤينيل . ففي العام 1960 صنعت كل كمية كلوريد الڤينيل تقريباً ، في أوربة الغربية ، وأكثر من نصف كميته المصنعة في الولايات المتحدة الامركية من الاستيلن .

وثمة طريقة رائعة للتغلب على هذا النقص في العملية المعتمدة على الأتيلن وهي استخدام مايدعى **بالطريقة المتوازنة** ، ففي هذه الطريقة تجرى العملية المعتمدة على الاستيلن جنباً إلى جنب العملية المعتمدة على الإتيلن ، فيلقم كلوريد الهيدروجن المنتج من التفكك الحراري لثنائي كلور الإتان إلى العملية المعتمدة على الاستيلن :

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 \longrightarrow CH_2 = CHCl + HCl$$

$$C_2H_2 + HCl \longrightarrow CH_2 = CHCl$$

ولقد طبقت هذه الطريق تطبيقاً محدوداً في المملكة المتحدة ، ومهما يكن من أمر فإن حل مشكلة كلوريد الهيدروجن ، المنتج الثانوي ، بهذا الشكل ليس مغرياً ، كما يبدو من الوهلة الأولى وذلك لسببين اثنين : السبب الأول هو وجود ثلاث مراحل تفاعلية مما يزيد تكلفة العملية . والسبب الثاني هو أن نصف الفحم الهيدروجني المستخدم يبقى استيلناً مرتفع الثمن .

وثمة أشكال معدلة للطريق المتوازنة ؛ يعالج مزيج الاستيلن والإتيلن المنتجين من تكسير الفحوم الهيدروجنية بكلوريد الهيدروجن ، في شروط لايتفاعل فيها الا الاستيلن ، ويزاح كلوريد الڤينيل المنتج من التيار الغازي ثم يعالج الإتيلن المتبقي بالكلور فيعطي ثنائي كلور الإتان . ويلقم كلوريد الهيدروجن الحاصل من التفكك الحراري لثنائي كلور الإتان إلى مرحلة التفاعل الأولى .

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_2H_2 + C_2H_4 \xrightarrow{HCl} CH_2 = CHCl + C_2H_4$$

$$C_2H_4 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_4Cl_2 \longrightarrow CH_2 = CHCl + HCl$$

والفرق الجوهري بين هذه العملية والطريق المتوازنة المشروحة فيما سبق هو التوفير الجوهري في تكاليف فصل الاستيلن والاتيلن ، ومع ذلك فالأمر لايزال يتطلب رأس مال كبير وتكاليف طاقة عالية ، من أجل التفكك الحراري في درجة حرارة مرتفعة ، مما يجعل هذه الطريق غير مشجعة — ويحتاج تحويل مزيج الاستيلن والإتيلن إلى كلوريد الڤينيل إلى ثلاث مراحل ، لذلك لم ينتشر هذا النمط من العمليات مطلقاً انتشاراً واسعاً .

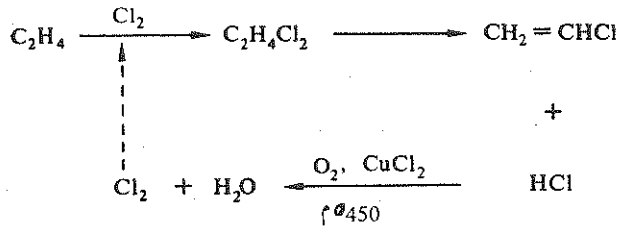
6 ـ 6 كلوريد الڤينيل — إجراءات الكلورة التأكسدية

Vinyl Chloride – Oxychlorination processes

إن مشكلة التخلص من كلوريد الهيدروجن . المنتج الثانوي ، ليست مشكلة جديدة ، فقد انتجت في القرن التاسع كميات ضخمة من كلوريد الهيدروجن ، على شكل منتج ثانوي في صناعة القلويات بعملية لوبلان (Leblanc) . وفي العام 1868 سجل هنري ديكون براءة اختراع لعملية تحويل كلوريد الهيدروجن إلى كلور بالأكسدة بالهواء فوق وسيط من كلوريد النحاس في درجة حرارة قريبة من 450° م . وقد كانت هذه العملية من أعظم مصادر الكلور حتى ظهور عملية التحليل الكهربائي للحصول على هيدروكسيد الصوديوم والكلور فذهبت الطريقة السابقة مع الريح . وفي السنوات الأخيرة ومع ظهور مشكلة التخلص من كلوريد الهيدروجن مجدداً بُعِثَ الإهتمام بها وتطور عدد من التحويلات المحسنة .

إن احدى الطرائق المستعملة للحؤول دون ضياع الكلور هي استخدام عملية ديكون لتحويل كلوريد الهيدروجن المنتج الثانوي الناتج من التفكك الحراري لثنائي كلور الإتان تفككاً ارتدادياً :

ومهما يكن من أمر فإن ذلك يشتمل على إضافة مرحلة جديدة إلى العملية ويؤدي إلى زيادة في رأس المال وتكاليف التشغيل .



وثمة أسلوب رائع لتجنب ضياع الكلور هو اجراء أكسدة لكلوريد الهيدروجن بحضور الإتيلن أي بإنجاز مايسمى بالكلورة التأكسدية ، وعلى الرغم من استخدام الكلورة التأكسدية منذ العام 1934 في إنتاج كلور البنزن في البنزن وكلوريد الهيدروجن بعملية راشيغ للحصول على الفنول (انظر المقطع 7 ـ 22) فإن عمليات الكلورة التأكسدية للإتيلن لم تتطور إلا في الستينات فقط .

وتستخدم في الكلورة التأكسدية للإتيلن درجات حرارة أخفض كثيراً من درجات الحرارة المستخدمة في عملية ديكون . ويكون الوسيط عادة ، مزيجاً من كلوريد النحاس وكلوريد البوتاسيوم على حامل صلب . ويعتقد أنه في شروط العمل يكون المزيج الملحي ، جزئياً على الأقل ، في الطور السائل ممتصاً على الحامل :

$$C_2H_4 + 2HCl \xrightarrow[250-350\,^{\circ}C]{O_2,\ CuCl_2/KCl} CH_2ClCH_2Cl + H_2O$$

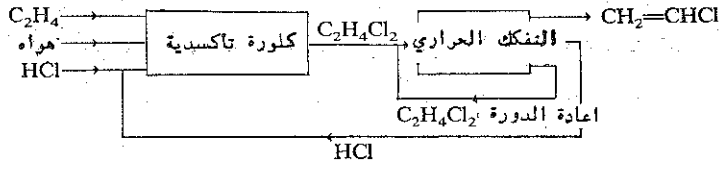
ويتم الحصول على مراديد تفوق 90٪ عند نسبة تحول قريبة من 95٪ . ولا تشتمل العملية ، كما قد يعتقد ، على أكسدة لكلوريد الهيدروجن تحوله إلى كلور يتفاعل ، فيما بعد ، مع الإتيلن . ففي الحقيقة يتشكل في البداية ثنائي كلور الإتان بتفاعل الإتيلن وكلوريد النحاس ثم يتفاعل الأكسيجن مع كلوريد النحاسي وأخيراً يتفاعل الناتج مع كلوريد الهيدروجن .

$$C_2H_4 + 2CuCl_2 \longrightarrow CH_2ClCH_2Cl + Cu_2Cl_2$$

$$Cu_2Cl_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CuO.CuCl_2$$

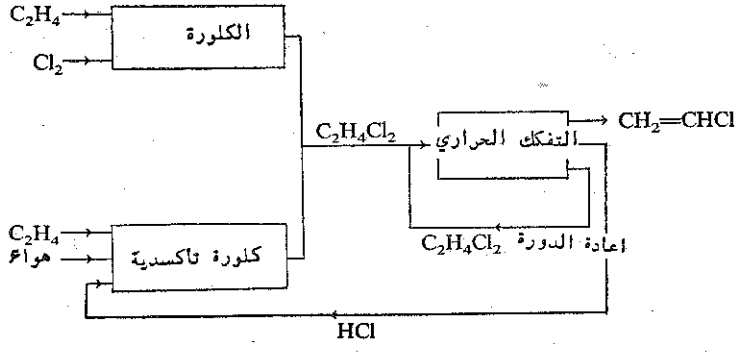
$$CuO.CuCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

يحتاج صنع ثنائي كلور الإتان بالعملية الملخصة فيما سبق إلى مصدر لكلوريد الهيدروجن . فإذا كان كلوريد الهيدروجن متوفراً على شكل منتج ثانوي من بعض الاصطناعات الأخرى فإن صنع كلوريد الڤينيل يمكن أن يتم بشكل ملائم كما هو مبين في الشكل 6 ـ 2 .



الشكل 6 – 2 صنع كلوريد الڤينيل بالكلورة التأكسدية – يتوفر مصدر لكلوريد الهيدروجن

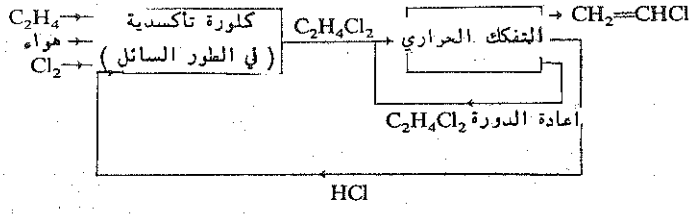
أما إذا لم يكن كلوريد الهيدروجن متوفراً ولكي نتجنب صنع كلوريد الهيدروجن من الهيدروجن والكلور تجرى الكلورة جنباً إلى جنب مع الكلورة التأكسدية ، ويؤخذ كلوريد الهيدروجن الناتج من مرحلة التفكك الحراري ، ويستعمل في الكلورة التأكسدية (انظر الشكل 6 ـ 3) .



الشكل 6 – 3 اصطناع كلوريد الڤينيل بالكلورة والكلورة التأكسدية المتوازنة

ولا زال صنع كلور الڤينيل حتى كتابة هذه السطور يتم بطريق الكلورة التأكسدية المتوازنة هذه .

وثمة أبحاث هامة لتطوير عمليات الكلورة التأكسدية للحصول على كلوريد الڤينيل . فقد طور كللوغ (Kellog) إحدى هذه العمليات حيث أجرى الكلورة التأكسدية في الطور السائل ، في محلول مائي لكلوريد النحاس ، في درجات حرارة تتراوح مابين 170 و 190° م وضغط يبلغ 18 ضغطاً جوياً . وتطبق هذه الطريقة على مزيج من الكلورو كلوريد الهيدروجين ويمكن ، عندئذ ، تحقيق طريقة متوازنة في مرحلتين تفاعليتين فقط ، كما هو مبين في الشكل 6 ـ 4 .



الشكل 6 — 4 عملية كللوغ لصنع كلوريد الڤينيل

ويمكن تغير النسبة بين الكلور وكلوريد الهيدروجين بحيث تستطيع العملية أخذ كلوريد الهيدروجين المنتج الثانوي الناتج من عمليات أخرى .

وقد بحثت عمليات تحدث فيها الكلورة التأكسدية والتفكك الحراري في مرحلة واحدة :

$$C_2H_4 + HCl \xrightarrow[480^\circ م]{O_2,\ CuCl_2/KCl} CH_2{=}CHCl + H_2O$$

ويبدو أن مثل هذه العمليات لاتعطي مراديد مقبولة تجارياً .

ولقد طورت شركة لوموس عملية شائقة تستند إلى الإتان ، وتدعى بعملية ترانسكات : يلقم الإتان والكلور ، في هذه العملية، إلى مفاعل يحتوي على أوكسي كلوريدالنحاس المصهور ، فتحدث جملة من التفاعلات تؤدي إلى كلوريد الڤينيل ، ويبلغ مردود العملية 80 ٪ نسبة إلى الإتان و 99 ٪ نسبة إلى الكلور ، ويرجع الوسيط إلى كلوريد النحاسي. ويساق الوسيط المرجع إلى مفاعل إعادة التجديد حيث يؤكسد بالهواء إلى كلوريد النحاس . ويبدو أن هذه العملية مغرية في أماكن توفر الإتان . لكنها حتى الوقت الحاضر لاتعد عملية تجارية .

يحول معظم كلوريد الڤينيل إلى متعدد كلوريد الڤينيل ومتماثرات كلوريد الڤينيل التشاركية ، والاستخدام الجوهري الآخر الوحيد هو في صنع 1 ، 1 ، 1 — ثلاثي كلور الإتان (انظر المقطع 6 ـ 10) .

السلم النموذجي للعملية يتراوح مابين 125000 و 300000 طن . في العام ، وقد بلغ انتاج المملكة المتحدة منه 630000 طن في العام 1978 ، كما بلغ إنتاج الولايات المتحدة 2635000 طن في العام 1977 .

6 ـ 7 كلوريد الڤينيليدين Vinylidine Chloride

يعد كلوريد الڤينيليدين ، أحادي الحد لمتعدد كلوريد الڤينيليدين ، الذي يباع بالاسم التجاري ـ ساران . وتصنع كميات صغيرة نسبياً من هذا المتماثر ، ويستهلك استهلاكاً رئيساً في صنع أنواع معينة من الخيوط ومن رقائق التغليف .

ويصنع كلوريد الڤينيليدين بنزع كلوريد الهيدروجن من 1 ، 1 ، 2 ـ ثلاثي كلوريد الإتان بمعالجته بمعلق مائي لهيدروكسيد الكلسيوم في درجة حرارة قريبة من 50° م . ويمكن صنع ثلاثي كلور الإتان بعدد من الطرائق من

بينها كلورة كلوريد الڤينيل في الطور السائل في درجة حرارة تتراوح مابين 30 و 50° م :

$$CH_2=CHCl \xrightarrow{Cl_2} CH_2ClCHCl_2 \xrightarrow{Ca(OH)_2} CH_2=CCl_2 + CaCl_2$$

ولقد بلغ انتاج الولايات المتحدة من كلوريد الڤينيليدين 68000 طن في العام 1976 .

6 ـ 8 ثلاثي كلور الإتيلـــن Trichloroethylene

لقد كان 1 ، 1 ، 2 ـ ثلاثي كلور الإتيلن أول مادة كيماوية عضوية صنعت من الأستيلن . وقد بدأ انتاجها في العام 1908 في كل من البوسنة (يوغسلافيا حالياً) وانكلترا ، ولا تزال تصنع من الأستيلن بكميات محدودة . وتشتمل العملية على ضم الكلور إلى الاستيلن وإعطاء 1 ، 1 ، 2 ، 2 ـ رباعي كلور الإتان ، يلي ذلك حذف كلوريد الهيدروجن من المركب الأخير :

$$CH\equiv CH + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} CHCl=CCl_2$$

ينجز التفاعل بين الأستيلن والكلور في الطور السائل في محلول من رباعي كلور الإتان في درجة حرارة قريبة من 80 °م وبوجود وسيط مثل كلوريد الحديد ، ويحقق حذف كلوريد الهيدروجن بالمعالجة بردغة من هيدروكسيد الكلسيوم في الدرجة 100° م . وهذه الطريقة ، كما هو واضح ، متلافة للمواد الأولية ، فهي تحول الكلور إلى كلوريد الكلسيوم عديم القيمة . وتطبق حديثاً طرائق جديدة لحذف كلوريد الهيدروجن بالتفكك الحراري ، حيث يجرى التفاعل في درجة حرارة تتراوح مابين 300 و 500° م بحضور وسيط مثل كلوريد الباريوم فوق هلام السيليس

(Silica gel) أو فوق الكربون الفعال أو في درجة حرارة قريبة من 600°م دون وسيط .

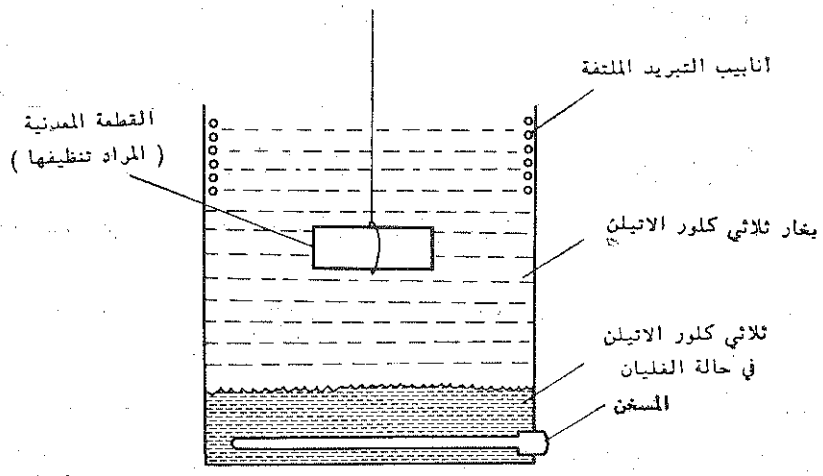
وقد جرى تحول كبير خلال السنوات الأخيرة إلى عمليات صنع ثلاثي كلور الإتيلن المعتمدة على الإتيلن . من بين هذه العمليات عملية تشتمل على كلورة 1 ، 2 – ثنائي كلور الإتان وإعطاء 1 ، 1 ، 2 ، 1 – رباعي كلور الإتان يلي ذلك تفكك حراري :

$$CH_2ClCH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCCl_3 \longrightarrow CHCl{=}CCl_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad + \qquad\qquad\qquad\qquad +$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad 2HCl \qquad\qquad\qquad\qquad HCl$$

ويلاحظ أن التفاعل السابق يعطي مقادير ضخمة من كلوريد الهيدروجن ، لكنه يوجد عدد من عمليات الكلورة التأكسدية التي تتجنب ذلك ، من بينها عملية تتضمن تفاعل ثنائي كلور الإتان والكلور والأكسيجن فوق وسيط يحتوي على النحاس ، في درجة حرارة تبلغ 425° م وتعطي مزيجاً من ثلاثي كلور الإتيلن وفوق كلور الإتيلن .

إن أعظم استخدام لثلاثي كلور الايتلن هم استخدامه محلاً ، وأهم استخداماته كمحل هو استخدامه في تنظيف المعادن من الشحوم . في الولايات المتحدة مثلاً يستهلك 90 ٪ تقريباً من الكميات المستخدمة ، عموماً ، في هذا المجال . في الصناعة الهندسية تكون الاجزاء المعدنية ، غالباً ، ملوثة بالشحوم أو الزيوت بعد تشكلها ، وينبغي تنظيفها قبل دفعها إلى العمليات النهائية ، وثمة طريقة ملائمة جداً للتنظيف هي الطريقة البخارية ، التي تتضمن غمر الجزء المراد تنظيفه في جو من بخار المحل حيث يتكاثف البخار الساخن على المعدن فيحل الشحوم ويأخذها بعيداً عن المعدن وتصل الأداة المنظفة سريعاً إلى درجة حرارة البخار فيقف التكاثف عليها وتخرج جافة من مكان التنظيف وتصبح جاهزة للعمليات النهائية .

وتجرى العملية جرياناً ملائماً في صهريج يغلى فيه المحل بوساطة مسخن يقع في قعر الصهريج ، ويكثف البخار ويمنع من الانطلاق إلى الجو الخارجي بوساطة أنابيب تكثيف ملتفة تحيط بقمة الصهريج (انظر الشكل 6 ـ 5) .



الشكل 6 — 5 حمام إزالة الشحوم بالبخار

وينبغي إضافة مثبتات إلى ثلاثي كلور الإتيلن المستخدم في هذه العملية لأنه قد يعاني تفاعلات أكسدة أو تفاعلات تفكك أخرى تؤدي إلى تشكل مواد ناخرة وسامة :

$$CHCl{=}CCl_2 \xrightarrow{O_2} \begin{array}{l} CHCl_2COCl \\ COCl_2 \\ HCl \\ CO \end{array}$$

ومن المثبتات المستخدمة الأمينات والفنولات والإبوكسيدات ، ويبدو أن أسلوب فعلها غير مفهوم جيداً حتى الآن .

إن لثلاثي كلور الإتيلن عدداً من الاستخدامات الأخرى القليلة

الأهمية نسبياً . فهو يستخدم في التنظيف الجاف ، ولكن فوق كلور الإتيلن أخذ يحل محله في هذا المجال لأنه أقل منه تأثيراً في الأصبغة ، كذلك يستخدم محلاً وفي التخدير ولا سيما في حالات المخاض .

ولقد بلغ إنتاج الولايات المتحدة منه 218000 طن في العام 1978 .

6 ـ 9 فوق كلور الإتيلـــن Perchloroethylene

كانت تعتمد أول طريقة لصنع فوق كلور الإتيلن على الأستيلن وتتضمن مركباً وسطياً هو ثلاثي كلور الإتيلن :

$$CH{\equiv}CH \longrightarrow CHCl{=}CCl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2CCl_3 \xrightarrow{-HCl} CCl_2{=}CCl_2$$

ولا تزال هذه العملية مستخدمة لصنع بعض كميات من فوق كلور الإتيلن . وتجرى ، عادة ، عملية حذف كلوريد الهيدروجن بالمعالجة بمعلق هيدروكسيد الكلسيوم ، كما يمكن إنجازها وساطياً فوق وسيط من كلوريد النحاس في درجة حرارة تبلغ 300° م .

وتصنع في الوقت الحاضر معظم كميات فوق كلور الإتيلن بعمليات تعتمد على مواد أولية غير الاستيلن . فكما رأينا في المقطع السابق يمكن صنع فوق كلور الإتيلن جنباً إلى جنب مع ثلاثي كلور الإتيلن ، بالكلورة التأكسدية لثنائي كلور الإتان ، كمـــا يصنع اصطناعاً واسعاً **بالتفكك الكلوري** للفحوم الهيدروجنية أو الفحوم الكلورية ، أي بتفاعل هذه المواد مع الكلور تحت ظروف قاهرة .

$$C_3H_6 \xrightarrow{Cl_2,\ 600\,^\circ C} C_2Cl_4 + CCl_4 + 6HCl$$
$$C_3H_8 \xrightarrow{Cl_2,\ 600\,^\circ C} C_2Cl_4 + CCl_4 + 8HCl$$

ويتحول رباعي كلوريد الكربون وفوق كلور الإتيلن إلى بعضهما بعضاً تحولاً سهلاً تحت شروط العملية .

$$2CCl_4 \rightleftharpoons CCl_2{=}CCl_2 + 2Cl_2$$

وهكذا يمكن التحكم في منتجات العملية وذلك بإعادة الدورة للمنتج غير المرغوب فيه . ويشبه فوق كلور الإتيلن ، في خواصه ، عموماً ، ثلاثي كلور الإتيلن ، فهو يخضع إلى تفكك مؤكسد يشبه جداً التفكك المؤكسد الذي يخضع له ثلاثي كلور الإتيلن ، ويعطي ثلاثي كلور كلوريد الأستيل والفوسجين :

$$CCl_2{=}CCl_2 \longrightarrow \begin{matrix} CCl_3COCl \\ COCl_2 \end{matrix}$$

وكما هي الحال بالنسبة إلى ثلاثي كلور الإتيلن ، يمكن الحؤول دون حدوث هذا التفاعل بإضافة المثبتات .

إن أعظم استخدام لفوق كلور الإتيلن هو في التنظيف الجاف للملابس ، فهو يمتاز في هذا المجال على رباعي كلوريد الكربون وثلاثي كلور الإتيلن في أنه أقل منهما إفاضة للأصبغة فالشحوب الذي يسببه في ألوان الملابس أقل كثيراً من الشحوب الذي تسببه تلك المواد ، وسميته أقل كثيراً من سمية رباعي كلوريد الكربون . وهو يجد بعض الاستخدام في التنظيف الجاف للمعادن إلا أن درجة غليانه المرتفعة تجعل القطعة المنظفة مرتفعة الحرارة يصعب أخذها مباشرة من حمام التنظيف . وأخيراً يملك فوق كلور الإتيلن مجموعة من الاستخدامات كمذيب .

ولقد بلغ إنتاج الولايات المتحدة 298000 طن في العام 1977 .

6 ـ 10 1,1,1 ـ ثلاثي كلور الإتان 1,1,1 - Trichloroethane

يعد 1 , 1 , 1 ـ ثلاثي كلور الإتان حديث العهد بين المحلات المكلورة ، فقد بدىء باستخدامه في أواخر الخمسينات وبواكير الستينات ويتزايد استخدامه تزايداً سريعاً ويقارن استهلاكه الآن باستهلاك ثلاثي كلور الإتيلن .

وتعتمد العملية الأكثر أهمية للحصول على ثلاثي كلور الإتان على كلوريد الڤينيل :

$$CH_2{=}CHCl + HCl \xrightarrow[40\,^\circ C]{FeCl_3} CH_3CHCl_2 \xrightarrow[400\,^\circ C]{Cl_2} CH_3CCl_3 + HCl$$

فالخطوة الأولى هي ضم كلوريد الهيدروجن ضماً الكتروفيلياً إلى كلوريد الڤينيل ، أما الخطوة الثانية فهي تبادل جذري حر . ويبلغ المردود العام 95 ٪ تقريباً .

كما يصنع ثلاثي كلور الإتان بضم كلوريد الهيدروجن إلى كلوريد الڤينيليدين أو بكلورة الإتان :

$$CH_2{=}CCl_2 + HCl \xrightarrow[25\text{–}30\,^\circ C]{FeCl_3} CH_3CCl_3$$

$$CH_3CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{ca\ 400\,^\circ C} CH_3CCl_3 + 3HCl$$

ويستخدم ثلاثي كلور الإتان استخداماً شاملاً بمثابة محل صناعي ، في تنظيف التجهيزات الكهربائية والالكترونية . وقد حل في بعض المجالات ، محل ثلاثي كلور الإتيلن في إزالة الشحوم وفي أغراض أخرى لأنه يعد أقل سمية وأقل ميلاً لمعاناة تفاعلات كيماوية ضوئية جوية تؤدي إلى تشكل ضباب دخاني . ويتراوح السلم النموذجي للعملية مابين 50000 و 150000 طن في العام . وقد بلغت الطاقة الانتاجية القصوى في المملكة

المتحدة 50000 طن في العام 1978 ، كما بلغت الطاقة الإنتاجية القصوى في الولايات المتحدة 313000 طن في العام 1978 .

6 ـ 11 كلور هيدرين الإتيلن وكلور هيدرين البروبيلن

Ethylene and Propylene chlorohydrins

تستحصل ضروب الكلورهيدرين بتفاعل الألكنات مع الكلور والماء ويعد التفاعل تفاعل ضم حمض تحت الكلوري إلى الألكن :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl$$

$$CH_2{=}CHCH_3 + HOCl \longrightarrow \underset{\underset{Cl^+}{\diagdown\ \diagup}}{CH_2{-}CHCH_3} + OH^- \longrightarrow \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{OH}{\underset{|}{CHCH_3}}$$

وقد تتشكل شاردة الكلورونيوم بتفاعل البروبن والكلور يلي ذلك هجوم الماء عليه .

$$CH_2{=}CHCH_3 \xrightarrow{Cl_2} \underset{\underset{Cl^+}{\diagdown\ \diagup}}{CH_2{-}CHCH_3} + Cl^- \xrightarrow{H_2O} \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{OH_2^+}{\underset{|}{CHCH_3}}$$

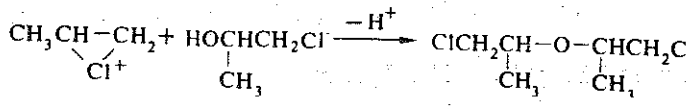
$$\xrightarrow{-H^+} \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{OH}{\underset{|}{CHCH_3}}$$

ويبدو أنه لاسبب يحول دون افتراض قيام الآليتين معاً .

ومهما يكن من أمر فإن الهجوم على شاردة الكلورونيوم يمكن أن يكون من شاردة الكلوريد أو الماء أو شاردة الهيدروكسيد ، وتتشكل ثنائي كلوريدات التي تعد نواتج ثانوية للتفاعل :

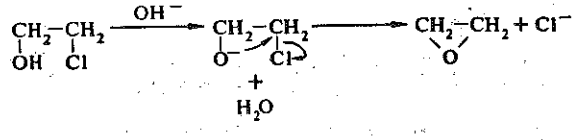
$$\underset{\underset{Cl^+}{\diagdown\ \diagup}}{CH_2{-}CHCH_3} \xrightarrow{Cl^-} \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{Cl}{\underset{|}{CHCH_3}}$$

وثمة ناتج ثانوي آخر هو كلور الإستر ، الذي يحتمل تشكله نتيجة هجوم نوكليوفيلي يقوم به الكلورهيدرين على شاردة الكلورونيوم :



ويتعلق مردود الكلورهيدرين المنتج تعلقاً كبيراً بشروط التفاعل . ويجعل تشكل ثنائي الكلوريد أصغرياً باستخدام تركيز منخفض من الكلور ، كما يجعل تشكل الإتر أصغرياً بالإبقاء على تركيز الكلورهيدرين منخفضاً . وتستخدم درجات حرارة تتراوح مابين 10 و 50 °م ويبلغ مردود كل من الإتيلن والكلورهيدرين البروبيلن 85 ٪ تقريباً .

إن الاستخدام الجوهري الوحيد لهذه المنتجات هو استخدامها مركبات وسطية في تحضير أكاسيد الألكن الموافقة ، التي يمكن صنعها بمعالجة محلول الكلورهيدرين – حمض كلور الماء (حمض هيدروكلوريك) (الذي يستحصل كما هو مشروح سابقاً) بهيدروكسيد الكلسيوم (الذي يعد أرخص أساس متوفر) . ويشتمل التفاعل على انزياح لشاردة الكلوريد انزياحاً نوكليوفيلياً ضمن جزيئي :



إذن يمكن تحضير أكسيدي الإتيلن والبروبيلن بالطريقة العامة المذكورة في أعلى الصفحة التالية :

ويتم الحصول في كلتا الحالتين على مراديد تقارب 80٪ . والعامل المهيمن في اقتصاديات هذه العمليات هو حقيقة تحويلها الكلور إلى كلوريد الكلسيوم القليل القيمة (أنظر الجدول 6 ـ 2) .

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{Cl_2/H_2O} \underset{OH}{CH_2}-\underset{Cl}{CH_2} + HCl \xrightarrow{Ca(OH)_2} \underset{O}{CH_2-CH_2} + CaCl_2$$

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2/H_2O} \underset{OH}{CH_3CH}-\underset{Cl}{CH_2} + HCl$$

$$\xrightarrow{Ca(OH)_2} \underset{O}{CH_3CH-CH_2} + CaCl_2$$

الجدول 6 — 2

تكاليف الكلور في عمليات الكلور هيدرين

(أسعار 1978 في المملكة المتحدة)

	استهلاك Cl_2 (طن / طن أكسيد الألكن)	تكلفة Cl_2 (جنيه / طن أكسيد الألكن)
أكسيد الإتيلن	2.35	176
أكسيد البروبيلن	1.59	119

ولقد كانت عملية الكلور هيدرين عملية أصيلة استخدمت لصنع أكسيد الإتيلن ، إلا أنه في الخمسينات والستينات استبدلت بها الأكسدة المباشرة للإتيلن (انظر المقطع 5 ـ 15) وتعد الآن من الطرق البائدة .

ولقد ذكر سابقاً أن الأكسدة المباشرة للبروبيلن ليست ملائمة ، وأنه يصعب إيجاد بديل لعملية الكلور هيدرين في هذه الحالة . ومهما يكن من أمر فإن عملية هالكون (انظر المقطع 5 ـ 8) تأخذ الآن مكانها سريعاً في حقل أكسيد البروبيلن ، ويبدو أن عملية الكلورهيدرين ستخرج أيضاً من الاستخدام في صناعة أكسيد البروبيلن .

6 ـ 12 كلوريد الأللِيل Allyl Chloride

لم يصنع كلوريد الأللِيل تجارياً إلا في العام 1945 ولم تكن هناك طريقة ملائمة لصنع كميات ضخمة منه حتى قبيل الحرب العالمية الثانية ، فصنع هذا المركب المفيد جداً والمتعدد الاستعمالات كان ينتظر اكتشافاً كيماوياً جوهرياً . وقد تم هذا الإكتشاف في مختبرات شركة شل في الولايات المتحدة الأمركية ، حيث اكتشف أن تسخين الكلور إلى درجة حرارة قريبة من 300 °م يجعله يتفاعل والبروبن محدثاً تبادلاً عند ذرة الكربون ـ 3 بدلاً من الانضمام إلى الرابطة المزدوجة .

ويحدث الاستبدال بتفاعل سلسلي ، وفق آلية الجذر الحر ، يتضمن خطوات المبادرة والانتشار المبينة فيما يلي :

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\cdot \qquad (1)$$

$$Cl\cdot + CH_3CH=CH_2 \longrightarrow \cdot CH_2CH=CH_2 + HCl \qquad (2)$$

$$Cl_2 + \cdot CH_2CH=CH_2 \longrightarrow ClCH_2CH=CH_2 + Cl\cdot \qquad (3)$$

كذلك يحدث إنضمام إلى الرابطة المزدوجة بآلية الجذر الحر :

$$Cl\cdot + CH_3CH=CH_2 \longrightarrow CH_3\dot{C}HCH_2Cl \qquad (4)$$

$$Cl_2 + CH_3\dot{C}HCH_2Cl \longrightarrow CH_3CHClCH_2Cl + Cl\cdot \qquad (5)$$

إن للتفاعل (2) طاقة تنشيط أكبر من طاقة تنشيط التفاعل (4) ، لذلك يكون أكثر حساسية تجاه درجات الحرارة . فالانضمام هو التفاعل الأسرع في درجات الحرارة المنخفضة ، ولكن عندما تزداد درجة الحرارة يصبح الاستبدال مفضلاً . كذلك يوجد عامل آخر هو أن انتزاع ذرة الهيدروجن من الجذر المتكون في التفاعل (4) يصبح هاماً في درجات الحرارة المرتفعة .

$$Cl\cdot + CH_3\dot{C}HCH_2Cl \longrightarrow CH_2=CHCH_2Cl + HCl$$

وتستخدم ، في العملية التجارية ، درجة حرارة تفاعل قريبة من 500°م ويستغرق التفاعل ثانيتين تقريباً ويستخدم أربعة مولات من البروبن تقريباً مقابل مول الكلور ، ويكون لأسلوب التماس بين المتفاعلات تأثير هام في المردود ، ويتم الحصول في الشروط الصحيحة على مراديد تقارب 85٪ وتكون معظم المنتجات الثانوية مؤلفة من مقرون — ومفروق — 1،2ـ ثنائي كلور البروبن و 1،2 — ثنائي كلور البروبان و 2 — كلور البروبن .

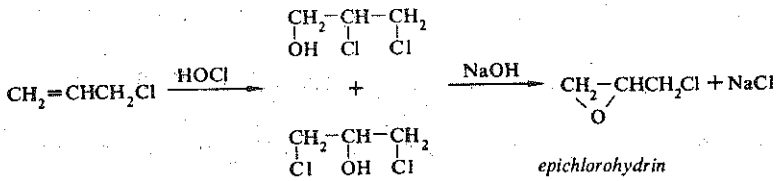
تنصب معظم استخدامات كلوريد الأليل على صنع الغليسرول وإبيكلورهيدرين والغول الأليلي ، كذلك يستخدم مادة وسطية ، في بعض الحالات ، حيث تستهلك منه كميات صغيرة ، ومهما يكن من أمر فإن الكميات الكلية المستهلكة منه غير كبيرة وعملية صنعه تبقى محدودة .

ويستحصل الغول الأليلي من كلوريد الأليل بالحلمهة في شروط قلوية :

$$CH_2=CHCH_2Cl \xrightarrow{NaOH\ aq.,\ 160\,^{\circ}C} CH_2=CHCH_2OH + NaCl$$

ويستخدم الغول الأليلي استخداماً قليلاً في صنع بعض المتماثرات .

ويصنع الإبيكلورهيدرين بتفاعل كلوريد الأليل وحمض تحت الكلوري ، ثم بمعالجة ضروب ثنائي الكلورهيدرين الناتجة بقلوي تحت شروط مراقبة جيداً :



ويستخدم الإبيكلورهيدرين في صنع راتنجات (Resins) الإبوكسي (انظر المقطع 11 ـ 10) .

ويمكن صنع الغليسرول من كلوريد الأليل بعدد من السبل يتضمن أحدها حلمهة لضروب ثنائي الكلورهيدرين البروبيلن تتحقق في وسط قلوي ، كما ذكر قبل قليل :

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \\ \;\;|\;\;\;\;\;|\;\;\;\;\;| \\ OH\;\;\;Cl\;\;\;Cl \end{array} + \begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \\ \;\;|\;\;\;\;\;|\;\;\;\;\;| \\ Cl\;\;\;OH\;\;\;Cl \end{array} \xrightarrow{NaOHaq.} \begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \\ \;\;|\;\;\;\;\;|\;\;\;\;\;| \\ OH\;\;\;OH\;\;\;OH \end{array}$$

وتجدر الإشارة هنا إلى أن صناعة الصابون لاتزال في الكثير من الأقطار المصدر الرئيس أو الوحيد للغليسرول وكذلك ثمة طريق اصطناعي بديل للغليسرول من البروبيلن عبر الأكروليئين .

6 ـ 13 الكلوروبـــرن Chloroprene

الكلوروبرن (2 ـ كلور بوتاديئن ـ 3,1) هو أحادي الحد لمتعدد الكلوروبرن الذي يعد واحداً من أقدم ضروب المطاط الاصطناعي (انظر المقطع 10 ـ 23) . وتشتمل الطريقة الأصيلة في صنع الكلوروبرن على انضمام كلوريد الهيدروجن إلى ڤينيل الأستيلن ، الذي يصنع بالتماثر الثنائي للأستيلن :

$$2CH\equiv CH \longrightarrow CH\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_2=\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2$$

وينجز التماثر الثنائي بتلامس الأستيلن ومحلول مائي يحتوي على كلوريد النحاس وأملاح أخرى مثل كلوريد الأمونيوم ، في درجة حرارة

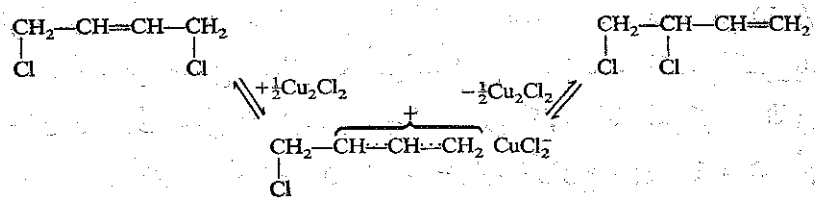
قريبة من 20°م . ويوقف التفاعل عندما تصبح نسبة التحول قريبة من 10 ٪ وذلك للحد من تشكل متماثرات أستيلنية أعلى ، ويحدث انضمام كلوريد الهيدروجن إلى ڤينيل الأستيلن بالمعالجة بحمض كلور الماء المركز ، الذي يحتوي على كلوريد النحاس في درجة حرارة تتراوح مابين 30 و 60 °م ويبلغ المردود الإجمالي 88 ٪ تقريباً .

وتحل في الوقت الحاضر طريقة الصنع المعتمدة على البوتاديئن محل العملية السابقة . يكلور البوتاديئن ، في الطور الغازي ، في درجة حرارة قريبة من 300 °م فيعطي مزيجاً من مقرون — ومفروق — 1 , 4 — ثنائي كلور البوتن — 2 و 3 . 4 — ثنائي كلور البوتن — 1 .

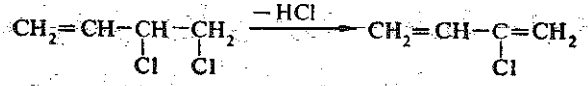
$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} \begin{array}{c} CH_2(Cl)-CH=CH-CH_2(Cl) \\ + \\ CH_2=CH-CH(Cl)-CH_2(Cl) \end{array}$$

ويحدث التفاعل بآلية الجذر الحر المتسلسلة . وينبغي ضبط شروطه ضبطاً حذراً للحؤول دون حصول مجموعة من التفاعلات الجانبية .

إن المركب 3 , 4 — ثنائي كلور البوتن — 1 ، الذي تبلغ درجة غليانه 123 °م والمطلوب للمرحلة النهائية من العملية ، يفصل بالتقطير عن مزيج ضربي 1 , 4 — ثنائي كلور البوتن — 2 ، الذي يغلي في درجة الحرارة 155°م ثم يخضع مزيج ضربي 1 , 4 — ثنائي كلور البوتن — 2 إلى تمكيب ، بحضور النحاس وأملاح أخرى ، فيعطي كمية إضافية من 3 , 4 — ثنائي كلور البوتن — 1 :



ويحدث في المرحلة الأخيرة من العملية نزع **HCl** من 3 , 4 — ثنائي كلور البوتن — 1 بتسخينه مع قلوي مائي :



وتتشكل كمية صغيرة من 1 — كلور البوتاديئن — 1 , 3 تفصل بالتقطير المجزأ .

ويستخدم الكلوروبرن في صنع متعدد الكلوروبرن وهو واحد من ضروب المطاط الاصطناعي التي تصنع كميات قليلة منها ولذلك فإن الكلوروبرن نفسه يصنع بكميات محدودة فقط .

يتراوح السلم النموذجي للعملية مابين 30000 و 50000 طن في العام .

6 ـ 14 مبيدات الحشرات Insecticides

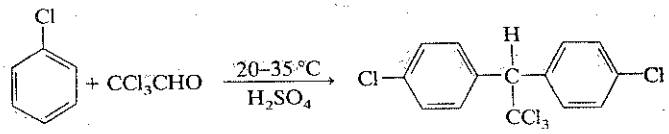
تشكل مبيدات الحشرات مجموعة هامة من منتجات الصناعة الكيماوية العضوية ، وتسهم اسهاماً بارزاً في تحسين مستوى الحياة بزيادة الكفاية الزراعية وبالتحكم في الأمراض الناجمة عن الحشرات . وتحتل المركبات التي تحتوي على الكلور مكان الصدارة بين المبيدات الحشرية العضوية الاصطناعية ، لأنها تتصف بطول البقاء . وثمة قلق ، في السنوات الأخيرة ،

من تأثيرها الطويل الأمد في البيئة ونتيجة لذلك فقد أخذ استخدامها الآن بالنقصان .

الـ د د ت DDT

لقد كان اكتشاف خواص الـ د د ت المبيدة للحشرات في مختبرات شركة جيجي السويسرية ، في العام 1939 ، حدثاً عظيم الأهمية . فلقد كانت مبيدات الحشرات المتوفرة ، قبل هذا الإكتشاف ، منتجات ذات منشأ طبيعي فقط مثل « الدرّيس » ، كذلك وجدت بعض المبيدات الحشرية الاصطناعية لكنها كانت جميعاً ذات مساوىء تقنية . فقد كانت ، في بعض الحالات ، شديدة السمية بالنسبة للحيوانات ذات الدم الحار ، وقصيرة البقاء وقليلة الفعالية . ولقد وجد أن الـ د د ت مبيد حشرات شديد الفعالية ويمتاز بصفات تجعله قريباً من المثالية ، فهو كما ذكرنا شديد الفعالية ويقتل صفاً كبيراً من الحشرات سواء بالتماس أو عن طريق جهاز الهضم ولا يشكل خطراً كبيراً على الحيوانات ذات الدم الحار ولا يلوث الأغذية وهو ثابت كيماوياً لذلك يعيش طويلاً (ويعد الآن هذا البقاء الطويل سيئة كبيرة من مساوىء الـ ددت) . وبما أنه يصنع بعملية بسيطة من مواد أولية قليلة التكلفة فإنه زهيد الثمن .

ويحضر الـ ددت بتكاثف الكلورال وكلور البنزن بحضور حمض الكبريت المركز :



1 , 1 ـ مثنى (*P*– كلورفنيل) ـ
2 , 2 , 2 ـ ثلاثي كلور الاتان "
(المنتج الرئيس) د د ت

وقد نوقشت آلية هذا التفاعل في المقطع 7 ـ 16 .

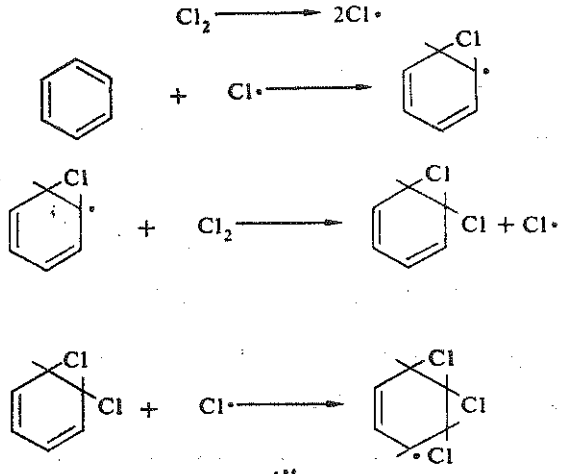
وتشير آلية التفاعل التي تشتمل على استبدال الكتروفيلي عطري ، إلى احتمال تشكل متماكبات تم فيها التبادل في أورتو . ويحتوي الـ ددت التجاري على أكثر من 70 ٪ من المماكب ـ p ، p' و 20 ٪ تقريباً من المماكب ـ o . p الأقل فعالية وذلك إضافة إلى عدد من النواتج الثانوية الأخرى التي تتضمن آثاراً من المماكب ـ o ، o' . ولا يكون لهذه الشوائب ، في كثير من التطبيقات ، تأثير ضار لذلك يستخدم المنتج من دون تنقية .
ويحضر الكلورال بكلورة الإتانول أو الأسيت ألدهيد .

ولقد بلغت قمة الاستهلاك العالمي من الـ ددت 400000 طن في العام 1964 ومنذئذ حدد استخدامه وهبط استهلاكه هبوطاً عظيماً ، بسبب تأثيره في البيئة .

سداسي كلور البنزن BENZENE HEXACHLORIDE

لقد وجد في العام 1942 أن سداسي كلور البنزن أو بالأصح 1،2،3،4،5 ، 6 ـ سداسي كلور حلقي الهكسان يتمتع بصفات إبادية قوية للحشرات وربما كانت صفاته من حيث كونه مبيداً للحشرات ، مماثلة لصفات الـ ددت فكانت له أهمية كبيرة لكنها لم تبلغ أهمية الـ ددت .

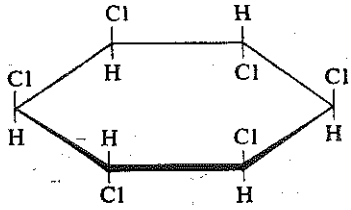
ويحضر سداسي كلور البنزن بانضمام الكلور إلى البنزن بتأثير الضوء . ولا شك أن هذا التفاعل يشتمل على جذور حرة ، لكن آليته الدقيقة ليست معروفة . وإحدى الآليات الواضحة المقترحة هي تفاعل سلسلي من النمط المبين فيما يلي :



الخ

وقد يكون الأمر أكثر تعقيداً من هذا بكثير .

ويوجد ثمانية متماكبات هندسية محتملة من سداسي كلور البنزن يتمتع واحد منها فقط هو المماكب – γ بخواص مبيدة للحشرات :



γ – سداسي كلور البنزن

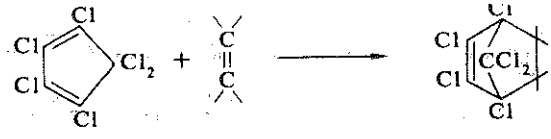
ويؤلف المماكب – γ 12 ٪ تقريباً من سداسي كلور البنزن المحضر تحضيراً نظامياً . ويعد تشكل المتماكبات الأخرى غير الفعالة خسارة كبيرة في المواد الأولية . وقد بذلت جهود عظيمة لتغير نسبة المتماكبات ووجد أنه يمكن التحكم تحكماً محدوداً بكمية المماكب – γ بتغير تركيز الكلور المستخدم في العملية وباستخدام المحلات .

ويتمتع سداسي كلور البنزن الخام برائحة عفنية ويفسد الطعام الذي يلامسه . ويعد المنتج المنقى المدعو « الليندان » الذي يحتوي على 99٪ تقريباً من المماكب — γ أفضل كثيراً ، في هذه الأمور ، ويحضر الليندان بالبلورة المجزأة للمنتج الخام .

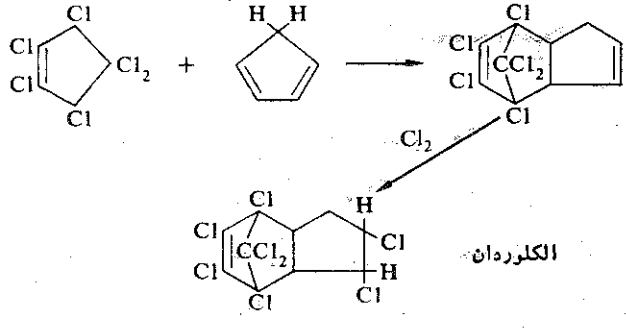
المبيدات الحشرية الأخرى المحتوية على الكلور

OTHER CHLORINE CONTAINING INSECTICIDES

ثمة عدد من المبيدات الحشرية الأخرى هامة تجارياً وتحتوي على الكلور . والمجموعة الشديدة الفعالية من هذه المركبات هي تلك التي تعتمد على تفاعل ديلز — الدر لسداسي كلورحلقي البنتاديين مـــع الكنات معينة وذلك وفق التفاعل النموذجي العام التالي :



واستناداً إلى ذلك فإن تفاعل سداسي كلورحلقي البنتاديين مع حلقي البنتاديين والمتبوع بكلورة المنتج يعطي « الكلوردان » .



ويعد مبيدا الحشرات المعروفان جيداً « الألدرين » و « الديلدرين »

من هذه الطائفة من المبيدات .

ويكون العديد من هذه المنتجات شديد السمية بالنسبة للحيوانات ذات الدم الحار ، لذلك فإن استخدامها في الوقت الحاضر مقيد تقيداً شديداً .

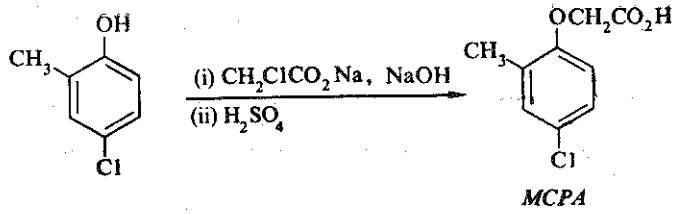
6 ـ 15 مبيدات الأعشاب Herbicides

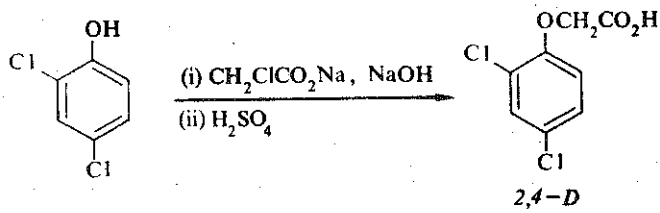
تستخدم مبيدات الأعشاب استخداماً واسعاً وهاماً في الزراعة لقتل الأعشاب الضارة قبل الحصاد وكذلك لها عدد من التطبيقات الأخرى . وثمة عدد من المبيدات الهامة للأعشاب تحتوي على الكلور ومعروف منها جيداً D—4،2 و MCPA وهما مركبان اكتشفت فعاليتهما في العام 1940.

يمتاز D—4،2 (2،4 — ثنائي كلور فنوكسي حمض الخل) و MCPA (2—متيل ـ 4 ـ كلورفنوكسي حمض الخل) بتأثير إبادي كبير للنباتات ذات الأوراق العريضة أكبر مما هو للنباتات ذات الأوراق الضيقة (مثل الحبوب والحشائش) . ولذلك فإنهما يستخدمان لقتل الأعشاب الضارة بين محاصيل الحبوب أو في المروج في الحدائق المنزلية . ويعد هذان المبيدان هرمونين ويسببان للنبات نمواً زائداً ، غير منظم ، يؤدي إلى موته ظمأ ، فهما هامان فعلاً في الزراعة العصرية .

ويصنع كلا المنتجين ، بتفاعل ويليمسون ، من كلور الفنول الموافق وأحادي كلور خلات الصوديوم

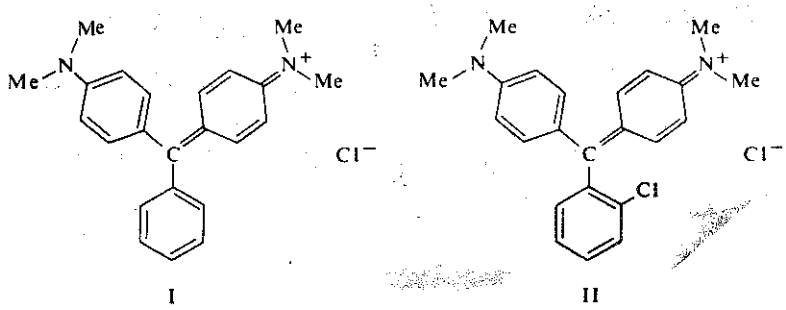
ويحصل على ضروب كلور الفنول بكلورة o ـ الكريزول والفنول على الترتيب وكذلك يحصل على كلور حمض الخل بكلورة حمض الخل نفسه .





6 ـ 16 الأصبغة والملونات Dyestuffs and Pigments

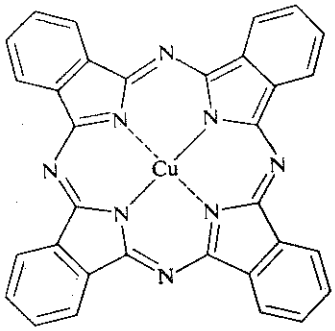
لقد أشرنا في بداية هذا الفصل إلى الاهتمام الكبير باستخدام المركبات التي تحتوي على الكلور بمثابة وسطيات اصطناعية في صناعة الأصبغة ، وهذه المركبات متخصصة ولها تطبيقات قليلة نسبياً ولن نناقشها هنا . بل سنناقش بعض الأمثلة على الأصبغة والملونات حيث يكون لوجود ذرات الكلور في جزيئها تأثيرات تقنية هامة واحد هذه الأمثلة هو أخضر ملاقة (I) ومثيله الذي يحتوي على الكلور (II) :



فالعوائق التجسيمية التي تسببها ذرة الكلور تمنع الحلقة التي تحتوي

على الكلور من الاستواء مع بقية الجزيء وتحـــد بذلك من مشاركة الكتروناتها — π في الطنين . وهذا يؤدي إلى تغير اللون من الأخضر إلى الأزرق .

ويمكن استعراض مثالاً آخر أكثر أهمية من الناحية التقنية في الملونات الفتالوسيانينية . ففتالوسيانين النحاس ملون أزرق يتمتع بخواص رائعة وبتطبيقات واسعة المجال :



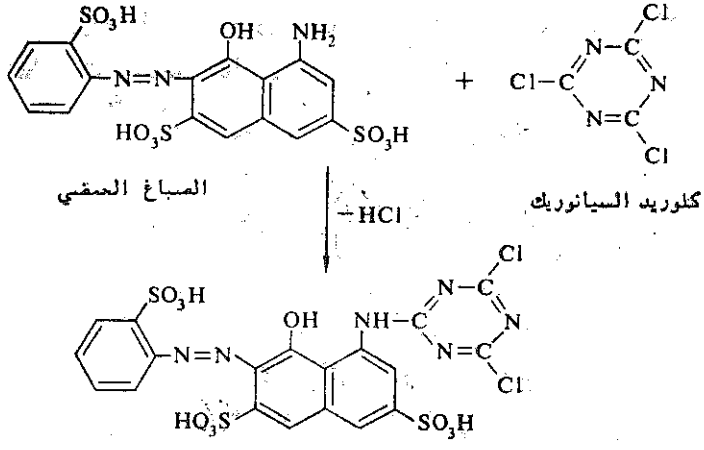
فتالوسيانين النحاس

وتحوله الكلورة التي تؤدي إلى استبدال الكلور بـــ 14 ذرة هيدروجن تقريباً ، إلى ملون أخضر ذو أهمية تجارية كبيرة .

ويحتل الكلور جزء هاماً في تقنية **الأصبغة الفعالة** ، التي طورت أول مرة في الخمسينات ، والتي تتمتع بأهمية خاصة في صبغ الألياف السللوزية كالقطن مثلاً . وكذلك تستخدم حديثاً في صبغ الصوف والنيلون ... والجانب المميز لهذا النمط من الأصبغة هو أنها تتفاعل كيماوياً مع الألياف وترتبط بها بروابط تكافؤية . وتصبغ هذه الأصبغة القطن صبغاً سريعاً بعملية أكثر ملاءمة وأقل تكلفة مما كان في السابق .

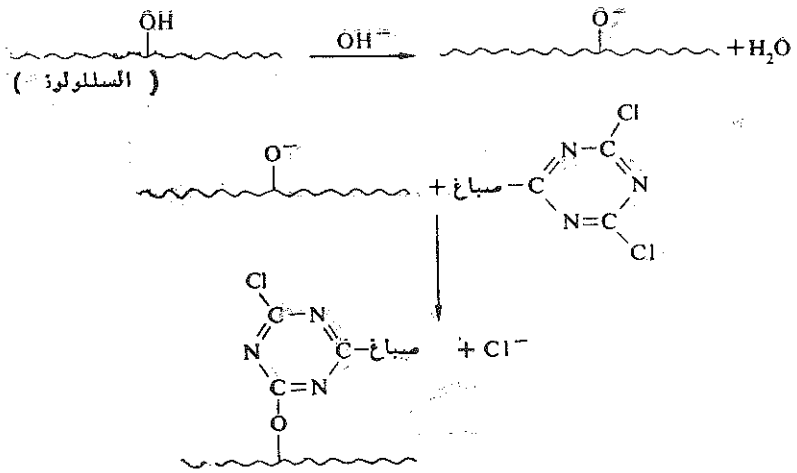
وتتألف جزيئات الصباغ الفعال من جزأين ، جزء يمنح اللون ويسمى حامل اللون (الكروموفور) والجزء الآخر هو الجملة الفعالة . والمجموعة

الأكثر أهمية في الأصبغة الفعالة هي الأصبغة التي تكون الجملة الفعالة فيها مجموعة كلور التريازين . وتحضر هذه الأصبغة بتفاعل كلوريد السيانوريك مع الأصبغة الحلولة في الماء والتي تحمل في جزيئها زمرة أمينية كما في المثال التالي :



وعندما تصبغ الألياف السللولوزية بهذا النوع من الصباغ ، يحدث تفاعل بين ذرات الكلور الكائنة في حلقة التريازين وزمر الهيدروكسيل الكائنة في الجزيء السللوزي (انظر المقطع 8 ـ 11 كي تشاهد بنية السللولوز) . وتجرى عملية الصبغ بتغطيس القماش في محلول معتدل للصباغ فتمتز الألياف الصباغ وتضبط pH المحلول عندئذ بحيث تكون مساوية إلى 10.5 تقريباً ، فعند هذه القيمة تتشرد نسبة من الزمر الهيدروكسيلية السللولوزية وتحدث ازاحة نوكليوفيلية للكلور بالزمرة —O — سللولوز :

وهكذا يرتبط الصباغ بالليف برابطة إترية ثابتة .



6 ـ 17 المركبات الفلورية ـ المناقشة العامة

Florine Compounds - General Discussion

إن ارتفاع قوة الرابطة كربون ـ فلور ، وارتفاع كهرسلبية الفلور وصغر حجم ذرته نسبياً ، تتضافر جميعها فتجعل الكيمياء العضوية للفلور مختلفة تماماً عن الكيمياء العضوية للهالوجنات الأخرى ، ومن ثم تكون التطبيقات التقنية للمركبات العضوية المحتوية على الفلور متميزة عن تطبيقات مركبات الكلور والبروم والفنول واليود . ولا تخضع مركبات الفلور إلى التبادل الأليفاتي النوكليوفيلي أو إلى تفاعلات الحذف من النمط الذي تعانيه مركبات الكلور والبروم واليود . ولذلك فهي لاتستخدم في التطبيقات الاصطناعية المماثلة لتطبيقات المركبات الهالوجنية الأخرى .

وكذلك فإن اتحاد الفلور مع جزيء عضوي يمكن أن يعطي تأثيرات تقنية لاتعطيها الهالوجنات الأخرى . وأكثر هذه التأثيرات أهمية الثبات الحراري والكيماوي وانخفاض السمية وانخفاض الطاقة السطحية الحرة .

وقد حاز عدد من الكيماويات الفلورية على أهمية جوهرية في استخدامات مختلفة .

إن أكثر الكيماويات العضوية المحتوية على الفلور أهمية هي ضروب كلورفلورالمتان وضروب كلورفلورالإتان التي تستخدم استخداماً رئيساً سوائل تبريد وفي نافثات الدخان . فهذه التطبيقات تحتاج إلى مواد ذات درجات غليان منخفضة ويفضل أن تكون غير ملتهبة وغير سامة . وتكون ضروب كلور فلور المتان وكلور فلور الإتان متفوقة على غيرها في هذه النواحي .

ومهما يكن من أمر فإن مستقبل هذه التطبيقات موضع تساؤل الآن بعد أن زُعم أن الفحوم الفلورية تسبب استنزاف الأوزون من طبقات الجو العليا باسهامها في التفاعلات الكيماوية الضوئية .

6 ـ 18 ضروب كلورفلورالمتان وضروب كلورفلور الإتان

Chlorofluoromethane and chlorofluoroethane

يعد ثنائي كلورثنائيفلورالمتان CCl_2F_2 أكثر مركبات الفلور صنعاً ويستخدم استخداماً رئيساً في نافثات الدخان على شكل مزيج مع ثلاثي كلور فلور المتان CCl_3F ، ويستعمل أيضاً سائل تبريد . كذلك تستخدم هذه المواد مواد نفخ في صنع رغاء متعدد الأورتان ، ويستخدم ثلاثي كلور فلور المتان محلاً ، في بعض الحالات ، كما تستخدم مركبات كلور ثنائي فلور المتان ، $CHClF_2$ ، وكلور ثلاثي فلور المتان ، $CClF_3$ ، وثلاثي فلور المتان CHF_3 سوائل تبريد .

إن أكثر الطرائق أهمية في صنع ضروب كلور فلور المتان والفحوم الهيدروجنية الكلورية الفلورية تتضمن استبدال الفلور بالكلور بمعالجة

المركبات الكلورية بفلوريد الهيدروجن اللامائي بحضور خماسي كلوريد الأنتيموان وهكذا يصنع ثنائي كلور ثنائي فلور المتان بتفاعل رباعي كلوريد الكربون مع فلوريد الهيدروجن ، الموجود بكمية تزيد قليلاً عن الكمية الاستكيومترية ، في الدرجة 50 °م .

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5} CCl_2F_2 + 2HCl$$

وتستحصل ضروب كلورفلورالمتان الأخرى بطرائق مشابهة ، وتتعلق المنتجات المستحصلة بمواد البدء ودرجة الحرارة والضغط وبنسبة فلوريد الهيدروجن إلى مادة البدء المكلورة .

إن كلورفلورالإتان الأكثر أهمية هو 1 ، 2 — ثنائي كلور رباعي فلورالإتان $CClF_2CClF_2$ ، الذي يستخدم ، استخداماً رئيساً في نافثات الدخان . وهو أقل تحلمهاً من ثلاثي كلور فلور الإتان ، ولذلك فهو أكثر ملاءمة ، في اعداد صناديق الدخان من المستحضرات المحتوية على الماء ، من مزيج ثلاثي كلور فلور المتان وثنائي كلور ثنائي فلور المتان . ويصنع هذا المركب بتفاعل فلوريد الهيدروجن اللامائي مع سداسي كلور الإتان ، أو مع الكلور وفوق كلور الإتيلن ، ويحدث التفاعل في الحالتين بحضور خماسي كلوريد الأنتيموان :

$$CCl_3CCl_3 + 4HF \longrightarrow CClF_2CClF_2 + 4HCl$$

$$CCl_2{=}CCl_2 + Cl_2 + 4HF \longrightarrow CClF_2CClF_2 + 4HCl$$

وتستخدم ضروب كلورفلورالإتان الأخرى بمثابة محلات ، إلا أن استهلاكها قليل في هذا المجال .

وقد بلغ إنتاج الولايات المتحدة 523000 طن في العام 1976 .

6 ـ 19 أحاديات الحد والمتماثرات المحتوية على الفلور

Fluorine – containing Monomers and Polymers

ينتج عدد من المتماثرات المحتوية على الفلور وأكثرها شهرة هو متعدد رباعي فلور الإتيلن أو PTFE ، وتمتاز هذه المتماثرات بمقاومة حرارية وكيماوية بارزة ، الا أنها عالية الثمن ، ولذلك فإن انتاجها أقل كثيراً من إنتاج المتماثرات ذات الاستعمالات التجارية العامة الهدف مثل متعدد الإتيلن ومتعدد كلوريد الڤينيل . ونذكر على سبيل المثال أن الاستهلاك السنوي من المتماثرات المحتوية على الفلور ، في المملكة المتحدة ، وعند كتابة هذه السطور ، لايزيد إلا قليلاً عن 1000 طن .

وسنناقش فيما يلي أهم أحاديات الحد المحتوية على الفلور ومتماثراتها.

رباعي فلور الإتيلن TETRAFLUOROETHYLENE

سيناقش تماثر رباعي فلور الإتيلن في المقطع 10 ـ 18 ، ويحضر أحادي الحد بالتفكك الحراري مابين الدرجتين 600 و 800 °م لكلور ثنائي فلور المتان الذي يحضر هـــو نفسه بتفاعل الكلوروفورم وفلوريد الهيدروجن اللامائي في الشروط التي نوقشت سابقاً :

$$CHCl_3 \xrightarrow{HF,\ SbCl_5} CHClF_2 \longrightarrow CF_2=CF_2$$
$$+ \qquad\qquad +$$
$$2HCl \qquad\qquad 2HCl$$

ويعتقد أن التفكك الحراري يشتمل على تشكل مركب وسطي هو ثنائي فلور الكربن :

$$CHClF_2 \rightleftharpoons CF_2 + HCl$$

$$2CF_2 \rightleftharpoons CF_2=CF_2$$

ويمتاز متعدد رباعي فلور الإتيلين بمقاومة بارزة تجاه الحرارة والهجوم الكيماوي .

كلور ثلاثي فلور الإتيلن CHLOROTRIFLUOROETHYLENE

يتمتع متعدد كلور ثلاثي فلور الإتيلن بخواص كيماوية وحرارية مماثلة لخواص متعدد رباعي فلور الإتيلن ، إلا أنه لايتمتع بالجودة نفسها ، كذلك يمتاز بأنه أسهل صنعاً ، ويحضر أحادي الحد كما هو مبين فيما يلي :

$$CCl_3CCl_3 + 3HF \longrightarrow CClF_2CCl_2F + 3HCl$$

$$CCl_2=CCl_2 + Cl_2 + 3HF \longrightarrow CClF_2CCl_2F + 3HCl$$

$$CClF_2CCl_2F + Zn \longrightarrow CF_2=CFCl + ZnCl_2$$

فلوريد الڤينيل VINYL FLUORIDE

يعد متعدد (فلوريد الڤينيل) الأساس في صنع رقائق « تدلار » وهو يمتاز بمقاومة عالية جداً للعوامل الجوية والكيماويات ، ويستخدم غطاء واقياً لمواد البناء مثل المعادن والخشب والمواد الاسمنتية ـ الأميانتية واللدائن التي تستخدم في كساء الأبنية .

ويحضر أحادي الحد من الأستيلن وفلوريد الهيدروجن بعملية ذات مرحلة واحدة مماثلة للعملية المستخدمة في صنع فلوريد الڤينيل أو بعملية ذات مرحلتين :

$$CH\equiv CH + HF \longrightarrow CH_2=CHF$$

$$CH\equiv CH + 2HF \longrightarrow CH_3CHF_2 \xrightarrow[\text{الحراري}]{\text{التفكك}} CH_2=CHF + HF$$

فلوريد الڤينيليدين VINYLIDINE FLUORIDE

يتمتع متعدد (فلوريد الڤينيليدين) أيضاً بمقاومة عالية جداً للعوامل الجوية والكيماوية ، وله تطبيقات مماثلة لتطبيقات متعدد (فلوريد الڤينيل) فهو يستخدم بمثابة غطاء لمواد البناء ، كذلك له عدد من التطبيقات الأخرى ، التي تحتاج إلى مقاومة كيماوية ، نذكر على سبيل المثال استخدامه في تغطية وطلاء تجهيزات العمليات الكيماوية .

ويحضر فلوريد الڤينيليدين بالتفكك الحراري لـ 1,1,1 — كلور ثنائي فلور الإتان الذي يحضر هو نفسه بتفاعل 1 , 1 , 1 — ثلاثي كلور الإتان وفلوريد الهيدروجين :

$$CCl_3CH_3 + 2HF \longrightarrow CClF_2CH_3 \longrightarrow CF_2{=}CH_2 + HCl$$

6 ـ 20 المركبات البرومية ـ المناقشة العامة

Bromine Compounds – General Discussion

لقد شاهدنا سابقاً أن البروم أغلى خمس مرات تقريباً من الكلور . ونظراً لأن وزنه الذري أكبر مرتين تقريباً من الوزن الذري للكلور فإن كلفة الهالوجن عند استخدام المركبات البرومية بمثابة مركبات وسطية في عمليات الاصطناع أكبر عشر مرات تقريباً من كلفة الهالوجن عند استخدام المركبات الكلورية الموافقة . فليس غريباً ، والحالة هذه ، ألا يستخدم البروم في الاصطناعات الصناعية إلا حيث يكون له أفضلية جلية على الكلور ، نذكر على سبيل المثال الفعالية العالية للمركبات البرومية. كذلك لايستخدم البروم في ا لمنتجات النهائية الا حيث تعادل الفائدة المكتسبة ، من وجوده ، كلفته العالية نسبياً . فإدخال البروم إلى جزيئات الأصبغة ، مثلاً ، يعطي التغيرات المرغوب فيها في درجة اللون ، ويكون التأثير عادة أكبر مما في حالة استخدام الكلور .

وتصنع كميات من المركبات البرومية أقل مما في حالة المركبات الكلورية . وسندرس هنا عدد من المنتجات الأكثر أهمية .

6 ـ 21 بروميد المتيـــل Methyl Bromide

يستخدم بروميد المتيل استخداماً واسعاً مادة مدخنة لإبادة الحشرات والقوارض ، وله بعض الاستعمالات بمثابة مطفىء للحرائق ، كما يستخدم مقدار صغير منه في عمليات الاصطناع ، ويقوم عندها بوظيفة عامل متيلة .

ويصنع بروميد المتيل من المتانول بمعالجته ببروميد معدن قلوي وحمض الكبريت أو بالبروم وعامل إرجاع مثل ثنائي أكسيد الكبريت :

$$2CH_3OH + 2NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3Br + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2CH_3OH + Br_2 + SO_2 \longrightarrow 2CH_3Br + H_2SO_4$$

والمادة الهامة في هذه العمليات هي المادة التي تعطي البروم وليس المتانول ، فينبغي استخدامها مثالياً .

6 ـ 22 بروم كلور المتان Bromochloromethane

يستخدم بروم كلور المتان سائلاً مطفئاً للحرائق . فهو أكثر فعالية على أساس الوزن ، مرتين من رباعي كلوريد الكربون ولذلك يفضل استخدامه على استخدام المركب الأخير ، في الطائرات وفي طفايات الحرائق المحمولة . إلا أنه أغلى كثيراً من رباعي كلوريد الكربون .

ويحضر بروم كلور المتان بتفاعل كلوريد المتيلن مع البروم وبرادة الألومنيوم :

$$CH_2Cl_2 \xrightarrow{Br_2,\ Al} CH_2BrCl + AlCl_3$$

وتنتج عن هذا التفاعل مادة ثانوية هي ثنائي بروميد المتيلن .

ولا ترتبط فعالية بروم كلور المتان والمركبات الأخرى المحتوية على الهالوجن ، عند استخدامها في إطفاء الحرائق ، وإبعاد الأكسيجن عن اللهب فحسب بل تقوم هذه المواد بوظيفة إخماد اللهب بدخولها في التفاعلات الكيماوية التي يشتمل عليها الإحتراق وانقاصها تركيز الجذور الحرة في اللهب . وتكون فعالية المركبات البرومية أشد كثيراً من فعالية المركبات الكلورية في إخماد الحرائق .

وثمة عدد من المركبات الأخرى المحتوية على البروم تستخدم في إطفاء الحرائق ، نذكر منها على سبيل المثال ثنائي بروم ثنائي فلور المتان ، وبروم كلور ثنائي فلور المتان وبروميد المتيل ، الذي مر معنا سابقاً . إن هذا المركب الأخير مركب شديد الفعالية إلا أنه عالي السمية أيضاً ويحد هذا من استخدامه .

6 ـ 23 ثنائي بروميد الإتيلن Ethylene Dibromide

إن ثنائي بروميد الإتيلن أكثر مركبات البروم العضوية اصطناعاً وتستهلك 80٪ تقريباً من إنتاج البروم العالمي في صنع بروميد الإتيلن . وهو يصنع ، كما هو متوقع ، بانضمام البروم إلى الاتيلن ، وتستخدم تشكيلة مختلفة من الشروط عند صنعه ، سواء في العمليات المستمرة أو الدفعية :

$$C_2H_4 \xrightarrow{Br_2} CH_2BrCH_2Br$$

إن أعظم استخدام لثنائي بروميد الإتيلن هو استخدامه في الغازولين المحتوي على الرصاص ، فلقد رأينا سابقاً أن رباعي إتيل الرصاص يضاف إلى الغازولين لتحسين رقمه الأوكتاني ، كما يضاف إلى الغازولين مزيج

من ثنائي كلوريد الإتيلن وثنائي بروميد الاتيلن وذلك لحفظ الآلة من الفساد بتأثير مركبات الرصاص الناتجة من الاحتراق . فعند الاحتراق يتحول الرصاص إلى كلوريد الرصاص وبروميد الرصاص اللذين يخرجان من الآلة مع الغازات المنطلقة ، ولا يكون ثنائي كلوريد الإتيلن — وهو طبعاً أرخص ثمناً بكثير من ثنائي بروميد الإتيلن — فعالاً إذا مااستخدم منفرداً . ولا شك أن أهمية استخدام بروميد الاتيلن لهذا الغرض تقل عندما تكون مركبات الرصاص المضافة إلى الغازولين قليلة .

ويستخدم بعض بروميد الإتيلن بمثابة مدخن حبوب بغية قتل الحشرات ، وبمثابة مدخن تربة بغية قتل الديدان الشريطية والخيطية ، كما يستخدم بعض منه مادة وسطية في الاصطناع .

ولقد بلغ إنتاج الولايات المتحدة من بروميد الاتيلن 150000 طن تقريباً في العام 1976 .

6 — 24 الهالوتان (2 — بروم — 2 — كلور — 1,1,1 — ثلاثي فلور الإتان)

Halothane (2 – bromo – 2 – chloro – 1,1,1 – trifluoroethane)

طورت بعض الشركات الهالوتان — المخدر الطبي — في بواكير الخمسينات ، فقد كانت المخدرات الطبية المستخدمة حتى ذلك الحين سامة مثل الكلوروفورم ، أو قابلة للإشتعال ، مثل الإتر وحلقي البروبان . وقد وضع برنامج بحث في العام 1950 يهدف إلى إنتاج مخدر خالٍ من هذه المساويء ، وكانت نتيجة هذه الأبحاث اصطناع الهالوتان واسمه التجاري « فلوتان fluothane » . ويعد الهالوتان ، في الوقت الحاضر ، أكثر المواد المخدرة الطبية استعمالاً ، وتبلغ كميته المستخدمة في التخدير الطبي ثلثي كمية المواد المخدرة المستخدمة في هذا المجال .

ونشير فيما يلي إلى العمليات المستخدمة في صنع الهالوتان :

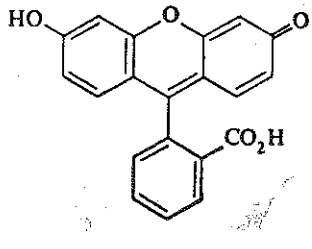
$$CF_2{=}CFCl + HBr \xrightarrow[\text{فوق الاكسيد}]{\text{ضوء}} CF_2BrCHClF \xrightarrow[50\,^{\circ}C]{AlBr_3} CF_2CHClBr$$

$$CCl_2{=}CHCl \xrightarrow{HF} CF_3CH_2Cl + 2HCl \xrightarrow{Br_2} CF_3CHBrCl + HBr$$

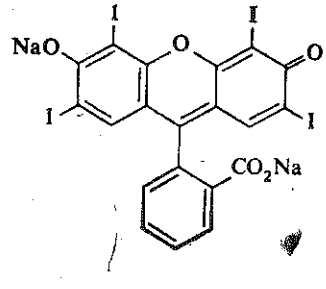
6 ـ 25 المركبات اليودية Iodine Compounds

إن اليود أغلى ثمناً بكثير من الهالوجنات الأخرى ، وتصنع وتستخدم كميات منه أقل كثيراً من كميات الهالوجنات الأخرى ، ففي الولايات المتحدة ، مثلاً ، كان الاستهلاك الكلي من اليود 3700 طن تقريباً في العام 1978 . ولعل ثلث هذه الكمية قد استخدم في الصناعة الكيماوية العضوية ، ويحد ثمن اليود المرتفع من استخدامه في الصناعة الكيماوية العضوية لصنع منتجات عالية الثمن قليلة الكمية ولا سيما عندما تكون الفائدة من استخدام المركبات المحتوية على اليود غير كثيرة .

ونذكر فيما يلي مثالاً على المنتجات النهائية المحتوية على اليود الصباغ الأحمر المسمى الإريتروسين الذي يستخدم استخداماً واسعاً مادة ملونة للأغذية (يستخدم في تلوين الكرز المعلب مثلاً) . ويحضر الإريتروسين (ملح ثنائي الصوديوم لـ 2,4,5,7 ـ رباعي يود الفلوروسئين) بمعالجة الفلورسئين باليود في شروط مؤكسدة :



الفلورسين



الاريتروسين

الفصل السابع

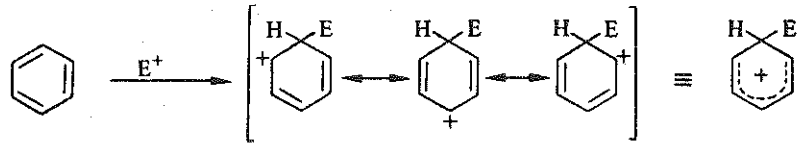
الاستبدال العطري والتفاعلات المتعلقة به

Aromatic Substitution and Related Reactions

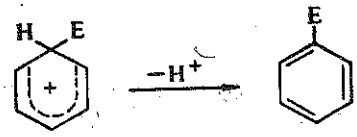
7 ـ 1 المقدمة Introduction

تتمتع تفاعلات الاستبدال العطري بأهمية عظمى في الكيمياء الصناعية لأنها تقدم الوسائل التي يمكن بها تحويل الفحوم الهيدروجنية العطرية ، الناتجة من التكسير الحراري للغازولين أو من كربنة الفحم الحجري ، إلى عدد كبير من المنتجات المفيدة . وتندرج ضمن تفاعلات الاستبدال العطري بعض التطبيقات الصناعية القديمة للكيمياء العضوية .

تشكل نظرية الاستبدال العطري الالكتروفيلي جزءاً هاماً من الكيمياء العضوية الحديثة وتناقش في العديد من كتب الكيمياء العضوية التدريسية ، ولا نجد هنا مبرراً لتكرار مثل تلك المناقشة العامة بل نكتفي بملاحظة أنه في تفاعلات الاستبدال العطري الالكتروفيلي ينضم إلكتروفيل ، يكون غالباً مشحون بشحنة موجبة ، لكن ذلك ليس ضرورياً ، إلى الحلقة العطرية ويعطي معقداً وسطياً :



ويؤدي فقد بروتون من المعقد إلى إعادة تشكل الجملة العطرية :



إن تفاعلات الاستبدال العطري الإلكتروفيلي الأكثر أهمية من غيرها من الناحية التجارية ، هي تفاعلات النترجة والسلفنة وفريدل – كرافتس والتفاعلات المتصلة بتفاعلات فريدل – كرافتس وكذلك تفاعلات الكلورة وتزاوج الديازونيوم .

أما تفاعلات الاستبدال العطري النوكليوفيلي فإنها أقل أهمية سواء من الناحية الاكاديمية أم من الناحية التجارية ، وسنناقش عدداً محدوداً منها فقط .

الاستبدال الالكتروفيلي العطري

ELECTROPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION

7 – 2 النترجة – المناقشة العامة Nitration – General

تعد النترجة من أقدم العمليات التي استخدمت في الصناعة الكيماوية العضوية وكانت لها أهمية تجارية منذ مايزيد على مئة عام . وقد استخدمت مركبات النيترو العطرية استخدامات أصيلة بمثابة مركبات وسطية في صنع الأصبغة ، ولا تزال تستهلك كميات كبيرة منها في هذا المجال ، علماً بأنه يوجد في الوقت الحاضر تطبيقات أخرى هامة لها نذكر منها على سبيل المثال صناعة المتفجرات وتحضير الإيزوسيانات وكذلك تستخدم مركبات النيترو ، في العديد من الحالات ، مواد وسطية ، في تحضير المركبات الأمينية .

ويعتقد ، عموماً ، أن الالكتروفيل ، في معظم تفاعلات النترجة هو شاردة النيترونيوم NO_2^+ الذي يوجد تركيز ضئيل منه في حمض الآزوت المركز نتيجةً للتوازنين التاليين :

$$2HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^-$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O$$

وتبلغ كمية حمض الآزوت الصرف المتشردة إلى شاردة نيترونيوم 3٪ تقريباً . وكما هو متوقع كلما كان حمض الآزوت أكثر تمديداً كان تركيز شاردة النيترونيوم أكثر انخفاضاً .

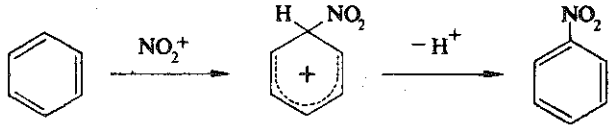
ويزداد تشرد حمض الآزوت إلى شاردة نيترونيوم زيادة جوهرية بحضور حموض قوية أخرى ، فعندما يحل حمض الآزوت في حمض الكبريت المركز ، الذي يبلغ تركيزه 86 ٪ أو أكثر ، يكون حمض الآزوت تام التشرد تقريباً إلى شاردة النيترونيوم :

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

وكلما انخفض تركيز حمض الكبريت ، أي كلما ارتفع تركيز الماء ، قل حدوث التشرد ، ففي حمض الكبريت الذي يقل تركيزه عن 86٪ يكون التشرد محدوداً جداً ، وتسبب الحموض القوية الأخرى مثل فلوريد الهيدروجن وثلاثي فلوريد البور وحمض فوق الكلوريك وغيرها التأثير نفسه . ولما كان حمض الكبريت أرخصها ثمناً ، فإن معظم النترجات التجارية تجرى في مزيج من حمضي الآزوت والكبريت ويطلق على هذا المزيج اسم « المزيج الحمضي » أو « المزيج المنترج » . وينتقى تركيب المزيج الحمضي بحيث يلائم المداد (السوبسترات Substrate)المستخدم .

فإذا كان المداد قليل الفعالية استخدم مزيج حمضي يكون تركيز حمض الكبريت فيه عالياً أي يكون تركيز شاردة النيترونيوم عالياً .

ويحدث هجوم شاردة النيترونيوم على المداد بآلية نوقشت سابقاً :



ويؤدي دخول زمرة النيترو الشديدة السحب الإلكتروني إلى إضعاف فعالية المداد تجاه الهجوم اللاحق، وقد تبين على سبيل المثال أنه ضمن شروط خاصة تكون نترجة النيترو بنزن أبطأ عشرة آلاف مرة تقريباً من نترجة البنزن نفسه . ولذلك يمكن التحكم تحكماً سهلاً نسبياً بدرجة الاستبدال خلال النترجة وذلك بضبط درجة الحرارة وتكوين المزيج المنترج المستخدم ومقداره وهذا يتناقض مع الكلات فريدل – كرافتس حيث يؤدي دخول الزمرة إلى تنشيط المداد تجاه الهجوم اللاحق مما يجعل الحؤول دون حدوث استبدال متعدد أمراً صعباً .

وتكون المنتجات المتشكلة في العديد من النترجات قابلة للتفكك الانفجاري ولذا ينبغي الانتباه إلى ذلك عند تصميم عمليات النترجة بحيث يمكن تجنب الظروف التي قد تؤدي إلى تفكك انفجاري . ومن العوامل الهامة أن حساسية المنتج للتفكك الانفجاري تزداد بحضور المنتجات الثانوية التي قد تتشكل نتيجة تأكسد المداد بالمزيج المنترج . ولكي يحولون دون ضياع كمية كبيرة من المردود بالأكسدة ، فإن النترجة تجرى ، عادة ، تحت شروط لطيفة من حيث درجة الحرارة وتركيب المزيج المنترج فيحدث التفاعل المرغوب فيه حدوثاً معتدل السرعة . كما ينبغي الانتباه جيداً إلى مسألة التبريد والتحريك .

وخلاصة القول إن عمليات النترجة تحتاج إلى تقنية خاصة جداً ولا تجرى ، مثل هذه العمليات ، إلا في عدد محدود من الشركات .

7 ـ 3 نترجة البنزن Nitration of Benzene

يستخدم نيتروالبنزن استخداماً رئيساً في صنع الأنيلين (انظر المقطع 9 ـ 5) ويشكل انتاجه ، عادة ، جزء من عملية شاملة لصنع الأنيلين من البنزن .

وتجرى عملية إنتاج نيتروالبنزن على دفعات وتتم بإضافة المزيج المنترج ، المكون من 53 ـ 60٪ حمض الكبريت و 32 ـ 39 ٪ حمض الآزوت و 8 ٪ ماء ، إلى البنزن في الدرجة 50° م وتستمر عملية النترجة مدة تتراوح مابين ساعتين وأربع ساعات . ويفصل المنتج عن الحمض المنهك بالإنانة ، ويمكن استخدامه استخداماً مباشراً ، كما هو ، في صنع الأنيلين . وإذا أريد الحصول على النيتروبنزن صرفاً فإنه يغسل لتخليصه من الحمض ثم يقطر ، ولقد رأينا سابقاً أن نيترو البنزن أقل استعداداً للنترجة من البنزن ، ولذلك فهو لايخضع للنترجة اللاحقة إلا قليلاً ، تحت هذه الشروط ، ويتراوح مردود النيترو بنزن مابين 95 و 98 ٪ .

ويمكن صنع *m* ـ ثنائي نيترو البنزن بنترجة نيترو البنزن ، الخام ، المحضر حسب ماسبق ، في الدرجة 90 °م تقريباً بمزيج منترج مكون من75٪ حمض الكبريت و 20 ٪حمض الآزوت و 5 ٪ ماء .

تستخدم أكثر مصانع نيتروالبنزن الحديثة العملية المستمرة في الإنتاج والتي تشتمل على عدد من مفاعلات الدفق المحرّك المتسلسلة ، ويبلغ المردود في العمليات المستمرة المردود نفسه تقريباً الذي تعطيه العمليات الدُفعية .

أو لصنع كميات قليلة من مواد كيماوية أخرى . ولا نرى ضرورة لمناقشة هذه التفاعلات مناقشة مستفيضة بل سنكتفي بالنظر في مثالين نموذجيين فقط .

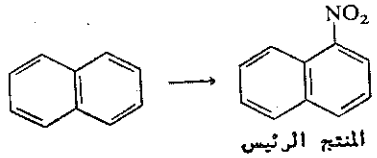
نترجة كلور البنزن NITRATION OF CHLOROBENZENE

يحمل الكلور الحلقة العطرية تجاه الاستبدال الالكتروفيلي ، إلا أنه يوجه الزمرة الداخلة إلى المواضع أورتو وبارا . فنترجة كلور البنزن مابين الدرجتين 40 و 70 °م بمزيج منترج يحتوي على 52.5 ٪ حمض الكبريت و 35.5 ٪ حمض الآزوت و 12 ٪ ماء تعطي مزيجاً من متماكبات نيتروكلور البنزن يحتوي تقريباً على 34 ٪ من المماكب أورتو — و 95 ٪ من المماكب بارا و 1 ٪ من المماكب متا — . ويمكن فصل هذا المزيج إلى مكوناته بمجموعة من عمليات التقطير المجزأ والبلورة المجزأه . ولا توجد طريقة اقتصادية تستطيع تغير النسبة أورتو — بارا تغيراً جوهرياً .

وقد استخدمت ضروب نيتروكلور البنزن استخداماً رئيساً مواد وسطية في صناعة الأصبغة .

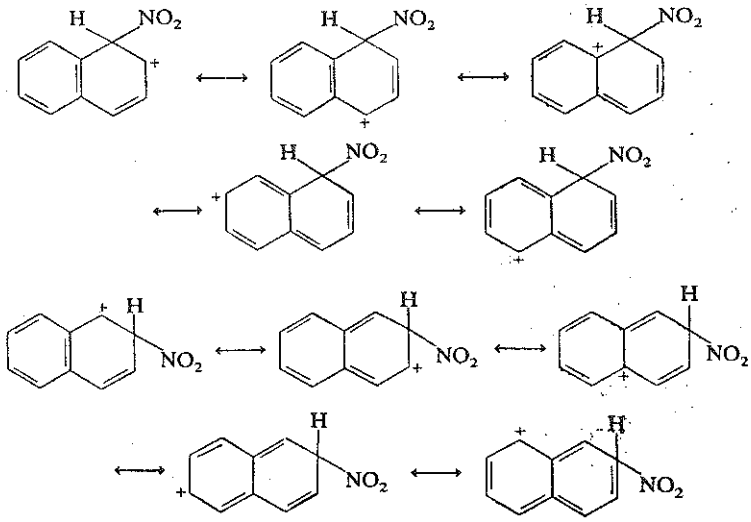
نترجة النفتالن NITRATION OF NAPHTHALENE

تكون نترجة النفتالين أكثر سهولة من نترجة البنزن وتدخل زمرة النيترو ، دخولاً مهيمناً ، إلى الموضع — 1 ، واستناداً إلى ذلك تعطي نترجة النفتالن مابين الدرجتين 50 و 70 ٪ بمزيج منترج ، يحتوي على 60٪ من حمض الكبريت و 16٪ من حمض الآزوت و 24٪ من الماء ، منتجاً يحتوي على 95 ٪ تقريباً من 1 — نيترو النفتالن :



المنتج الرئيس

ويمكن فهم الهجوم المفضل على الموضع — 1 بالنظر إلى البنى الطنينية للشوارد الوسطية بعين الاعتبار ، حيث يلاحظ أنه في الهجوم على الموقع — 1 تكون صيغتان من الصيغ القانونية للشوارد الوسطى على شكل ينيتين بنزنويديتين منخفضتي الطاقة ، على حين أن الهجوم على الموقع — 2 يعطي بنية بنزنويدية واحدة :



واستناداً إلى ماسبق يكون من المنطق الافتراض أن الشاردة المنتجة من الهجوم على الموقع — 1 تكون أكثر تثبتاً بالطنين . وإذا فرضنا أن الحالات الانتقالية مماثلة للشوارد الوسطية استنتجنا أن الحالة الانتقالية في الاستبدال عند الموقع — 1 أخفض طاقة من الحالة الانتقالية في الاستبدال عند الموقع — 2 .

إن أكثر استعمال لـ — 1 — نيترو النفتالن هو في انتاج 1 — أمينو النفتالن بالإرجاع ، ويعد الأخير مادة وسطية هامة في صنع الأصبغة . ومهما يكن من أمر فإن المنتج الحاصل يحتوي على 4 ٪ تقريباً من المماكب

— 2 ، الذي يعد مادة مسرطنة جداً ، لذلك أوقفت هذه العملية ، لأسباب أمنية ، في كثير من الأقطار .

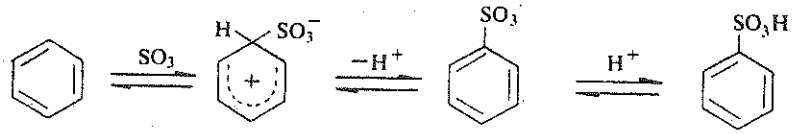
7 — 6 السلفنة — المناقشة العامة Sulphonation – General

تسلفن المركبات العطرية لسببين رئيسيين ، السبب الأول هو الحصول على منتجات تحتوي على زمرة السلفونات ، العالية القطبية ، وتتمتع بخواص تكنولوجية مرغوبة ، والسبب الثاني إخضاع زمرة السلفونات إلى تفاعلات لاحقة تؤدي إلى منتجات أخرى مفيدة .

ونجد في صناعة الأصبغة مجموعة هامة من الأمثلة على النمط الأول من التطبيقات ، فإدخال زمرة السلفونات إلى جزيئات الأصبغة استخدم استخداماً واسعاً لاعطاء الصباغ خاصة الانحلال في الماء . كذلك عند صبغ بعض الألياف كألياف الصوف يكون لزمرة السلفونات دور في تثبيت الصباغ في الليف ، بتشكيل روابط ملحية مع الزمر الأمينية الكائنة في الليف . وثمة تطبيق هام آخر من هذا النمط في صنع المنظفات حيث تستخدم زمرة السلفونات بمثابة زمرة شغوفة بالماء .

وتستخدم المركبات العطرية المسلفنة استخداماً واسعاً في صنع ضروب الفنول بالإنصهار القلوي (انظر المقطع 7 — 21) ، علماً بأن الفنول نفسه أوقف صنعه بهذه الطريقة .

إن أكثر العوامل المسلفنة المستخدمة صناعياً هي حمض الكبريت والأوليوم (محلول ثلاثي أكسيد الكبريت في حمض الكبريت) وثلاثي أكسيد الكبريت . وتجمع الآراء على أن الالكتروفيل ، في كل حالة من الحالات السابقة ، هو ثلاثي أكسيد الكبريت أو معقد ثلاثي أكسيد الكبريت :



واستناداً إلى ماسبق تكون العوامل المسلفنة مصادر لثلاثي أكسيد الكبريت وهي تختلف في قوتها بحسب التركيز المجدي الذي تعطيه منه . أما ثلاثي أكسيد الكبريت نفسه فهو ، كما يتوقع ، عامل مسلفن شديد الفعالية .

ويكون ثلاثي أكسيد الكبريت الحر ، في حمض الكبريت ، متوازناً مع H_2SO_4 :

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_2O$$

$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

وبالاجمال:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

ويكون واضحاً أنه كلما كان الحمض أكثر تمديداً كان العامل المسلفن أقل فعالية ، وثمة تركيز أدنى ، من أجل أي مركب عطري لاتحدث السلفنة دونه . وكلما كان المركب أكثر فعالية تجاه الالكتروفيلات انخفض هذا الحد الأدنى من التركيز .

ويتشكل الماء عندما تجرى السلفنة بحمض الكبريت ، ولذلك يصبح الحمض أكثر تمديداً كلما استمر التفاعل :

$$RH + H_2SO_4 \longrightarrow RSO_3H + H_2O$$

وعندما يتمدد الحمض يصبح التفاعل بطيئاً ويقف إذا مابلغ التركيز

الحمضي حداً معيناً . وإذا لم تستخدم بعض الوسائل لإزاحة الماء ، يكون ضرورياً إضافة كمية إضافية من الحمض ، لكي يكون تحول المادة الأولية العطرية كاملاً . ويؤدي ذلك إلى ضياع المواد الخام لأن فصل الكمية الزائدة من الحمض عن المنتج أمر صعب وقد يتضمن ، على سبيل المثال ، التغذية بالكلس الذي يعطي كبريتات الكلسيوم العديمة القيمة عملياً .

ولا ينتج ثلاثي أكسيد الكبريت الماء عند التفاعل ، لذلك لاتنشأ صعوبات مماثلة للصعوبات التي نوقشت في الأسطر السابقة :

$$RH + SO_3 \longrightarrow RSO_3H$$

والمشكلة الكبرى التي تظهر عند استخدام ثلاثي أكسيد الكبريت عاملاً مسلفناً هي فعاليته المفرطة ، التي قد تؤدي إلى صعوبات في التحكم في التفاعل ، كما تؤدي إلى تشكل كميات كبيرة من المنتجات الثانوية . ومهما يكن من أمر فإنه تم التغلب على هذه الصعوبات ، في عدد من الحالات ، بتصميم تجهيزات مناسبة وشروط ملائمة وغدت السلفنة بثلاثي أكسيد الكبريت هامة تجارياً ولا سيما في صنع المنظفات . وبسبب ضرورة استعمال تجهيزات خاصة للسلفنة بثلاثي أكسيد الكبريت فإن استخدام هذه الطريقة محدود .

ويتيح استخدام الأوليوم في السلفنة ، اجراء التفاعل في الشروط نفسها التي تستخدم عند السلفنة بحمض الكبريت ، الا أن كمية الحمض الزائدة تكون أقل .

ويستعمل حمض كلور السلفونيك ، الذي يعد ضُمامة من ثلاثي أكسيد الكبريت وكلوريد الهيدروجن ، استعمالاً رئيساً لتحضير ضروب كلوريد السلفونيل .

$$RH + ClSO_3H \longrightarrow RSO_3H + HCl$$

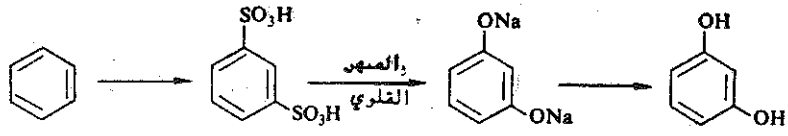
$$RSO_3H + ClSO_3H \longrightarrow RSO_2Cl + H_2SO_4$$

ويتأثر توزع المتماكبات الحاصل في السلفنة كثيراً جداً بشروط التفاعل فسلفنة التواوين ، على سبيل المثال ، تتعلق بشروط التفاعل ويمكن أن تعطي اعطاء رئيساً مزيجاً من المتماكبين أورتو وبارا أو المماكب بارا أو مزيجاً من المتماكبين متا وبارا . وثمة سببان عظيمان لهذا التوزع السبب الأول هو أن نسبة المتماكبات المتشكلة عند الهجوم الأولي على الحلقة تتعلق كثيراً بالكاشف المستخدم وبشروط التفاعل ، ويرجع ذلك إلى التبدلات في طبيعة الجسيمات المسلفنة وإلى درجة ثبات الحالات الانتقالية بالتحلحل (Solvation) . والسبب الثاني هو أن السلفنة تفاعل عكوس، وعندما تكون الشروط ملائمة يتحول مزيج المتماكبات ، المتشكل في بداية والمحكوم حركياً ، بعملية نزع السلفنة والسلفنة إلى مزيج من المتماكبات الأكثر ثباتاً ترموديناميكياً .

واستناداً إلى أن زمرة حمض السلفونيك تخمل الحلقة تجاه الهجوم الأبعد مدىً ، فليس ثمة صعوبة في تجنب التبادل الثنائي .

7 ـ 7 سلفنة البنزن Sulphonation of Benzene

يتمتع حمض بنزن السلفونيك بأهمية عظيمة من حيث كونه مادة وسطية في مايسمى بعملية السلفنة للحصول على الفنول (انظر المقطع 7 ـ 21) ، الا أن هذه العملية مهجورة الآن . كذلك تستخدم كميات قليلة منه بمثابة مادة وسطية في بعض العمليات الأخرى . ويعد حمض بنزن ـ1،3ـ ثنائي السلفونيك مادة وسطية في صنع الرزورسينول :



الرزورسينول

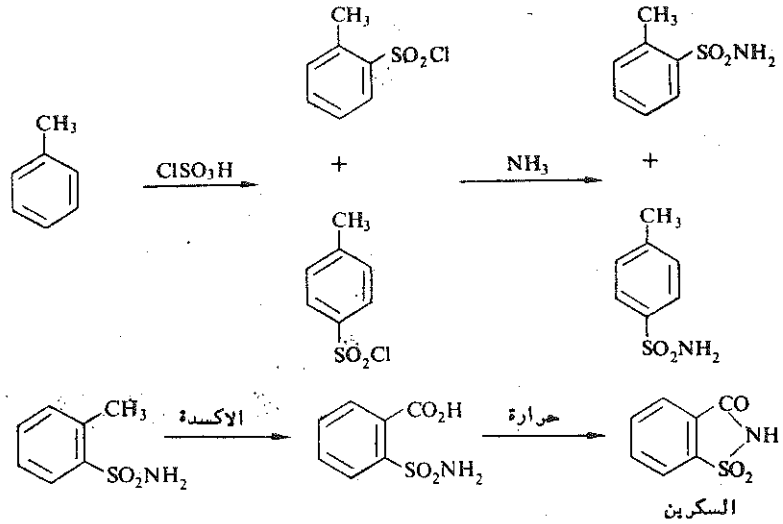
ولقد استخدمت شروط مختلفة في صنع حمض بنزن السلفونيك ، نذكر على سبيل المثال أن السلفنة يمكن أن تنجز باستخدام كمية زائدة 100 ٪ من حمض الكبريت المركز (H_2SO_4 ٪ 100) ، في درجة حرارة تتراوح مابين 70 و 80 °م . ويعد استخدام هذه الكمية الزائدة أمراً سيئاً ، لأن هذه الكمية كمية ضائعة لايستفاد منها في التفاعل ، وقد طورت بعض العمليات للحؤول دون ذلك . ففي إحدى العمليات يزاح الماء ، إزاحة مستمرة ، من مزيج التفاعل ، بتقطيره تقطيراً مشتركاً مع البنزن ، وبذلك يتم تجنب تمديد حمض الكبريت ، وينقص المقدار المطلوب منه نقصاناً مبيناً . ويستعمل الأوليوم في عمليات أخرى . وتعطي السلفنة بثلاثي أكسيد الكبريت مقادير ضخمة من ضروب ثنائي فنيل السلفون ، على شكل منتجات ثانوية ليست لها ، ظاهرياً ، أهمية تجارية .

ويتطلب ادخال زمرة حمض السلفونيك ثانية ظروفاً أكثر قساوة بكثير ، فإذا استخدم المونوهيدرات (H_2SO_4 ٪ 100) تطلب التفاعل درجة حرارة قريبة من 200° م وحتى في هذه الظروف يكـــون التفاعل بطيئاً . وتكون منتجات التفاعل ، تحت هذه الظروف محكومة ترموديناميكياً ويكون 34 ٪منها تقريباً من المماكب — بارا القليل الطلب تجارياً ، واذا استخدم الأوليوم أمكن انجاز التفاعل في الدرجة 80° م تقريباً وفي مدة زمنية قصيرة نسبياً ، وامكن الحصول على مراديد عالية من المماكب — المتشكل في البداية .

7 ـ 8 سلفنة التولولين Sulphonation of Toluene

ليس لسلفنة التولوين أهمية تجارية كبيرة جداً ، ولا تصنع إلا مقادير صغيرة نسبياً من الكرزول باستخدام حموض تولوين السلفونيك التي لها استعمالات أخرى قليلة ايضاً . ويمكن انجاز السلفنة تحت ظروف مختلفة ويمكن التحكم بتوزع المتماكبات تحكماً بعيد المدى .

وتستخدم السلفنة الكلورية للتولوين ، في صنع السكّرين :

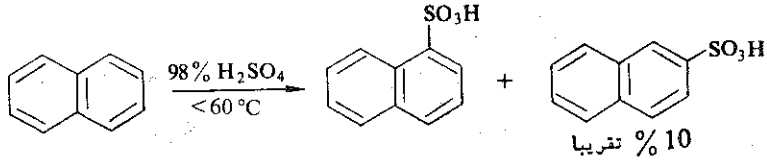


تنجز السلفنة الكلورية ، عموماً ، ما بين الدرجتين 0 و 5° م بزيادة من حمض كلور السلفونيك . ويحتوي كلوريد تولوين السلفونيك الحاصل على 40 ٪ تقريباً من المماكب ـ اورتو ويشكل المماكب ـ بارا جزء رئيساً من الباقي . ولا يبدو ممكناً الحصول على نسبة أورتو الى بارا أعلى من ذلك .

7 ـ 9 سلفنة النفتالن Sulphonation of Naphthalene

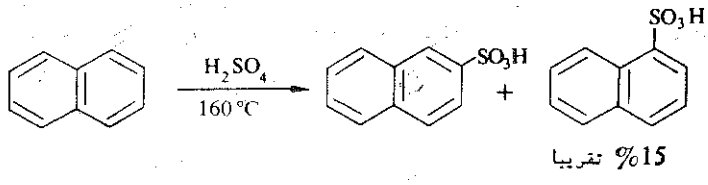
تعد حموض نفتالن السلفونيك ومشتقاتها مركبات وسطية هامه في صناعة الأصبغة .

ولقد رأينا فعلاً أن الموقع ـ 1 في النفتالن أكثر جاهزية لتلقي هجوم الالكتروفيلات من الموقع ـ 2 ، وتعطي السلفنة الأحادية للنفتالن في درجات حرارة منخفضة اعطاء رئيساً حمض نفتالن السلفونيك ـ 1 :



يستخدم حمض نفتالن السلفونيك ـ 1 لصنع النفتول ـ 1 وعدد من المركبات الوسطية الأخرى المستعملة في صنع بعض الأصبغة .

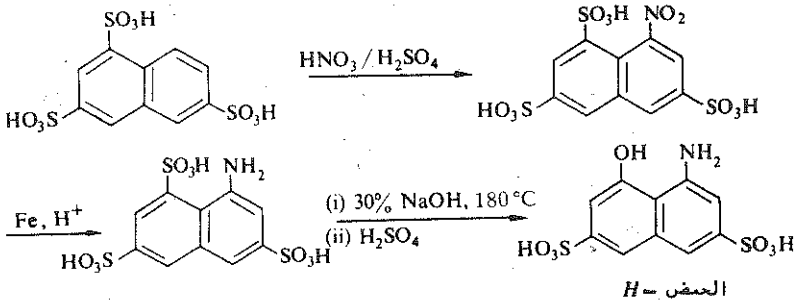
وتعطي السلفنة في درجات حرارة أعلى (160° م) ، في المرتبة الأولى ، حمض نفتالن السلفونيك ـ 2 الأكثر ثباتاً ترموديناميكياً :



ويعالج حمض نفتالن السلفونيك ـ 2 الخام بالبخار فيتحلمه حمض نفتالن السلفونيك ـ 1 الأكثر فعالية ويتحول إلى النفتالن الذي يزاح بالجرف بالبخار .

وتغدو السلفنة اللاحقة معقدة ولن نناقشها هنا . وتتمتع حموض

السلفونيك الثنائية والثلاثية والرباعية بأهمية كبيرة في صناعة الأصبغة . فالمادة الوسطية ، **الحمض — H** ، الهامة في صنع الأصبغة تصنع من حمض نفتالن ثلاثي السلفونيك — 1 ، 3 ، 6 وفق الطريق التالية :



الحمض — *H*

وقد بنيت في المملكة المتحدة ، حديثاً ، منشأة لإنتاج الحمض — H ، تعد اكبر منشأة في العالم ، وتبلغ طاقتها الانتاجية 4000 طن في العام .

7 — 10 منظفات الكيل بنزن السلفونات

Alkylbenzenesulphonate Detergents

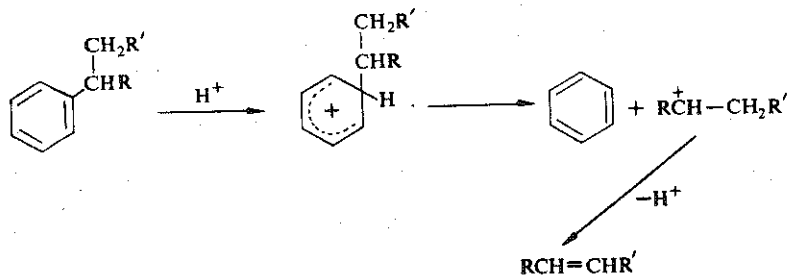
تشكل ضروب ألكيل بنزن سلفونات الصوديوم ، في الزمن الحاضر ، الصنف الأكثر أهمية من بين المنظفات الاصطناعية .

ولكي يكون المنظف منظفاً ينبغي أن تحتوي جزيئاته على أجزاء **شغوفة بالماء** وأخرى **شغوفة بالدسم** . ولذلك يحتوي المنظف التقليدي الصابون ، على زمرة كربوكسلية شغوفة بالماء وعلى سلسلة الكيلية طويلة شغوفة بالدسم . ويكون في المنظف الجيد ، ثمة توازن ما بين نمطي الزمر . ففي الصابون ، على سبيل المثال ، ينبغي أن تحوي السلسلة الألكيلية ما بين 12 و 18 ذرة كربون لتكون صفات المنظف مثالية . كذلك فإن الزمرة السلفونية شغوفة بالماء لذا فإن ضروب احادي سلفونات الصوديوم

لضروب احادي الكيل البنزن ، التي تحتوي زمرتها الألكيلية على ما يقرب من 12 ذرة كربون تتمتع بخواص تنظيفية جيدة . وسنناقش في المقطع 7 ـ 14 موضوع تحضير ضروب ألكيل البنزن المستخدمة في صنع المنظفات.

ويمكن انجاز سلفنة ضروب ألكيل البنزن بحمض الكبريت أو الأوليوم في درجات حرارة تتراوح ما بين 30 و 60° م :

ويمكن أن تكون العملية دفعية أو مستمرة . وتجدر الإشارة هنا إلى أن الهدف من العملية ليس صنع مركب كيماوي وحيد محدد النقاوة ، بل الحصول على منتج له خواص تكنولوجية مقبولة . والشيء الهام هو تجنب السلفنة الثنائية لأن الصفات المنظفة للمواد الثنائية السلفنة قليلة الشأن . كذلك ينبغي تجنب التفاعلات الثانوية التي تؤدي إلى ظهور أو لون أو روائح غير مقبولة . ومن هذه التفاعلات نزع الألكيل الذي يحتمل أن يحدث وفق الآلية التالية :



ويعتقد أن تشكل الكنات طويلة السلسلة يؤدي إلى ظهور روائح غير مقبولة .

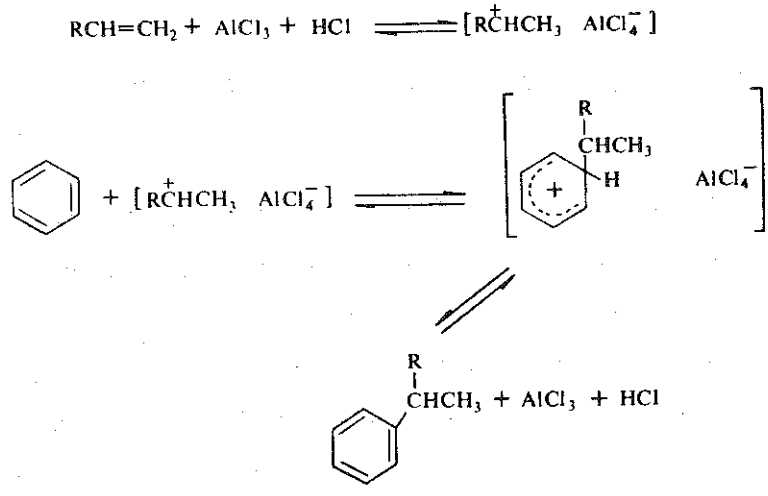
إن حمض السلفونيك لا ينحل في الحمض المنهك ويمكن عزله بالإبانة ، حيث يعالج بهيدروكسيد الصوديوم ، ويؤخذ محلول الكيل بنزن سلفونات الصوديوم ويجفف بالترذيذ .

ولقد طورت في المدة الأخيرة عمليات سلفنة بثلاثي أكسيد الكبريت . وتمتاز هذه الطرائق بأنها لا تنتج حمضاً منهكاً وأنها تعطي منتجاً أعلى نوعية من المنتج الذي تعطيه السلفنة بالحمض . ويستخدم ثلاثي أكسيد الكبريت ، عادة ، في الطور الغازي ممدداً بالهواء ويتلامس مع الكيل البنزن إما في مفاعل عادي أو في مفاعل تجري فيه رقاقة رقيقة فوق سطح بارد . ويكون الميل الى تشكل السلفون (في حالة الكيل البنزن) أقل كثيراً مما هو في حالة البنزن نفسه . ويتراوح الحجم النموذجي للعملية ما بين 50000 و 150000طن في العام .

7 ـ 11 تفاعلات فريدل ـ كرافتس والتفاعلات المتصلة بها ـ المناقشة العامة

Friedel – Crafts and Related Reactions – General Discussion

تجد تفاعلات فريدل ـ كرافتس عدداً من التطبيقات في العمليات الصناعية وتعد الألكلة أكثر هذه التفاعلات أهمية وهي تستخدم ، على سبيل المثال ، في صنع الإستيرن والفنول،بعمليةالكومن، ومنظفات ألكيل بنزن السلفونات وفي عدد من التطبيقات الأصغر حجماً . وكذلك تجد الأسيلة بعض التطبيقات . وتوجد ، إضافة إلى ذلك بعض التفاعلات الأخرى المتصلة بتفاعلات فريدل ـ كرافتس وهي تتمتع بأهمية تجارية جوهرية ، نذكر على سبيل المثال ، تمكيب ضروب الكسيلن وتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع المركبات العطرية :



الشكل 7 - 1 آلية ألكلة فريدل - كرافتس

يتفاعل الوسيط ، في تفاعل فريدل - كرافتس ، وعامل الألكلة أو الاسيلة فيشكلا شاردة كربونيوم أو شاردة أسيليوم أو يشكلا معقداً مستقطباً ، ثم تهاجم الشاردة أو المعقد الحلقة العطرية . فعند الألكلة بألكن بوجود كلوريد الألومنيوم وكلوريد الهيدروجن تحدث التفاعلات المبينة في الشكل 7 - 1 .

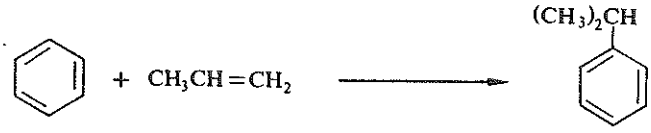
تكون تفاعلات فريدل - كرافتس ، غالباً ، معقدة ، بسبب حدوث إعادة ترتيب في العامل المهاجم أو ، في بعض الحالات ، في المادة الأولية العطرية . ونظراً لأن الزمر الألكيلية تنشط الحلقة تجاه الهجوم الأبعد مدى ، فثمة ميل بارز للاستبدال المتعدد ، في تفاعلات الألكلة ، وينبغي أخذ احتياطات دقيقة للتحكم في ذلك .

7 - 12 صنع إتيل البنزن Manufacture of Ethylbenzene

إن لتحضير إتيل البنزن أهمية عظمى إذ يعد خطوة من خطوات

7 ـ 13 صنع الكومن Manufacture of Cumene

ان الكومن ، كما رأينا في الفصل الخامس ، مركب وسطي في أهم عملية لصنع الفنول ، ونرى هنا أنه يحضر بألكلة البنزن بالبروبن :



ويتم صنع معظم كميات الكومن بالألكلة في الطور البخاري ، فوق وسيط حمض الفسفور الصلب . وكذلك تستخدم عملية الطور السائل بحضور كلور الألومنيوم أو حمض الكبريت . ويمكن استخدام شروط ألطف مما في حالة الألكلة بالإتيلن نظراً لأن البروبن اكثر استعداداً للبرتنة من الإتيلن . ولهذا فإن عملية الطور البخاري تستخدم درجة حرارة 250° م تقريباً ، وتتم تحت ضغط قريب من 25 جو . وتحدث هنا أيضاً ألكلة متعددة ، كما في اتيلة البنزن ، ولكن ثمة تفاعل ثانوي آخر في هذه الحالة ، فالبروبن يتماثر ويتحول إلى متماثرات منخفضة في شروط التفاعل (انظر المقطع 7 ـ 14) . ويتم كبت كل من الألكلة المتعددة والتماثر باستخدام زيادة من البنزن .

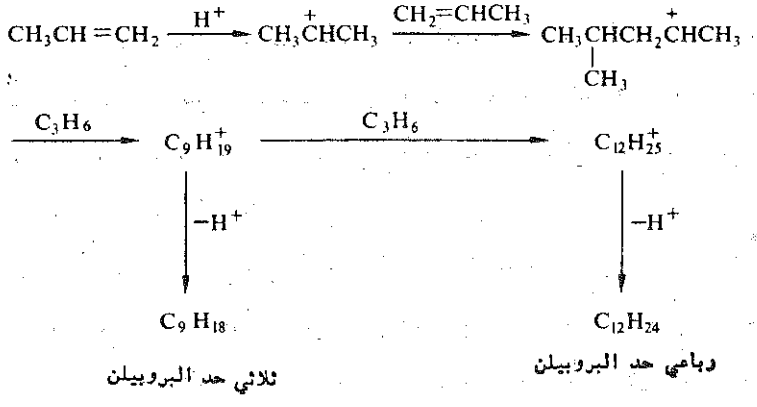
ويمكن الحصول على مراديد تزيد على 90 ٪ محسوبة استناداً إلى البنزن والبروبن .

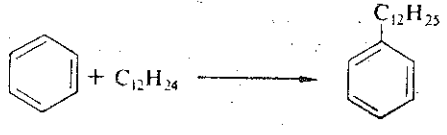
ويتراوح السلم النموذجي للعملية ما بين 50000 و 300000 طن في العام .

7 ـ 14 صنع ضروب الكيل البنزن الخطية

Manufacture of Linear Alkylbenezenes

لقد حضرت ضروب الكيل البنزن فيما مضى ، لاستخدامها في صنع المنظفات من فئة ألكيل بنزن سلفونات الصوديوم ، وذلك بألكلة البنزن بمزيج الكني ، هو **البروبيلن رباعي الحد** ، الذي يستحصل مع **البروبيلن ثلاثي الحد** ، بتماثر البروبن بحضور وسيط حمضي :





ومهما يكن من أمر فإن المنظفات المحضرة من ضروب ألكيل البنزن من هذا النمط تكون رديئة التفسخ الحيوي بسبب درجة التفرع العالية لزمر الألكيل . وقد أدى استخدامها الواسع في المنظفات المنزلية إلى تلويث الانهار تلوثاً شديداً ، والى مشاكل تشكل الرغوة في المجاري . وقد توقف استخدامها في كثير من الأقطار وحلت محلها ضروب ألكيل بنزن السلفونات ذات السلاسل المستقيمة الأكثر استعداداً للتحطم بفعل الجراثيم .

وثمة عدد من مصادر المواد المؤلكلة تستخدم لتحضير مركبات الكيل البنزن الخطية . وقد شاهدنا في المقطع 4 ـ 7 أنه يمكن تحضير الألكنات الخطية ذات الوزن الجزيئي المناسب بتكسير الشمع . وكذلك يمكن فصل ضروب الألكان الخطية القريبة من C_{12} ، من جزء نفطي ذي مجال غليان ملائم . بمعالجته بمنخل جزيئي أو بتشكل معقد مع البولة . ويحضر مزيج من ضروب أحادي كلور الألكان بالكلورة ، ويمكن استخدام هذ المزيج مباشرة بمثابة مادة مؤلكلة أو يمكن تحويله إلى مزيج من ضروب الألكن الخطية بنزع كلور الهيدروجن ، وفي كلتا الحالتين يتحول جزيء من الكلور إلى كلور الهيدروجن من أجل تحضير كل جزيء مؤلكل ، وما لم يكن ثمة مخرج (استهلاك) لكلور الهيدروجن هذا فإن ذلك يعد إضافة كبيرة في المواد الخام . وللحؤول دون حدوث هذا الضياع يمكن نزع الهيدروجن مباشرة من ضروب الألكان الخطية وتحويلها إلى ضروب الألكن (انظر المقطع 9 ـ 9) . وكذلك يمكن تحضير ضروب الألكن ـ 1 الخطية بالإصطناع من الإتيلن (انظر المقطع 10 ـ 11) .

وفي الألكلة بضروب كلورالألكان يكون الوسيط المستخدم ، عادة كلور الألومنيوم :

وتكون درجة حرارة التفاعل ، عادة 40° م تقريباً . ولتجنب الألكلة المتعددة التي تعطي مادة لا يمكن استخدامها في صنع المنظف ، تستعمل زيادة من البنزن .

ويستخدم ، غالباً ، في الألكلة بضروب الألكن فلور الهيدروجن وسيطاً وتتراوح درجة حرارة التفاعل ما بين 0 و 10° م .

ويتراوح السلم النموذجي للعملية ما بين 10000 و 100000 طن في العام . وقد بلغت الطاقة الانتاجية للولايات المتحدة 300000 طن في العام 1977 .

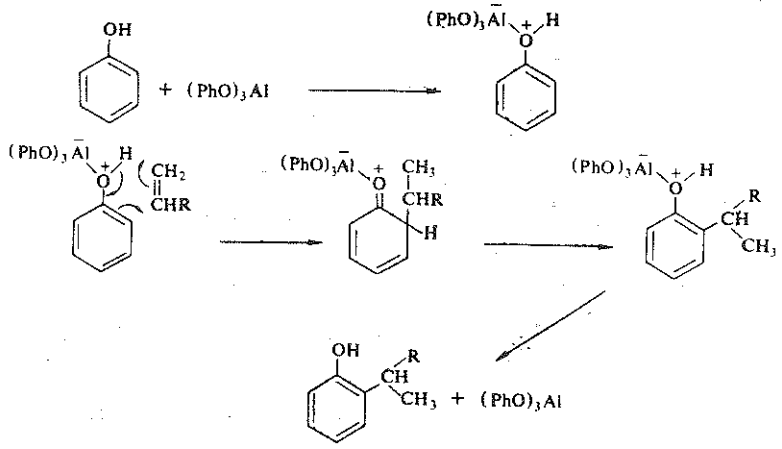
7 ـ 15 صنع ضروب ألكيل الفنول Manufacture of Alkylphenols

إن التأثير التنشيطي للزمرة الهيدروكسيلية الكائنة في ضروب الفنول يجعل هذه المركبات أسهل ألكلة ويجعل الألكلة تحدث في شروط لطيفة . والوسطاء التي شاع استخدامها تجارياً ، في مثل هذه الألكات هي ، عموماً، حمض الكبريت وحمض الفسفور وثلاثي فلورالبور وكلورالألومنيوم . وكذلك تستخدم وسطاء صلبة مثل السيليس ـ الومين أو راتنجات التبادل الشاردي الحمضية وتمتاز بسهولةفصل الوسيط من مزيج التفاعل . والعوامل المؤلكلة المستخدمة ، عادة ، هي ضروب الألكن .

وتدخل الزمرة الألكيلية ، في البدء ، في المواقع اورتو وبارا بالنسبة إلى الزمرة الهيدروكسيلية . إلا أن هجرة الزمر الألكيلية السهلة الحدوث بحضور وساطة حمضية ، تؤدي إلى حدوث تمكيب للماكب أورتو ـ ، المتشكل في البدء ، وتحوله إلى المماكب بارا ـ الأكثر ثباتاً . ويعتمد التوزع النهائي للمنتجات اعتماداً رئيساً على الشروط المستخدمة . فعلى سبيل المثال تعطي ألكلة الفنول بايزوالبوتن ما بين الدرجتين 40 و 45°م ، بحضور 0.1 ٪ من حمض الكبريت المركز ، أورتو ـ وبارا ـ ثالثي بوتيل الفنول معاً ، على حين لا تعطي هذه الألكلة ، في الدرجة70°م، بحضور 5 ٪ من حمض الكبريت المركز ، إلا بارا ـ ثالثي بوتيل الفنول فقط تقريباً .

وإذا انجزت ألكلة الفنول ، بحضور فنوكسيد الألومنيوم وسيطاً ، فإن التبادل عندئذ يكون من النمط أورتو حصراً . وقد اقترح أن

الفنول يشكل معقداً مع فنوكسيد الألومنيوم وأن هذا المعقد يعاني تفاعلاً متناغماً مع الألكن ، كما هو مبين في الشكل 7 ـ 2 .

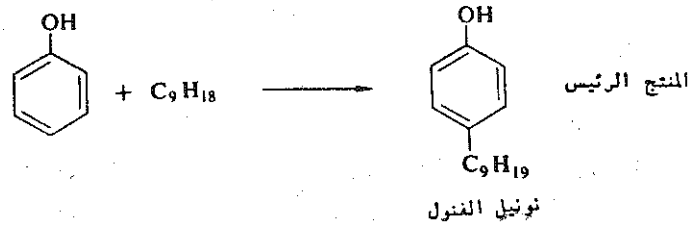


الشكل 7 ـ 2

إن الاستخدامات الرئيسة لضروب ألكيل الفنول هي استخدامها بمثابة مركبات وسطية في صنع العوامل الفعالة السطح غير الشاردية (انظر المقطع 10 ـ 25) ، وبمثابة مضادات للأكسدة أو بمثابة مركبات وسطية في صنع مضادات الأكسدة (انظر المقطع 7 ـ 16). وهذه الاستخدامات السابقة صغيرة الحجم ، ولذلك يكون حجم عمليات ألكلة الفنول أصغر من حجم عمليات الألكلة التي نوقشت سابقاً .

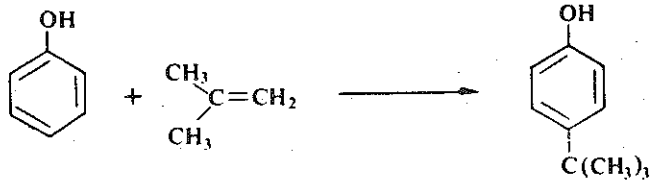
ان ضروب أوكتيل الفنول ونونيل الفنول ودودسيل الفنول ، التي تحضر بألكلة الفنول بثنائي ايزو البوتيلن وبثلاثي حد البروبيلن وبرباعي حد البروبيلن على الترتيب ، هي المركبات الرئيسة المستخدمة في صنع عامل السطح الفعال (ويحضر ثنائي ايزوالبوتيلن بالتماثر ثنائي الحد لايزوالبوتن ، بحضور وساطة حمضية ، كما في حالة ثلاثي حد ورباعي حد البروبيلن) .

وتضبط شروط التفاعل بحيث تعطي أعظم المراديد من المماكب – بارا ، وهي المنتجات المطلوبة :

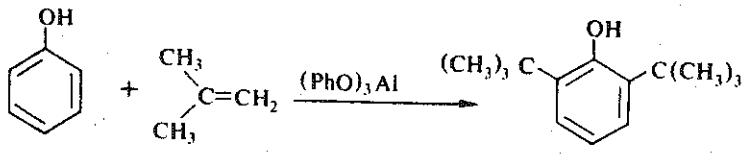


كما يمكن أن تتشكل مقادير صغيرة من المنتجات أورتو – ومن المنتجات ثنائية التبادل فتفصل بالتقطير .

ويستعمل بارا – ثالثي بوتيل الفنول ، المستحصل بألكلة الفنول بايزوالبوتن في شروط ملائمة ، في تحضير الراتنجات الفنولية الحلولة في الزيوت (انظر المقطع 11 – 8) :



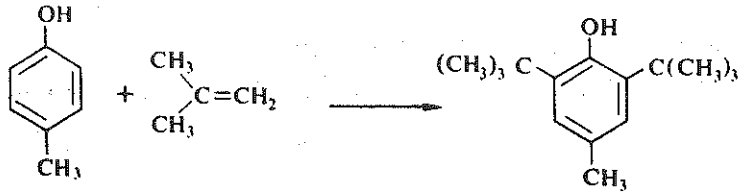
ويستحصل 2 ، 6 – ثنائي بوتيل الفنول بألكلة الفنول بايزوالبوتن ، بحضور فنوكسيد الألومنيوم وسيطاً :



ويستعمل 2 ، 6 – ثنائي بوتيل الفنول مضاداً للأكسدة في الغازولين

وكذلك يستعمل مركباً وسطياً في صنع مضادات الأكسدة الأخرى .

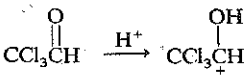
وثمة عدد من مشتقات ثالثي البوتيل لضروب الكرزول والكزيلنول تستخدم مضادات للاكسدة . وأحد هذه المشتقات ذات الأهمية الجوهرية هو 4 — متيل — 2 ، 6 — ثنائي ثالثي بوتيل الفنول ، ويستحصل بألكلة p — الكرزول :

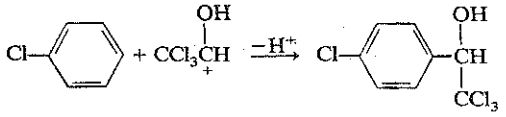


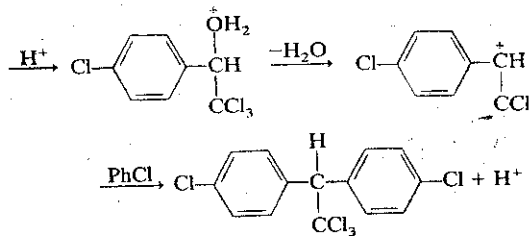
7 ـ 16 تكاثف ضروب الألدهيد والكيتون مع المركبات العطرية

Condensation of Aldehyde and ketones with Aromatic Compounds

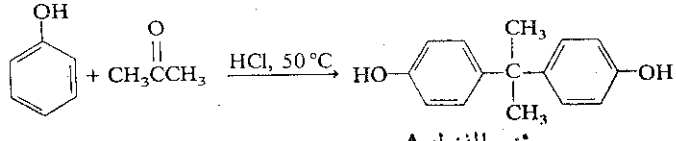
تتفاعل الألدهيدات والكيتونات ، بحضور وسطاء حمضية ، مع المركبات العطرية لتعطي ، في البداية ، أغوالاً . وتتفاعل هذه الأغوال بعدئذ ، بحيث يؤدي تفاعلها إلى إرتباط بقايتين عطريتين بجسر متيلي أو بجسر متيلي مستبدل . وأهم تطبيق لهذا التفاعل ، من حيث الكمية ، هو في صنع راتنجات الفنول — فورم ألدهيد ، الذي نوقش في المقطع 11 ـ 8 . وثمة مثال آخر صادفناه سابقاً هو عملية صنع الددت (انظر المقطع 6 ـ 14) ودعونا نستخدم هذه العملية في ايضاح آلية هذا النمط من التفاعل :





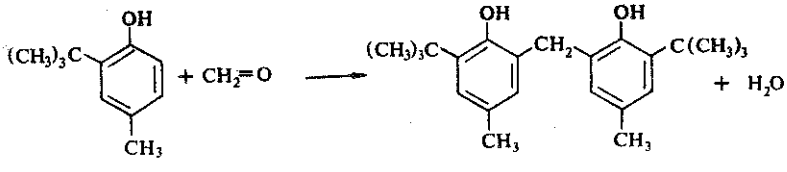


ويعطي التفاعل ، الحمضي الوساطة ، ما بين الأسيتون والفنول ، مثنى الفنول A [2 ، 2′ — مثنى (p — هيدروكسي فنيل) البروبان]، المستخدم في تحضير راتنجات إيبوكسي (انظر المقطع 11 ـ 10) ومتعددات الكربونات (انظر المقطع 11 ـ 4) :

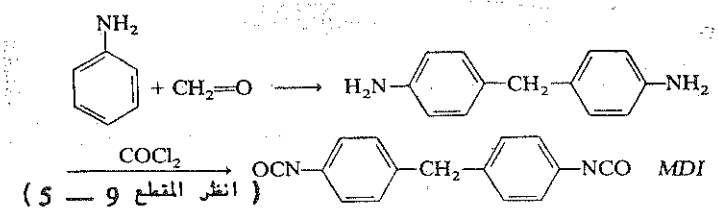


مثنى الفنول A

وثمة عدد من مضادات الأكسدة يحضر بتكاثف الفورم الدهيد أو الألدهيدات الأخرى مع ضروب الفنول المستبدلة . والمثال النموذجي على ذلك هو 2 ، 2′ — متيلن مثنى (4 — متيل — 6 — ثالثي بوتيل الفنول) ، وهو مضاد هام لأكسدة المطاط :



وكذلك يعطي تكاثف الأنيلين والفورم الدهيد ، بحضور حمض كلور الماء (الهيدرو كلوريك) المركز ، 4 ، 4′ — ثنائي أمينو ثنائي فنيل المتان ، الذي يعد مركباً وسطياً في صنع 4 ، 4′— ثنائي‌ايزوسيانات ثنائي فنيل المتان (MDI) :



ويعد MDI هاماً في صنع متعددات الأورتان (انظر المقطع 11 ـ 11) :

7 ـ 17 تمكيب ضروب ألكيل البنزن ـ وصنع الكسيلن

Isomerisation of Alkylbenzenes – Xylene Manufacture

تخضع ضروب البنزن بحضور الوسطاء الحمضية ، إلى تفاعلات تمكيب ولاتناسب شتى تشتمل على هجرة زمر الألكيل وإعادة ترتيبها . وأحد هذه التفاعـــلات ذات الأهمية التجارية العظيمة تمكيب الفحوم الهيدروجنية العطرية C_8 .

ولقد رأينا في الفصل الرابع أن المصادر التجارية العظيمة للفحوم الهيدروجنية العطرية هو الصلاحة الوساطية والتفكك الحراري للغازولين . فبعد فصل البنزن والتولوين نحصل على دفعات من الفحوم الهيدروجنية العطرية C_8 ذات التراكيب المبينة في الجدول 7 ـ 1 .

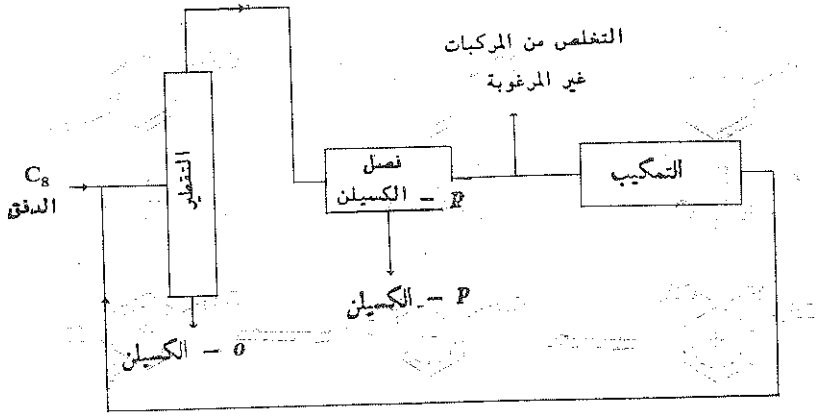
الجدول 7 - 1
تركيب دفقات العطريات C_8

المركب	د غ °م	د إ °م	التوزع التقريبي (%) الصلاحة الوساطية	التفكك الحراري للغازولين
إتيل البنزن	136.2	95.0 –	25 – 15	50 – 35
اورتوالكسيلن	144.4	25.2 –	25 – 15	20 – 13
متا الكسيلن	139.1	47.9 –	45 – 35	25 – 23
بارا الكسيلن	138.4	13.3	22 – 12	14 – 11

وتعترض سبيـــل فصل الفحوم الهيدروجـــنية العطرية C_8 بعض الصعوبات ، فلأورتو الكسيلن نقطة غليان أعلى كثيراً من نقاط غليان المكونات الاخرى ويمكن بسهولة فصله بالتقطير . ومن السهل ايضاً ، من الناحية التقنية فصل إتيل البنزن بالتقطير ، لكن التكاليف باهظة . اما فصل m — الكسيلن و p — الكسيلن ، بالتقطير فهو أمر غير عملي لأن نقطتي غليانهما لا تختلفان بأكثر من درجة مئوية واحدة . وحتى وقت قريب كانت تفصل معظم كميات p — الكسيلن بالبلورة المجزأة ، حيث يبرد مزيج المركبات C_8 إلى الدرجة — 60° م تقريباً ، فيتبلور p— الكسيلن ويرشح (ويعاد بلورته في الدرجة — 30° م تقريباً) ، وقد لاحظنا في الفصل الأول أن استخدام التبريد في العمليات الكيماوية أمر باهظ التكاليف .

وتتوفر في الوقت الحاضر ، عمليات بديلة لفصل p — الكسيلن ، ونذكر على سبيل المثال احدى هذه العمليات ، التي تعد اكثر انتشاراً ، وتعتمد على الامتزاز الانتقائي لـ p — الكسيلن فوق ماز صلب يتبع ذلك استخلاص بمحل . ويمكن استعادة p — الكسيلن ذو نقاوة تبلغ 99.5 ٪ تقريباً بتقطير الخلاصة . وثمة عملية أخرى لفصل p — الكسيلن ستناقش فيما بعد .

ويستخدم o — الكسيلن و p — الكسيلن في صنع بلاماء الفتاليك وحمض الترفتاليك على الترتيب (انظر المقطعين 5 ـ 19 و 5 ـ 7) . أما m — الكسيلن فطلبه التجاري قليل . ويمكن زيادة مراديد o — الكسيلن و p — الكسيلن زيادة عظيمة بإخضاع مزيج المركبات C_8 ، المتبقي بعد فصلهما ، إلى خطوة تمكيب تعطي مزيجاً متوازناً أو قريباً من التوازن من ضروب الكسيلن يعاد تدويره إلى مراحل الفصل (انظر الشكل 7 ـ 3) .

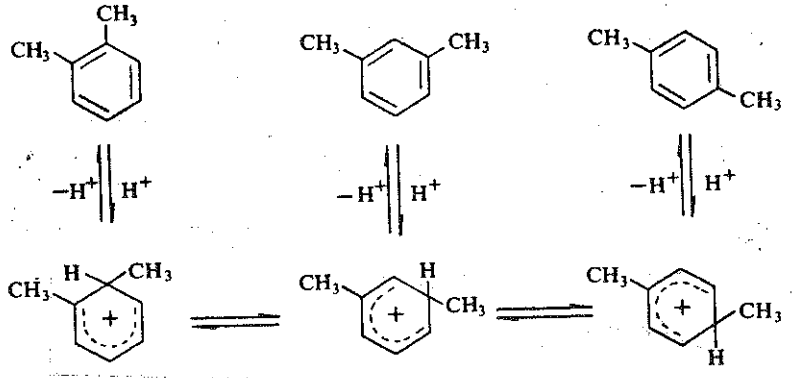


الشكل 7 – 3 منشأة o – الكسيلن و p – الكسيلن مع التمكيب

ويمكن استخدام ترتيبات مختلفة من مراحل الفصل والتمكيب ، فإذا رغبنا ، مثلاً ، في رفع انتاج p – الكسيلن إلى حد أعظمي حذفت مرحلة فصل o – الكسيلن ولقم دفق المركبات C_8 بأجمعه إلى وحدة فصل p – الكسيلن .

ويمكن انجاز التمكيب في الطور السائل ، بحضور BF_3/HF أو $AlCl_3/HCl$ مثلاً . أو في الطور البخاري ، وهي الأكثر شيوعاً ، فوق وسيط من النمط المستعمل في التكسير كالسيليس – ألومين ، في درجة حرارة قريبة من الدرجة 500° م . وفي كلتا الحالتين يشتمل التفاعل على برتنة للفحم الهيدروجني يليها سلسلة من الإنزياحات – 2،1 لزمر المتيل (انظر أعلى الصفحة التالية) . واضافة الى التمكيب قد تحدث حدوثاً كبيراً عملية لاتناسب تؤدي إلى تشكل التولوين ومتعددات متيل البنزن .

ويرى من آلية التفاعل أن هذه العملية لا تحول إتيل البنزن إلى ضروب الكسيلن . فللحؤول دون تشكل إتيل البنزن في الجملة يطرح دوماً جزء من دفق العملية ليستعمل بمثابة غازولين أو محل .



وثمة عمليات يمكن استخدامها لتحويل إتيل البنزن إلى ضروب الكسيلن ، وهي تتضمن تفاعل المزيج C_8 ، في الطور البخاري ، بحضور الهيدروجن ، فوق وسيط ثنائي الوظيفة يشبه الوسطاء المستخدمة في الاصلاح الوساطي (انظر المقطعين 3 ـ 5 و3 ـ 6) . ويزعم أن التفاعلات الحارية تشبه التفاعلات التي تجري في الاصلاح الوساطي . فإتيل البنزن يهدرج جزئياً فيتحول إلى حلقي الألكن ، الذي يتماكب ثم ينزع الهيدروجن منه فيعطي فحماً هيدروجنياً عطرياً مماكباً .

وقد أجرت شركة ميتسوبيشي في اليابان تعديلاً شائقاً على المخطط الآنف الذكر . ويعتمد هذا التعديل على حقيقة أن m ـ الكسيلن هو الأسهل والآيسر برتنة من بين الفحوم الهيدروجنية العطرية C_8 . فوفق هذه العملية يتلامس الدفق C_8 الناتج من الصلاحة الوساطية أو من التفكك الحراري للغازولين مع مزيج من فلور الهيدروجن وثلاثي فلورالبور في شروط لايتفاعل فيها سوى ـ m الكسيلن . يتبرتن m ـ الكسيلن ويتحول إلى شاردة الأرنونيوم التي تنحل :

$$m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 + HF + BF_3 \longrightarrow [C_6H_5(CH_3)_2]^+BF_4^-$$

ويفصل معقد m — الكسيلن وفلور الهيدروجن وثلاثي فلور البور ويعزل o — الكسيلن و p — الكسيلن بالتقطير عن المزيج المتبقي ، وينقى p — الكسيلن ، بعدئذ ، بالتبلور. وينجز تمكيب m — الكسيلن برفع درجة حرارة المعقد ، ويعاد تدوير المزيج المتماكب إلى مرحلة الاستخلاص .

الطاقة الانتاجية للملكة المتحدة من o — الكسيلن في 1978 : 154000 طن في العام .

والطاقة الانتاجية للملكة المتحدة من p — الكسيلن في 1978 : 380000 طن في العام .

وانتاج الولايات المتحدة من o — الكسيلن في 1977 : 428000 طن في العام .

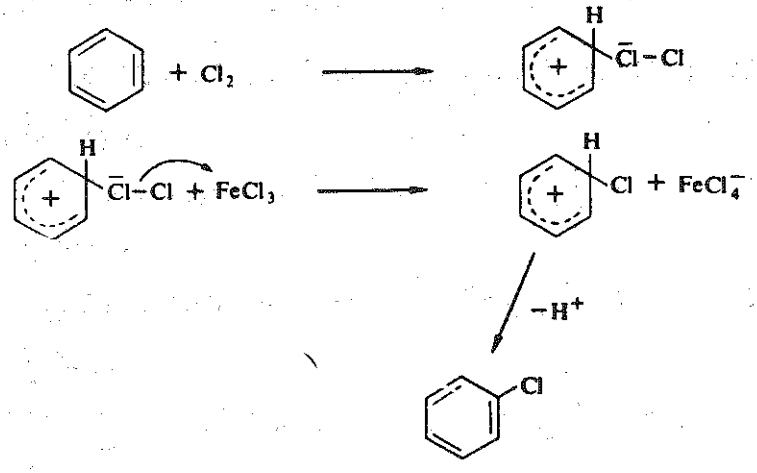
كذلك بلغ انتاج الولايات المتحدة من p — الكسيلن في 1977 : 1369000 طن في العام .

7 ـ 18 كلورة البنزن Chlorination of Benzene

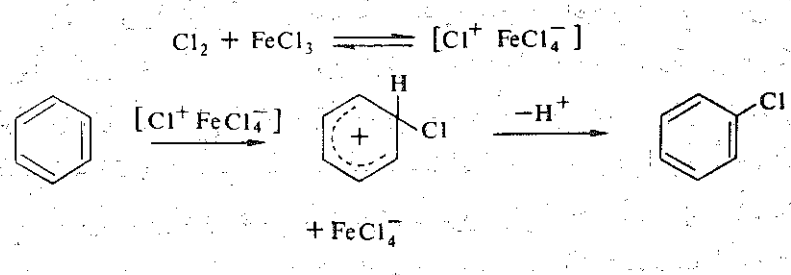
إن كلورة البنزن هي الملجنة العطرية النووية الوحيدة التي اجريت جرياناً كبيراً ، وقد كان لكلور البنزن فيما سبق أهمية كبيرة من حيث كونه وسطية في صنع الفنول بما يسمى بعملية أحادي كلور البنزن (انظر المقطع 7 ـ 22) ، لكن هذه العملية بطلت الآن وحلت محلها طرائق أكثر حداثة لصنع الفنول . ويقدم التحلل النشادري لكلور البنزن أحد السبل إلى الأنيلين (انظر المقطع 7 ـ 23) . وكذلك يوجد عدد من الاستعمالات الأخرى لكلور البنزن وضروب ثنائي كلور البنزن ، وإلى مدى أقل ضروب كلور البنزن الأعلى .

تحدث كلورة البنزن في الطور السائل في الدرجة 60° م تقريباً بحضور

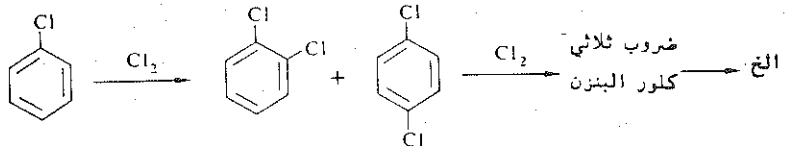
وسيط ، هو عادة ، كلور الحديد . ويعتقد أن الكلور الجزيئي هو الذي يقوم بالهجوم على البنزن أما الوسيط فإنه يقوم بإزاحه شاردة الكلوريد من المعقد الوسطي :



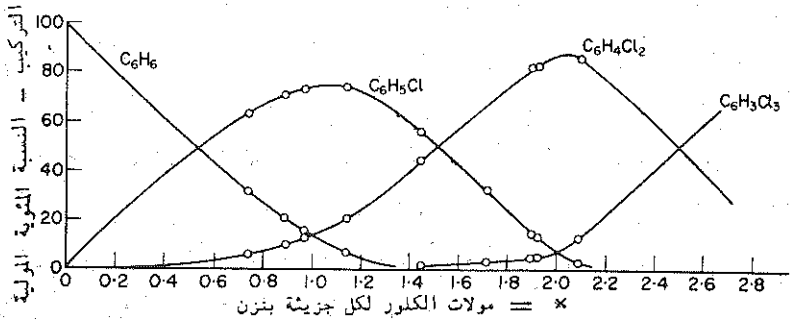
وخلافاً للآلية السابقة يمكن الافتراض أن الوسيط والكلور يشكلان معقداً مستقطباً يعد مصدراً لـ Cl^+ :



وعلى الرغم من أن ادخال ذرة كلور يحمل الحلقة بعض الشيء تجاه هجوم لاحق ، فإن ذلك التحميل لا يكفي لمنع حدوث الاستبدال المتعدد ، فيتشكل ثنائي كلور البنزن وثلاثي كلور البنزن وضروب كلور البنزن الأعلى ، ويعتمد تشكل المركبات السابقة على مدى حدوث التفاعل :



ويبين الشكل 7 ـ 4 تغير تركيب المنتج بتغير مدى التفاعل في الكلورة الدفعية للبنزن . ويرى أنه للحصول على أحادي كلور البنزن فقط ينبغي أن يكون تحول البنزن 20 ٪ فقط ، وتعتمد العملية على الشروط في كل حالة . فإذا كان المطلوب احادي كلور البنزن فقط وجب أن تتوازن تكاليف إعادة التدوير التي يستلزمها العمل ذي التحويل المنخفض مع تكاليف المواد الخام الإضافية التي يتطلبها العمل ذي التحويل العالي والذي يعطي بعض ضروب ثنائي كلور البنزن . ويستخدم نموذجياً في هذة الشروط ، 0.6 مولاً من الكلور لكل مول من البنزن .



الشكل 7 ـ 4 كلورة البنزن [المصدر – التقدم الهندسي الكيماوي :
(R. B. Macmullin, chemical Engineering progress, 44 (3) 183 (1948)] .

وبعيداً عن صنع الفنول ، الذي تناقصت أهميته كثيراً ، يجد كلور البنزن بعض التطبيقات التي يتراوح حجمها ما بين الصغير والمتوسط ، نذكر منها على سبيل المثال ، استخدامه محلاً واستخدامه في صنع ضروب نيتروكلورالبنزن وفي صنع الـ ددت .

يستخدم p –ثنائي كلور البنزن استخداماً رئيساً مادة مقاومة للعثة ومزيلة للروائح . ويستخدم o – ثنائي كلور البنزن في عدد من التطبيقات الاصطناعية ومحلاً ، كما في صنع ثنائي ايزوسيانات التوليلن مثلاً .

يتراوح السلم النموذجي للعملية ما بين 10000 و 150000 طن في العام .

7 – 19 التزاوج الديآزونيومي Diazonium Coupling

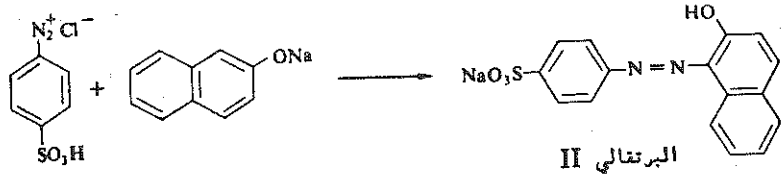
إن عملية إرتباط املاح الديازونيوم العطرية بالمركبات العطرية تدعى « بالتزاوج » وتعد من تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية وتتمتع بأهمية كبيرة في صناعة الأصبغة .

وتعد شوارد الديازونيوم العطرية الكتروفيلات ضعيفة وهي لا تهاجم سوى الحلقات العطرية العالية الفعالية ؛ والتفاعلات الهامة في صنع الأصبغة هي تفاعلات شوارد الديازونيوم مع ضروب الفنول والأمينات . ويتم التزاوج مع ضروب الفنول ، عادة ، بتفاعل ملح الديازونيوم مع محلول من ملح الصوديوم للفنول ، فشاردة الفنوكسيد المشحونة سلبياً تغدو اكثر تأثراً بالهجوم الالكتروفيلي من الفنول نفسه . ولا يكون تنشيط المداد (السوبسترات) ممكناً بهذه الطريقة ، في حالة الأمينات ، فالتزاوج مع الأمينات أبطأ كثيراً مما في حالة ضروب الفنول .

وتزداد الكتروفيلية مركبات الديازونيوم عند وجود زمر ساحبه للالكترونات في الحلقة العطرية ، فكلور p – نيترو بنزن الديازونيوم ، على سبيل المثال ، اكثر فعالية بكثير من كلور بنزن الديازونيوم .

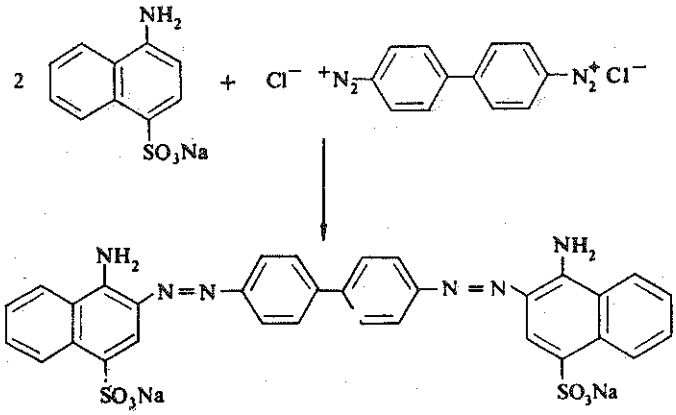
إن أعظم تطبيق لمركبات الديازونيوم هو في صنع **أصبغة أزو** Azodyes ، و ابسطها البرتقالي II ، الـذي يحضر بتزاوج حمض

السلفانيليك المديأز مع 2 – نفتول :



البرتقالي II

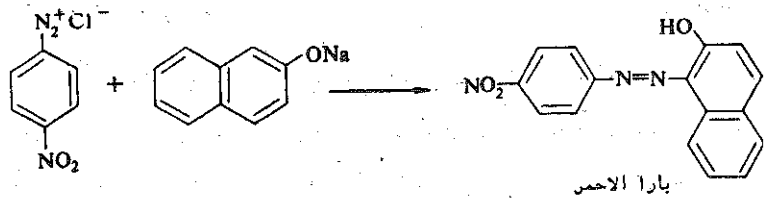
ويمكن مزاوجة عدد كبير من ضروب الفنول والأمينات مع تشكيله من مركبات الديآزونيوم ، ولذلك يكون مجال أصبغة آزو المحضرة واسعاً جداً ؛ ولقد قدر عدد أصبغة آزو التجارية بـ 1600 تقريباً ، ويمكن تصنيفها في عدد من الطوائف . ويستند هذا التصنيف إلى طريقة تطبيقها وإلى الألياف التي تصبغ بها . فالبرتقالي II يعد واحداً من طائفة « الأصبغة الحمضية » المستخدمة في صبغ الصوف ، ويعد أحمر كونغو أول ما حضر من طائفة « الأصبغة المباشرة » التي تستخدم في صبغ القطن :



احمر الكونغو

وثمة طائفة أخرى من الأصبغة تستعمل ، عموماً ، في صبغ الألياف السللولوزية ، ويستخدم فيها تزاوج الديازونيوم وهي أصبغة آزويك . وفي هذه الحالة ينجز التزاوج على الليف فيعطي جزيئاً ملوناً غير حلول ، ولذلك يكون اللون شديد الثبات جداً ومقاوم للغسل . فإذا ما نقع القماش ، على

سبيل المثال ، اولاً في محلول 2 — النفتول في هيدروكسيد الصوديوم المائي ثم في محلول كلور p — نيترو بنزن الديازونيوم تشكل الصباغ بارا الأحمر على الألياف :

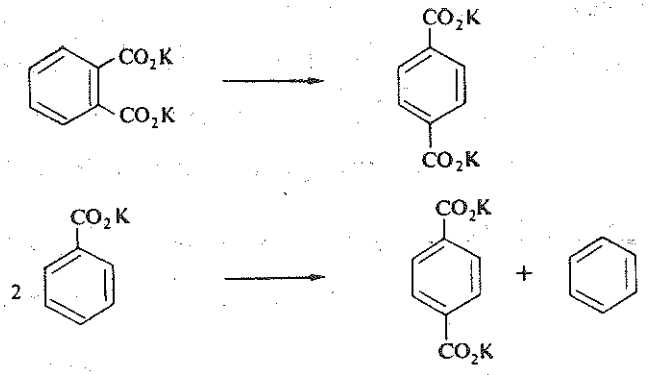


وتجدر الاشارة إلى أن إبدال زمرة السلفونات بزمرة نيترو في البرتقالي II ، واعطاء بارا الأحمر يقود إلى تغيرين تكنولوجيين هما فقدان خاصة الانحلال في الماء وتغير اللون .

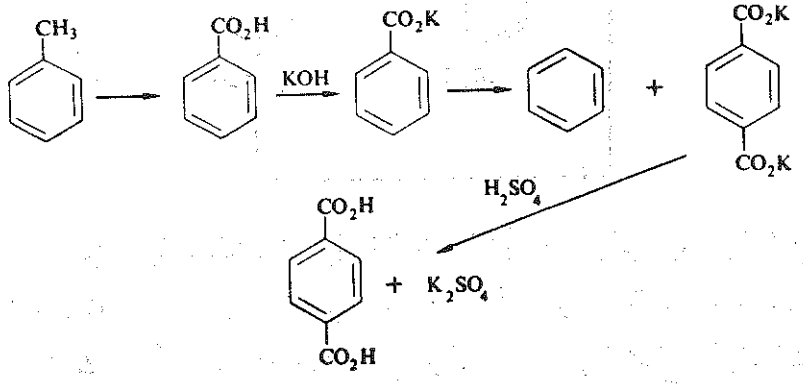
7 — 20 تمكيب ولاتناسب حموض بنزن كربوكسيليك

Isomerisation and Disproportionation of Benzenecarboxylic Acids

في وقت مبكر من الخمسينات لاحظ عمال إحدى الشركات الألمانية أنه يمكن الحصول على مراديد جيدة من ترفتالات البوتاسيوم ، بتسخين املاح البوتاسيوم لمختلف حموض بنزن كربوكسيليك ، مثل ، حمض الفتاليك وحمض ايزوالفتاليك وحمض البنزوئيك ، في درجة حرارة قريبة من 400° م وبحضور املاح التوتياء والكادميوم وتحت ضغط ثنائي أكسيد الكربون :

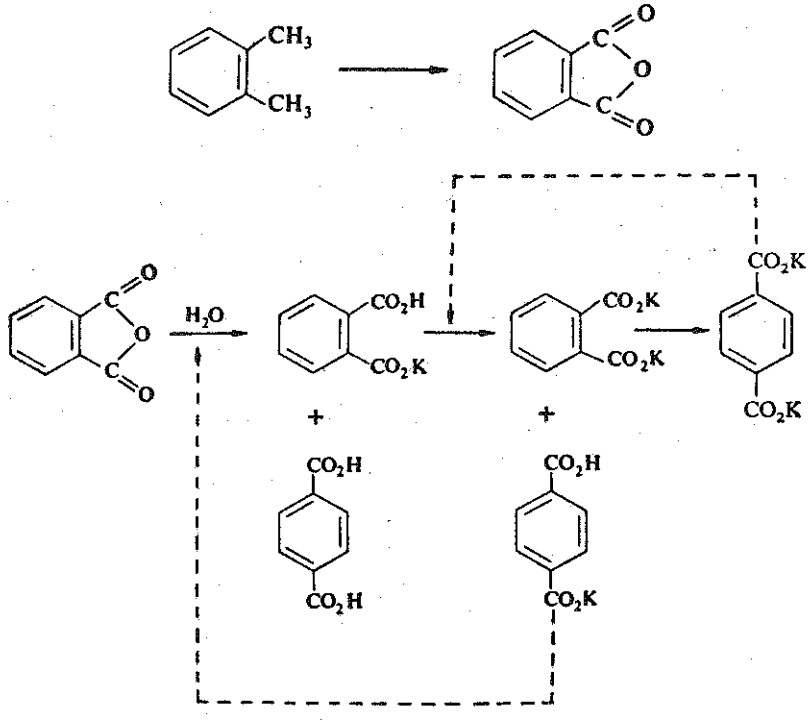


تقدم هذه التفاعلات أساس سبل الحصول على حمض الترفتاليك من فحوم هيدروجنية أخفض ثمناً ، بدلاً من الحصول عليه من p – الكسيلن المرتفع الثمن نسبياً . فحمض البنزوئيك يمكن أن يحضر بالأكسدة الجذرية – الحرة للتولوين في الطور السائل ، وكذلك يمكن أن يحضر بلاماء الفتاليك بأكسدة o – الكسيلن في الطور الغازي ، فوق وسيط من خماسي أكسيد الفاناديوم (انظر المقطعين 5 ـ 6 و 5 ـ 19) . وتستخدم العمليات التي تعتمد على هذه السبل في اليابان . واستناداً إلى ما سبق يصنع الترفتاليك من التولوين على النحو التالي :



وتكون المراديد في مرحلة اللاتناسب اكبر من 90 ٪ . ويلاحظ من المخطط السابق أن العملية تحتاج ، بالإضافة ، إلى التولوين ، إلى هيدروكسيد البوتاسيوم وحمض الكبريت كمواد أولية .وتعطي العملية منتجاً ثانوياً هو كبريتات البوتاسيوم الذي يباع ليستخدم سماداً .

وفي العملية التي تعتمد على o — الكسيلن لا يلاحظ استهلاك شامل للبوتاسيوم باستثناء ضياع مقادير صغيرة منه :

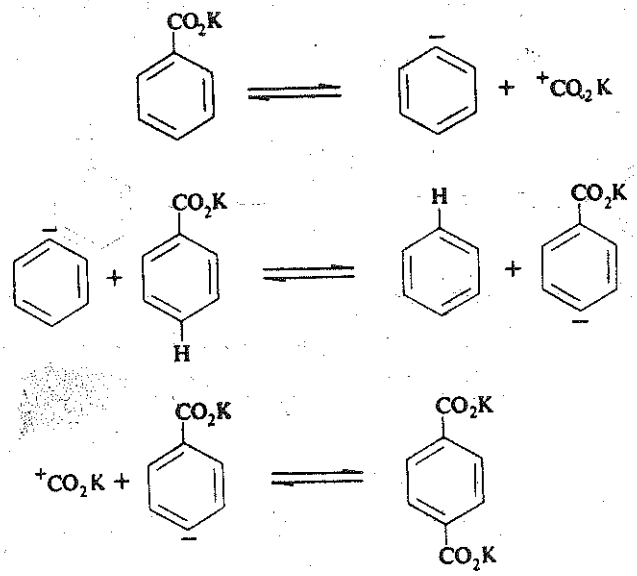


يحول بلاماءالفتاليك إلى فتالات الهيدروجن والبوتاسيوم بالتفاعل وترفتالات الهيدروجن والبوتاسيوم ويتحرر في الوقت نفسه ، حمض الترفتاليك ، أما فتالات الهيدروجن واليوتاسيوم فإنها تعالج بترفتالات

ثنائية البوتاسيوم التي تحولها إلى فتالات ثنائية البوتاسيوم وتعطي ، في الوقت نفسه ، ترفتالات الهيدروجن والبوتاسيوم ، التي تستخدم في المرحلة السابقة ويبخر محلول الفتالات ثنائية البوتاسيوم حتى الجفاف ويمرر ملح البوتاسيوم الجاف إلى مرحلة التمكيب . ويكون المردود في مرحلة التمكيب اكبر من 90 ٪ .

وفي كلتا الحالتين يجرى تفاعل التمكيب أو اللاتناسب على ملح البوتاسيوم الجاف ، في الطور الصلب . وثمة صعوبات في هندسة هذه المرحلة من العمليات .

وعلى الرغم من أن هاتين العمليتين تبدءآن من الفحوم الهيدروجنية الأرخص من p — الكسيلن ، فإنهما تتضمنان عدداً كبيراً من المراحل ، وكذلك تتضمن العملية المعتمدة على التولوين استهلاك مقادير جوهرية من المواد الأولية المساعدة . ولا تقارن هذه الطرائق القديمة بالعمليات الحديثة المعتمدة على أكسدة p — الكسيلن ، ولا سيما وأن كميات ضخمة من حمض الترفتاليك تحضر من p — الكسيلن .



ولم يلق تفاعل التمكيب / اللا تناسب اهتماماً كبيراً من العاملين في الابحاث الجارية خارج الصناعة ، ولذلك بقيت آلية هذا التفاعل غير محددة . والآلية الموجودة في أسفل الصفحة السابقة هي إحدى الآليات المقترحة .

ولا يتضح من هذه الآلية اسلوب تأثير الوسيط .

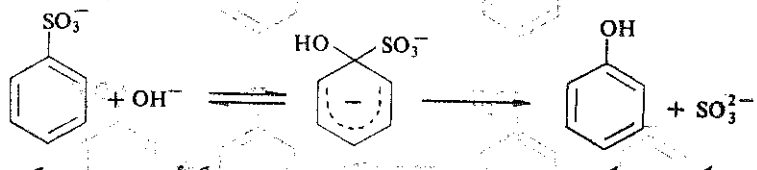
الاستبدال العطري النوكليوفيلي

NUCLEOPHILIC AROMATIC SUBSTITUTION

7 – 21 الصهر القلوي لضروب أريل سولفونات الصوديوم

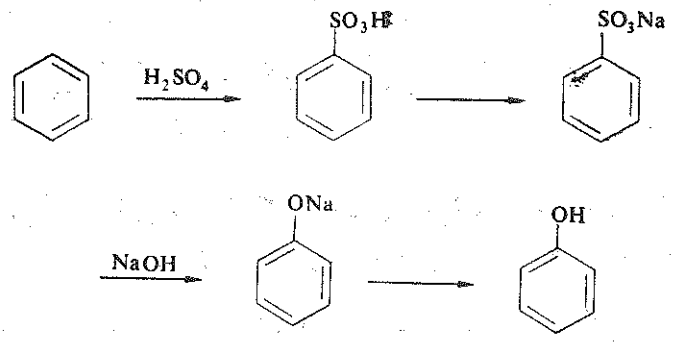
Alkaline Fusion of Sodium Arylsulphonates

يمكن استبدال زمرة هيدروكسيل بزمرة السولفونات في ضروب أريل سولفونات الصوديوم وذلك بالتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم ، في درجة حرارة تتراوح ما بين 300 و 320° م ، ويعتقد بأن التفاعل ، الذي ينجز انجازاً ملائماً على شكل مصهور من هيدروكسيد الصوديوم وأريل سولفونات الصوديوم ، يشتمل على إزاحة شاردة سلفيت بآلية ذات خطوتين مماثلة لآلية الاستبدال الإلكتروفيلي :



ويكون تشكل الشاردة الوسطية المشحونة سلبياً أصعب كثيراً من تشكل الشوارد الوسطية المشحونة ايجابياً ، في الاستبدال الإلكتروفيلي ، لذلك يتطلب الاستبدال النوكليوفيلي شروطاً أكثر عنفاً .

وقد شكل هذا التفاعل أساس أول عملية استخدمت لصنع الفنول الإصطناعي واستخدم لهذا الغرض مدة تقارب الثمانين عاماً :



ويتراوح مردود العملية ما بين 85 و 90 ٪ بالإعتماد على البنزن .

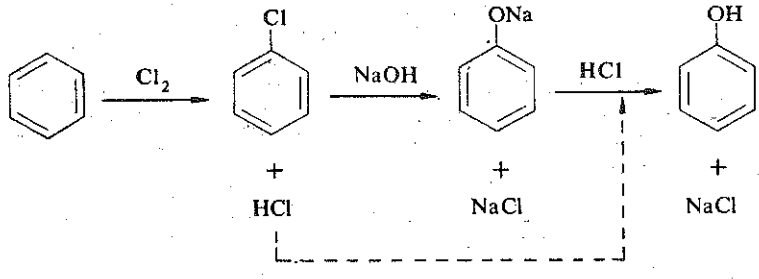
والسيئة العظيمة لهذه العملية هي استهلاكها مقادير ضخمة من حمض الكبريت وهيدروكسيد الصوديوم . وتتطلب مرحلة السلفنة زيادة من حمض الكبريت لإسباب نوقشت سابقاً في هذا الفصل . كذلك تحتاج العملية إلى زيادة من هيدروكسيد الصوديوم ، في مرحلة الصهر القلوي ؛ فعلى الرغم من الطرائق المبتكرة التي استخدمت لإنقاص استهلاك هذه المواد بقيت المقادير اللازمة لتحضير طن واحد من الفنول ، $1^3/_4$ طن تقريباً من كل من حمض الكبريت وهيدروكسيد الصوديوم . زد على ذلك أن العملية مؤلفة من أربع مراحل ولذلك فهي تحتاج إلى تكاليف تشغيل مرتفعة جداً ورأس مال عال . ولا تكون المقارنة ملائمة بين هذه العملية وعمليات تحضير الفنول الحديثة ، ولا سيما الكومن . وقد أغلقت ، في الوقت الحاضر ، معظم المنشآت التي كانت تجرى فيها هذه العملية .

ولا تزال عملية الصهر القلوي لضروب السولفونات تشكل طريقاً اصطناعية هامة إلى عدد من ضروب الفنول الأخرى ، التي تحضر بمقادير أقل من الفنول نفسه . ونذكر منها ، على سبيل المثال ، 2 — النفتول والرزورسينول و p — الكرزول .

7 ـ 22 حلمهة ضروب كلوريد الأريل Hydrolysis of Arylchlorides

تعطي حلمهة ضروب كلوريد الأريل طريقة أخرى لإدخال زمرة هيدروكسيل في الحلقة العطرية .

ويمكن تحقيق حلمهة كلور البنزن بمعالجته بهيدروكسيد الصوديوم المائي ، 10 ـ 15 ٪ ، وفي درجة حرارة قريبة من 370° م وضغط قريب من 300 جو وذلك لإبقاء المتفاعلات في الطور السائل . ويشكل هذا التفاعل أساس عملية الفنول التي طورت في بواكير العشرينات .

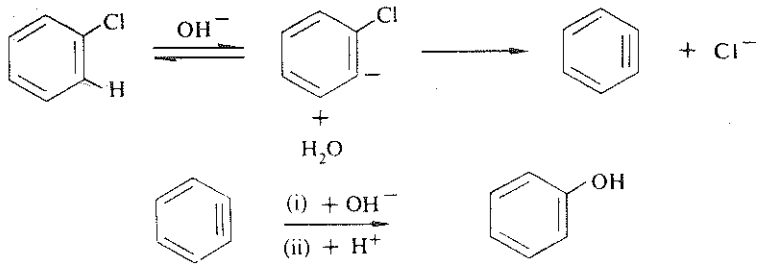


ويتراوح مردود الفنول ، اعتماداً على البنزن ، ما بين 90 و 95 ٪

ويعتمد المردود ، المبني على البنزن ، على كيفية اختيار تشغيل مرحلة الكلورة (انظر المقطع 7 ـ 18) .

ويعتقد أن المسار الرئيس للحلمهة هو عن طريق نزع كلور الهيدروجن من كلور البنزن لإعطاء البنزن ، المركب الوسطي الفعال ، يلي ذلك انضمام الماء الى المركب الأخير :

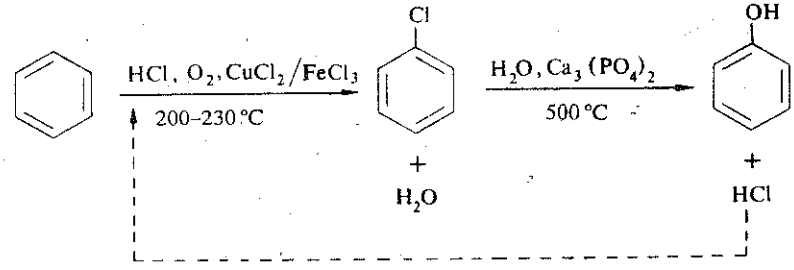
والدليل الرئيس على ذلك هو أن حلمهة كلور البنزن الموسوم بالكربون ـ 14 في الموقع ـ 1 يعطي نسبة جوهرية من الفنول الذي تكون فيه زمرة



الهيدروكسيل في الموقع أورتو — بالنسبة إلى الموقع الذي كانت تشغله ذرة الكلور .

وتمتاز هذه العملية ، وهي السبيل الإصطناعي الثاني إلى الفنول ، على عملية السلفنة في أنها أقل مرحلة واحدة منها . وعلى اية حال فثمة سيئة عظيمة ، في هذه الطريقة أيضاً ، وهي استخدامها مقادير كبيرة من المواد الخام المساعدة — الكلور وهيدروكسيد الصوديوم في هذه الحالة . ويمكن اذا رغبنا في دلك ، تحويل كلور الصوديوم المتشكل الى الكلور وهيدروكسيد الصوديوم ثانية بالتحليل الكهربائي ، ولكن تصبح العملية عندئذ مؤلفة من أربع مراحل وتستهلك كميات كبيرة من الكهرباء . والعامل الآخر الهام اقتصادياً هو أن الشروط القاسية في مرحلة الحلمهة تخلق بعض الصعوبات الهندسية . ومنذ تطور عملية الكومن ، بدءت أهمية هذا السبيل تتضاءل ، وهو الآن لا يستخدم إلا لصنع نسبة صغيرة من الفنول .

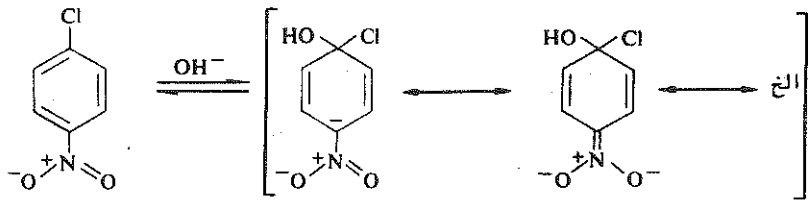
ويمكن ايضاً انجاز حلمهة كلور البنزن وساطياً ، في الطور البخاري ، ويستخدم كلور الهيدروجن المنتج من هذا التفاعل مجدداً في عملية خلق الفنول (راسيغ) ، ويكون هذا التفاعل مصاحباً لمرحلة كلورة تأكسدية لإنتاج كلور البنزن :



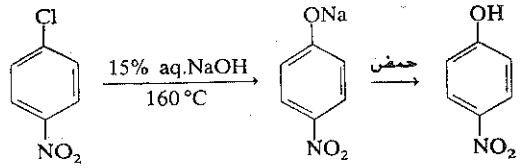
ويزعم أن المراديد تصل الى 89 ٪ بالاعتماد على البنزن .

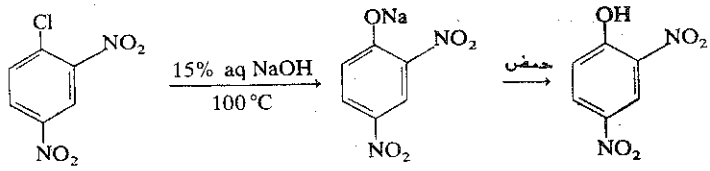
ولقد تطورت هذه العملية في المانيا ، في بواكير الثلاثينات ، وهي لا تتطلب مواد اولية إلا البنزن ومقدار صغير من كلوريد الهيدروجن (لتعويض ما يضيع منه) ، وهي تبدي من هذه الناحية تفوقاً عظيماً على عملية السلفنة وعلى عملية أحادي كلور البنزن المشروحتين فيما سبق . وهي ، اضافة إلى ذلك تتألف من مرحلتين فقط . وعلى أية حال لم تنتشر هذه الطريقة أبداً انتشاراً واسعاً ، واسباب ذلك غير واضحة ، وقد يكون أحد هذه العوامل هو ما شاع ، في الأيام الأولى لاستخدامها ، من أنها تعاني من مشاكل النخر ، على الرغم من الزعم أن هذه المشاكل ليست اساسية في العملية . كما تتأثر اقتصاديات العملية بعض التأثر بوجوب اجراء المرحلتين بتحول منخفض (10 ٪ تقريباً) للحصول على مراديد مقبولة .

ويكون تحلمه ضروب كلور نيتروالبنزن ، التي تكون فيها زمر النيترو في المواقع أورتو — وبارا بالنسبة إلى ذرة الكلور ، أسهل كثيراً من تحلمه كلور البنزن نفسه . ويعتقد أن آلية التفاعل ، في هذه الحالة ، تكون ثنائية الجزيء ومن النمط المناقش في فقرة الصهر القلوي لضروب أريل السلفونات . وتسهل زمر النيترو التفاعل بتثبيت الشوارد الوسطية والحالات الانتقالية التي يستلزمها تشكلها :



وتستخدم حلمهة ضروب كلورنيتروالبنزن استخداماً محدوداً في صنع ضروب نيتروالفنول :



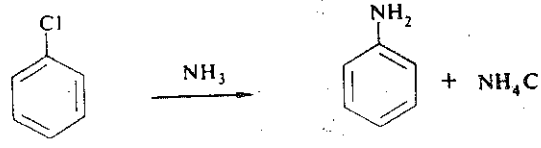


7 ـ 23 التحليل النشادري لضروب كلور الأريل

Ammonolysis of Aryl chlorides

يجد التحلل النشادري لضروب كلور الأريل بعض التطبيقات في صنع الأمينات العطرية . فعلى سبيل المثال ، يقدم تفاعل كلور البنزن والنشادر المائي احد السبل المؤدية إلى الانيلين ، وينجز هذا التفاعل بمعالجة كلور البنزن بالنشادر المائي ، الذي تتراوح نسبته المولية مابين أربع وخمس مرات ، وفي درجة حرارة تتراوح ما بين 210 و 220° م وتحت ضغط يقرب من 60 ضغطاً جوياً (لإبقاء المتفاعلات في الطور السائل) . واستخدام كمية زائدة من النشادر أمر ضروري لإعاقة حلمهة كلور البنزن المنافسة

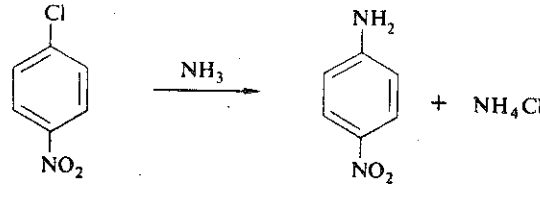
للتحليل النشادري . ولكن رغم استخدام هذه الزيادة من النشادر فإن نسبة 5 ٪ من كلور البنزن تتحول الى فنول . ويبلغ مردود الانيلين 90 ٪ تقريباً بالاعتماد على البنزن :



ويعتقد أن التفاعل يتبع مساراً مماثلاً للمسار المتبع في حلمهة كلور البنزن ، أي أنه يتضمن تشكل البنزين مركباً وسطياً .

وهذه العملية مكرسة لصنع نسبة صغيرة فقط من الأنيلين . أما معظم الأنيلين فإنه يحضر بإرجاع نيتروالبنزن (انظر المقطع 9 ـ 5) . ويبدو أنه لا توجد الامنشأة واحدة تستخدم هذه العملية ، في الولايات المتحدة .

إن الزمر الشديدة السحب الإلكتروني والكائنة في الموقعين أورتو ـ وبارا ـ بالنسبة إلى ذرة الكلور تجعل التحلل النشادري ، كالحلمهة ، اكثر سهولة . ولذلك فإن P ـ نيترو الأنيلين المركب الوسطي في صناعة الأصبغة والكيماويات الرفيعة ، يحضر بتفاعل P ـ كلورنيتروالبنزن والنشادر المائي في درجة قريبة من 180° م وتحت ضغط يبلغ 40 جواً :



الفصل الثامن

الحلمهة والإماهة والاسترة

Hydrolysis , Hydration and Esterification

8 ـ 1 الحلمهة Hydrolysis

تستخدم الحلمهة استخداماً واسعاً في الاصطناع المخبري ، ونذكر على سبيل المثال أن حلمهة النتريلات وألكيل الهاليدات تقـدم المسالك التقليدية إلى الحموض الكربوكسيلية والأغوال . وعلى أية حال فإن استخدام الحلمهة في الصناعة الكيماوية ، ولا سيما على سلم كبير ، استخدام محدود لأن المسالك التي تشتمل عليها الحلمهة مضيعة للمواد الأولية . وقد مر بنا سابقاً واحد من هذه المسالك ، منسق حالياً ، هو السبيل من أحادي كلور البنزن إلى الفنول .

وتتحدد تطبيقات الحلمهة في الصناعة الكيماوية تحديداً كبيراً في الفصائل التالية :

(1) العمليات صغيرة السلم إلى معتدلته ـ كما في صناعة الأصبغة والمواد الصيدلانية .

(2) العمليات التي تستخدم المواد الخام ذات المنشأ الطبيعي مثل

السكاكر (هيدرات الكربون) والدسم والزيوت .

(3) الحالات الأخرى التي ليس إليها مسلك متوفر مفضل واضح كالإماهة غير المباشرة للألكنات .

ولقد رأينا سابقاً أو سنرى فيما بعد عدداً من الأمثلة على هذا النمط من العمليات ، ونذكر مثالاً آخراً من النمط (2) يتمتع بأهمية جوهرية هو صنع **الغلوكوز** .

إن صنع الغلوكوز اصطناعاً هو بأكمله غير ملائم اقتصادياً حالياً لذلك يصنع بحلمهة النشاء :

$$\underset{\text{النشاء}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \longrightarrow \underset{\text{الغلوكوز}}{nC_6H_{12}O_6}$$

ولقد انجزت هذه الحلمهة ، سابقاً ، بتسخين النشاء مع حمض ممدد الا أنها لا تجرى الآن تقريباً إلا بتأثير الإنزيمات . وتجرى العملية جرياناً نموذجياً على النحو التالي : يحضر محلول الإنزيم بتخمر النشاء بالأسبرجيللوس نيجر (**Aspergillus Niger**) — ويدعى هذا المحلول المحضر بالبادىء . يؤخذ معلق النشاء في الماء ويعالج بالباديء في درجة حرارة تتراوح ما بين 55 و 60°م على أن تتراوح pH المحلول ما بين 4.0 و 4.5 ، خلال مدة تتراوح ما بين 48 و 72 ساعة . يرشح المحلول ، بعدئذ ، ويعالج بالكربون الفعال او بالراتنجات المبادلة للشوارد ، لإزاحة الشوائب . ثم يركز المحلول بالتبخير ويترك حيث يتبلور الغلوكوز .

8 ـ 2 الإماهة — فكرة عامة Hydration – General

تختلف الإماهة عن الحلمهة في أنها تتضمن انضمام عناصر الماء إلى المركب من دون أن ينشطر المركب إلى شظايا . ونتيجة لذلك ليس ثمة ضياع لجزء

من المواد الاولية . ويتمتع هذا التفاعل بأهمية تجارية جوهرية فإماهة الألكنات على سبيل المثال ، تقدم طريقاً من أعظم الطرائق إلى الأغوال ، على الرغم من قصورها الواضح في بعض الحالات ؛ فالإنضمام وفق قاعدة ماركوفنيكوف لايعطي أغوالاً أولية الاعند إماهة الإتيلن . وقد اكتسبت إماهة الأستيلن ، سابقاً ، أهمية ملموسة في بعض الأقطار ، كذلك تقدم إماهة أكسيد الإتيلن السبيل التجاري الأكثر أهمية إلى الإتيلن غليكول .

8 ـ 3 إماهة الإتيلن Hydration of Ethylene

تعد إماهة الإتيلن المصدر التجاري الأكثر أهمية للإتانول . وقد بدأ صنع الإتانول أول مرة ، بهذا السبيل ، في العام 1930 ، في الولايات المتحدة الأمريكية . وكانت العملية المستخدمة هي عملية **الإماهة غير المباشرة أو عملية حمض الكبريت** . ففي هذه العملية يمتص حمض الكبريت المركز الإتيلن مشكلاً مزيجاً من كبريتات الإتيل الهيدروجنية وكبريتات ثنائي الإتيل وما إن يمدد المزيج بالماء حتى تتحلمه ضروب الكبريتات إلى الإتانول .

$$CH_2=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2SO_4H$$

$$CH_3CH_2SO_4H + CH_2=CH_2 \longrightarrow (CH_3CH_2)_2SO_4$$

$$CH_3CH_2SO_4H + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$

$$(CH_3CH_2)_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$

ويجري الإمتصاص في حمض يقع تركيزه ما بين 94 و 98 ٪ وفي درجة حرارة تتراوح ما بين 60 و 90° م وفي ضغط يتراوح ما بين 17 و 35 ضغطاً جوياً . ويؤدي إرتفاع درجات الحرارة أو ازدياد تركيز الحمض إلى ارتفاع معدل الامتصاص، لكنه يسبب في الوقت نفسه مزيداً من التفاعلات الثانوية .

يمدد ما ينتج من مرحلة الإمتصاص بالماء على نحو يجعل القوة الحمضية النهائية بعد الحلمهة 50٪ تقريباً ، ودرجة الحرارة في اثناء الحلمهة ما بين 60 و 100° م .

ويتشكل بعض الإتر ثنائي الإتيلي :

$$(C_2H_5)_2SO_4 + C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2O + C_2H_5SO_4H$$

$$C_2H_5SO_4H + C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$$

ويبلغ مردود الإتانول 90 ٪ تقريباً .

والسيئة الكبيرة لهذه العملية هي تشكل حجوم ضخمة من حمض الكبريت الممدد ، تضيف الحاجة إلى اعادة تركيزها مقدراً جوهرياً من المال إلى رأس مال العملية وإلى تكاليف التشغيل (ولا سيما تكاليف الطاقة) كما تزيد الطبيعة الشديدة النخر لدفوق العملية في التكاليف . ولا تزال العملية واسعة الانتشار ، إلا أنها تتراجع تراجعاً مطرداً أمام عملية صنع الإتانول بالإماهة المباشرة .

ولقد استخدمت الإماهة الوساطية المباشرة للإتيلن ، في الطور البخاري ، تجارياً أول مرة في العام 1947 . ومنذ اللحظة الأولى بدت لهذه العملية مزايا حاسمة على عملية حمض الكبريت من حيث أنها ذات مرحلة واحدة فقط ، ولا تتطلب طاقة كبيرة لإعادة تركيز الحمض .

وعلى اية حال فإن مسألة الخيار الاقتصادي بين هاتين العمليتين لم تحسم كما قد يتوقع وذلك لأسباب عديدة سنتناولها فيما بعد .

وتنجز عملية الإماهة فوق الوسيط الصلب المسمى وسيط حمض الفوسفور (انظرا المقطع 7 ـ 12) وتشتمل على برتنة الإتيلن المتبوعة بتفاعل

الماء وشرجبة الإتيل الناتجة :

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2^+ \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{-H^+} CH_3CH_2OH$$

وقد تحدث تفاعلات ثانوية تقود إلى تشكل ثنائي إتيل الإتر ومتماثرات الإتيلن الدنيا :

$$CH_3CH_2^+ + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH_2\overset{H}{\underset{+}{O}}CH_2CH_3 \xrightarrow{-H^+} CH_3CH_2OCH_2CH_3$$

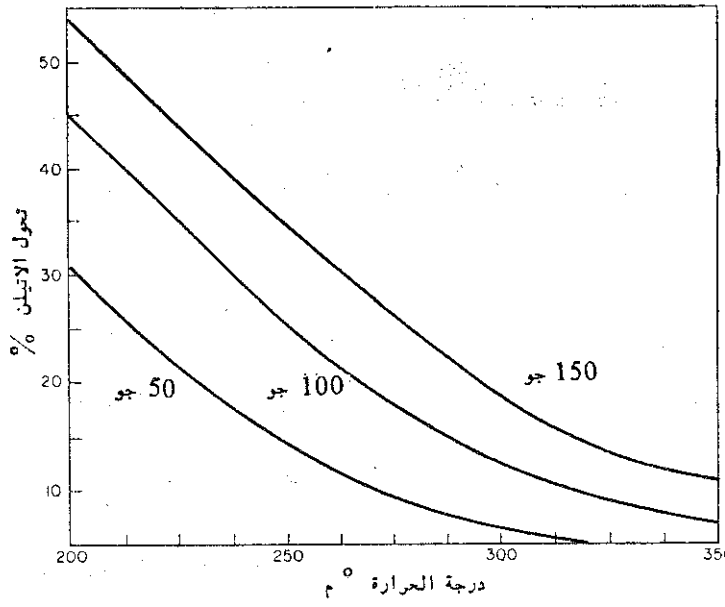
$$CH_3CH_2^+ + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2^+ \xrightarrow{-H^+} CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

وتكون الإماهة ناشرة للحرارة وعكوسة :

$$C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH \qquad \Delta H = -46\ 1 \text{ كيلوجول . مول}$$

وتعمل درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالي وتركيز الماء المرتفع في صالح التحول العالي إلى الإتانول ، عند التوازن ، ويبين الشكل 8 ـ 1 تأثير درجة الحرارة والضغط في التحول ، عند التوازن ، في التفاعل بين كميات متساوية المولية من الإتيلن والماء .

ولكي تكون سرعة التفاعل فوق وسيط حمض الفوسفور الصلب مقبولة ينبغي استخدام درجة حرارة تفاعل قريبة من 300° م ، ففي هذه الدرجة من الحرارة وفي الضغط الجوي يكون التحول إلى الإتانول ، في التفاعل ، منخفضاً . وتؤثر زيادة ضغط التشغيل تأثيراً ملحوظاً في وضع التوازن . ومهما يكن من أمر فإن الحد الذي يمكن زيادة الضغط اليه ، لتحسين التحول ، يكون مقيداً بازدياد الميل إلى تشكل المتماثرات تحت ضغوط عالية والحاجة إلى رأس مال إضافي وتكاليف تشغيل إضافية . واستناداً إلى ماسبق يكون الضغط المستخدم ، عادة ، قريباً من 70 ضغطاً جوياً .



الشكل 8 – 1 إماهة الإتيلين – التحولات التوازنية الحسابية

(النسبة المولية $1:1 = H_2O : C_2H_4$)

مصدر المعطيات :

A.A. Vvedensky and L.F. Feldman, Zhur. Obschei khim., 15,37 (1945).

وقد يكون الطريق الآخر لبلوغ تحول أعلى للإتيلين هو استخدام زيادة من الماء . إلا أن استخدام وسيط حمض الفسفور الصلب يضع حدوداً لنسبة الماء إلى الإتيلن التي يمكن استخدامها في العملية ، فتركيب طور حمض الفسفور في الوسيط يعتمد على درجة حرارة التشغيل وعلى الضغط الجزئي للماء في التيار الغازي . ففي ضغوط جزئية عالية للماء ، يأخذ الوسيط الماء فتنخفض فعاليته ويتباطؤ التفاعل . وكذلك ما إن يغدو حمض الفسفور ممدداً حتى ينزح عن الحامل . فهذه العوامل تحدد النسبة المولية للماء الى الإتيلن ، التي يمكن استخدامها ، بـ 1 : 0.6 تقريباً .

وتصل التحولات ، تحت شروط التشغيل المذكورة في الأسطر السابقة الى 5٪ تقريباً ويبلغ المردود حوالي 95٪ . يبرد التيار الغازي القادم من المفاعل لفصل المنتجات السائلة ، ويعاد تدوير الإتيلن المتبقي . وبسبب الحاجة إلى إعادة تسخين مقادير ضخمة جداً من الإتيلن واعادة تدويرها تكون العملية شديدة الاستهلاك للطاقة . ولكن رغم ما ذكر ربما كانت هذه العملية ، في معظم الأحوال ، أفضل اقتصاديا من عملية حمض الكبريت ، ويصل المردود ، في هذه العملية ، إلى 95٪ تقريباً . وتستخدم معظم المنشآت المقامة حديثاً عملية الإماهة المباشرة .

ويبدو واضحاً ان ايجاد وسيط يسمح بانجاز الإماهة في درجة حرارة تبلغ 200° م مثلاً ، يؤدي الى تحسين جوهري في اقتصاديات الإماهة المباشرة ، ولكن حتى الآن لم يتم ايجاد مثل هذا الوسيط .

ولقد كان الإتانول فيما مضى كثير الاستخدام في صنع الأسيت الدهيد (انظر المقطع 9 ـ 12) ، الا ان استهلاكه على هذا النحو قد قلت أهميته منذ تطور عملية ووكركيمي (انظر المقطع 5 ـ 11) . وكذلك ثمة عدد من الاستخدامات الأخرى للإتانول مثل استخدامه ، على سبيل المثال ، في صنع خلات الإتيل واكريلات الإتيل ، كما يستخدم مقدار جوهري منه على شكل محل .

ويتراوح السلم النموذجي للعملية (الإماهة المباشرة) ما بين 60000 و 140000 طن في العام .

وقد بلغت الطاقة الإنتاجية للملكة المتحدة من الإتانول الاصطناعي 180000 طن في العام 1978 . كما يبلغ انتاج الولايات المتحدة من الإتانول الاصطناعي 592000 طن في العام 1977 .

8 ـ 4 إماهة البروبن Hydration of Propene

تعد إماهة البروبن وتحوله إلى الغول الايزوبروبيلي أول عملية بتروكيماوية ، وقد اجريت في الولايات المتحدة منذ العام 1920 :

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

وكانت تصنع كل كمية الغول الايزوبروبيلي ، حتى العام 1951 ، بعملية حمض الكبريت ، ولكن ، في الوقت الحاضر تصنع مقادير جوهرية منه ، في اوربا واليابان (ليس في الولايات المتحدة الأمركية) بالإماهة المباشرة .

وتشبه عملية حمض الكبريت هنا تلك العملية المستخدمة ، من أجل الإتانول ، ولكن بسبب كون البروبن اكثر فعالية من الإتيلن تجاه الكواشف الالكتروفيلية فإن الشروط المستخدمة في مرحلة الامتصاص تكون ألطف من تلك المستخدمة في عملية الإتانول ، فيستخدم هنا ، عادة ، حمض الكبريت ذو التركيز 80 ٪ تقريباً ودرجة الحرارة القريبة من 30°م . واستخدام حمض منخفض التركيز يقلل جوهرياً تكاليف اعادة التركيز بالمقارنة مع تكاليف عملية الإتانول . ويمكن الحصول على مراديد تفوق90٪ ويكون المنتجان الثانويان الرئيسان ثنائي ايزوبروبيل الإتر ، الذي يعاد تدويره ومتماثرات البروبن .

ولا ضرورة لأن يكون البروبن صرفاً ، إذا يستخدم ، غالباً ، مزيج من البروبان والبروبن مما يوفر في تكاليف الفصل . ويعد هذا مفيداً في الولايات المتحدة ، على وجه الخصوص ، لأن اكبر مصدر للبروبن هناك هو تيار C_3 المنتج من التكسير الوساطي .

ولا تكون ترموديناميكية الإماهة المباشرة للبروبن ، في الطور الغازي ، أفضل مما هي عليه في إماهة الإتيلن ، لذلك تكون التحولات أخفض ، تحت شروط متكافئة ، مما في حالة الإتيلن . ومهما يكن من أمر وبسبب الفعالية العالية للبروبن يمكن استخدام درجات حرارة أخفض فوق وسطاء صلبة من حمض الفسفور . وكذلك يمكن انجاز الإماهة ايضاً باستخدام عدد من جمل الوسطاء الأخرى .

ولقد أجريت الإماهة المباشرة ، بوساطة لا تجانسية ، تجارياً أول مرة في العام 1951 . ففي هذه العملية يفاعل البروبن مع الماء فوق وسيط من أكسيد التنغستين في درجة حرارة تتراوح ما بين 250 و 300° م وفي ضغط يتراوح ما بين 200 و 300 ضغطاً جوياً على أن تستخدم نسبة مولية من الماء الى البروبن قدرها 2.5 : 1 تقريباً . ويكون الماء في هذه الشروط حاضراً في كلا الطورين الغازي والسائل . ويؤثر وجود الماء في الطور السائل تأثيراً بارزاً في وضع التوازن لان الغول الايزوبروبيلي اكثر انحلالاً في الماء من البروبن وينزاح من الطور الغازي حالماً يتشكل . واستناداً إلى ما سبق يتم الحصول على تحولات أعلى مما في حالة التشغيل في الطور الغازي فحسب . والأمر الجوهري في استخدام هذه الطريقة هو ألا يفقد الماء السائل الوسيط فعاليته . ولا يمكن استخدام وسيط حمض الفسفور الصلب في هذه الشروط لأن حمض الفسفور سوف ينزح بعيداً .

وقد أجريت الإماهة فوق وسيط حمض الفسفور أول مرة في العام 1966 . وتستخدم هذه العملية في الزمن الحاضر في منشآت في المانيا الغربية ونيزرلاند والمملكة المتحدة واليابان . ويجرى التفاعل جرياناً نموذجياً في درجة حرارة تتراوح ما بين 230 و 250° م وفي ضغط يبلغ 40 ضغطاً جوياً ويعطي تحولاً قريباً من 3,8 ٪ ومردوداً يقرب من 95 ٪ .

وقد طور حديثاً عدد من العمليات الأخرى ، نذكر منها عل سبيل المثال ، عملية دويتش تيكساكو التي تستخدم وسطياً راتنجاً حمضياً مبادلاً للشوارد . ويقال أن التفاعل بين البروبن والماء (في الطور السائل) وفي درجة حرارة تتراوح ما بين 130 و 160° م وفي ضغط يتراوح ما بين 80 و 100 ضغطاً جوياً ، يعطي مردوداً قريباً من 94 ٪ ، ويكون التحول فيه 75 ٪ تقريباً .

يحول 50 ٪ تقريباً من الغول الايزوبروبيلي المحضر إلى أسيتون (انظر المقطع 9 ـ 13) . أما البقية الباقية منه فتستخدم في مجالات متعددة مثل استخدامه بمثابة محل وفي الصناعات الكيماوية الأخرى .

يتراوح سلم التشغيل النموذجي ما بين 50000 و 120000 طن في العام . ولقد بلغ انتاج المملكة المتحدة من الغول الايزوبروبيلي 154000 طن في العام 1977 . كما بلغ انتاج الولايات المتحدة منه 850000 طن في العام نفسه .

8 ـ 5 إماهة ضروب البوتن Hydration of Butenes

تعطي إماهة البوتن ـ 1 والبوتن ـ 2 الغول البوتيلي الثانوي أما إماهة ايزوالبوتن فإنها تعطي الغول البوتيلي الثالثي :

$$CH_2{=}CHCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

$$CH_3CH{=}CHCH_3 \longrightarrow CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \longrightarrow (CH_3)_3COH$$

ويعد الغول البوتيلي الثانوي هاماً من حيث كونه مادة وسطية في صنع متيل إتيل الكيتون (انظر المقطع 9 ـ 14) وفي صنع خلات البوتيل الثانوي . أما صنع الغول الثالثي البوتيلي ، باماهة ايزو البوتن ، فليس له إلا أهمية تجارية ضئيلة .

وتنجز إماهة ضربي البوتن النظاميين بعملية حمض الكبريت . وتكون الشروط اللازمة للإمتصاص في حمض الكبريت ألطف من تلك المستخدمة في حالة البروبن . فعلى سبيل المثال ، يمكن استخدام حمض الكبريت ذو التركيز 70٪ في درجة حرارة تبلغ 40° م . ولا تستخدم طريقة الإماهة المباشرة ، فوق وسيط صلب ، كما يبدو ، في هذه الحالة .

ويتراوح السلم النموذجي للعملية ما بين 15000 و 75000 طن في العام

8 ـ 6 إماهة الأستيلن Hydration of Acetylene

يمكن إماهة الأستيلن بمعالجته بحمض الكبريت المحتوي على أملاح الزئبق :

$$CH \equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3CHO$$

ويقدم هذا التفاعل سبيلاً إلى الأسيت ألدهيد ، الذي يتمتع بأهمية تجارية جوهرية ، ولا سيما في المانيا . وعلى أية حال فإن هذه الأهمية بولغ فيها في بعض كتب الكيمياء العضوية . وتجدر الإشارة إلى أن تطبيق هذا التفاعل يتم على سلم كبير في المملكة المتحدة ، على سبيل المثال ، ولم يحظ إلا بشأن ضئيل نسبياً في الولايات المتحدة الأمركية .

وتنجز الإماهة بإمرار الأستيلن في حمض الكبريت ذو التركيز

20 ٪ تقريباً والمحتوي على أملاح الزئبق والحديد وفي درجة حرارة تبلغ 70° م . ويصل مردود الأسيت ألدهيد إلى 95 ٪ ويستعاد من المحلول المائي بالتقطير . ولم يبت في آلية التفاعل حتى الآن .

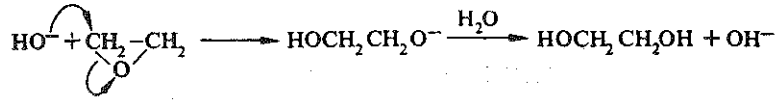
ولقد رأينا سابقاً أن الأستيلن مادة أولية ، ثنائية الكربون مرتفعة الثمن . لذلك لا تستخدم هذه الطريقة الآن .

ويحضر سائر الأسيت ألدهيد ، عملياً ، من الإتيلن إما بعملية ووكركيمي (انظر المقطع 5 ـ 11) أو بإماهته إلى الإتانول يلي ذلك نزع الهيدروجن (انظر المقطع 9 ـ 12) .

8 ـ 7 إماهة أكسيد الإتيلن Hydration of Ethylene Oxide

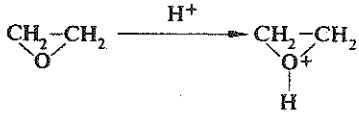
تعد إماهة أكسيد الإتيلن إلى إتيلن الغليكول ، التي تنجز في محلول معتدل أو بتأثير وسيط حمضي أكبر مستهلك لأكسيد الإتيلن .

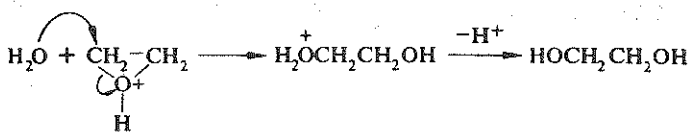
ويعتقد أن آلية التفاعل هي في محلول معتدل ، كما يلي :



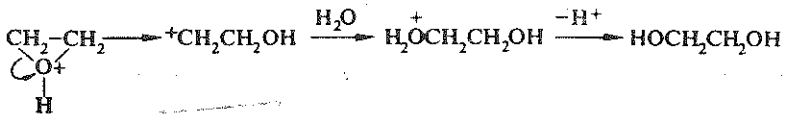
ففي هذه الشروط ينبغي أن تكون درجة الحرارة عالية (200° م تقريباً) لكي تكون سرعة التفاعل مقبولة . كذلك ينبغي انجاز التفاعل في ضغط قريب من 14 ضغطاً جوياً لكي تبقى المتفاعلات سائلة .

وتسهل الوسطاء الحمضية التفاعل ببرتنتها أكسيد الإتيلن وتحويله إلى معقد أوكسونيوم ، يخضع ، بعدئذ ، لهجوم الماء بألية S_N1 أو S_N2 :





أو



والشروط اللازمة في هذه الحال لطيفة جداً ، ففي حمض الكبريت 0.5 ٪ يجري التفاعل في درجة حرارة تتراوح ما بين50 و 70° م .

ويكون للعملية الحمضية الوساطة ميزة وهي أنها لاتحتاج الى تجهيزات ضغط وأنها تستخدم درجات حرارة منخفضة ، ولكن لو نظرنا إلى الأمر من ناحية أخرى لوجدنا أنها تحتاج مواد بناء مقاومة للتآكل وكذلك تكون عملية فصل حمض الكبريت عن المنتج عسيرة . ويبدو أن العملية التي تتم من دون وساطة هي العملية الأكثر انتشاراً .

ويستطيع الغليكول المنتج نفسه ، في كلا العمليتين ، أن يقوم بهجوم نوكليوفيلي على أكسيد الإتيلن معطياً ثنائي الإتيلن غليكول ، ويقوم هذا الأخير بمهاجمة أكسيد الإتيلن ايضاً واعطاء ثلاثي الإتيلن غليكول وهكذا تستمر العملية .

ويتأثر المدى الذي يبلغه تشكل متعددات الإتيلن غليكول تأثراً بارزاً بنسبة الماء إلى أكسيد الإتيلن المستعملة(انظر الجدول 8 ـ 1) . ومن الناحية العملية ينبغي الموازنة ما بين الفائدة الإقتصادية في الحصول على

$$HOCH_2CH_2OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \qquad HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

ثنائي الاتيلن غليكول

$$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

ثلاثي الاتيلن غليكول

الجدول 8 - 1

إماهة أكسيد الإتيلن

النسبة المولية (أكسيد الإتيلن : الماء)	توزع المنتج (% من أكسيد الإتيلن الكلي)			
	إتيلن الغليكول	ثنائي إتيلن الغليكول	ثلاثي إتيلن الغليكول	متعددات الغليكول الأعلى
10.5 : 1	82.3	12.7	—	—
6.7 : 1	76.5	18.5	—	—
4.2 : 1	65.7	27.0	2.3	—
2.1 : 1	47.2	34.5	13.0	0.3
0.61 : 1	15.7	26.0	19.8	33.5

مصدر المعطيات :

C. Matignon, H. Moureu and M. Dode, Bull. Soc . Chim . Fr., 1 (5), 1308 (1934)

مردود عال ، باستخدام نسبة عالية من الماء إلى أكسيد الإتيلن وبين السيئات التي تظهر نتيجة لاستخدام مفاعل كبير الحجم وتمديد عال بالإضافة إلى تكاليف الفصل العالية . وتعتمد النسبة المستخدمة على الظروف الإقتصادية الخاصة بكل حالة ؛ وهي تتراوح ، عموماً ، ما بين 1:5 و 1:8 .

وتعد الأسس أيضاً وسطاء إماهة ولكنها تزيد سرعة التحلل الغليكولي أكثر مما تزيد سرعة الحلمهة ، وتزيد في تشكل متعددات الإتيلن غليكول ، ولهذا السبب لا تستخدم الوساطة الأساسية في العمليات التجارية .

ان اعظم استخدام للإتيلن غليكول هو استخدامه مضاداً للتجمد في محركات السيارات واستخدامه في صنع متعدد (الإتيلن نرفتالات) (انظر المقطع 11 ـ 3) .

يتراوح السلم النموذجي للعملية ما بين 50000 و 150000 طن في العام .

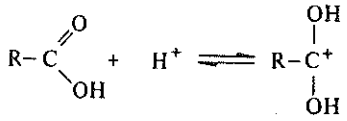
كذلك بلغ انتاج الولايات المتحدة 154000 طن في العام 1977 .

8 ـ 8 الأسترة ـ فكرة عامة Esterification – General

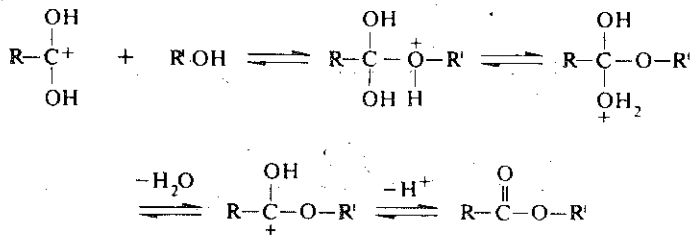
تطبق الاسترة في الصناعة الكيماوية العضوية تطبيقاً واسعاً فبعض الاسترات تحضر على سلم ضخم مثل ضروب الفتالات والأكريلات والمتاكريلات وخلات الإتيل وخلات البوتيل وخلات الڤينيل (لا يحضر المركب الأخير بالأسترة المباشرة ، انظر المقطع 5 ـ 12) وخلات السلولوز. ويحضر عدد كبير من الإسترات الأخرى ، على سلم أصغر كثيراً ، لاستخدامها ، على سبيل المثال ، في تحضير مواد العطور والمنكهات .

وكذلك تكون الأسترة هامة في صنع عدد من المتماثرات (انظر الفصل ١١) .

تنجز استرة الأغوال بالحموض الكربوكسيلية بحضور وسطاء حمضية تقوم ، عادة ، ببرتنة الأكسيجن الكربونيلي في الزمرة الكربوكسيلية وتزداد بذلك حساسية ذرة الكربون المرتبطة به إلى الهجوم النوكليوفيلي :



ويقود هجوم الغول على شاردة الكربونيوم ، المتبوع بفقد الماء والبروتون ، إلى تشكل الإستر :

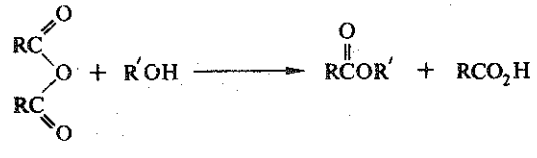


ويكون التفاعل الاجمالي عكوساً ، ويكون التفاعل العكسي ، طبعاً ، حلمهة الاستر إلى الحمض والغول المكونين له :

$$RCO_2H + R'OH \rightleftharpoons RCO_2R' + H_2O$$

واحدى المشاكل التكنولوجية ، عند اجراء الأسترة ، هي ايجاد طريقة لإزاحة هذا التوازن للحصول على تحولات عالية إلى الإستر . ويتحقق هذا غالباً ، بإزاحة الماء أو الإستر بالتقطير كلما تقدم التفاعل .

ويكون هجوم النوكليوفيلات على كلوريدات الحموض وبلا ماءات الحموض أسهل كثيرا من هجومها على الحموض الكربوكسيلية ، وتحدث الأسترة ، في حالة هذه المركبات ، في شروط أكثر لطفاً :

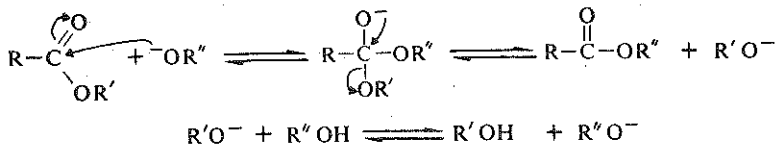


ولما كانت هذه التفاعلات لا عكوسة فهي لا تحتاج إلى خطوات خاصة لبلوغ تحولات عالية . لكن كلوريدات الحموض وبلاماءاتها أغلى عادة ، من الحمض الموافق ولا تستخدم لإعطاء زمرة الأسيل إلا إذا كانت فعاليتها أو لا عكوسية التفاعل كافية لتبرير استخدامها* .

ويمكن أيضاً تحضير الاسترات من استرات أخرى **بالأسترة التبديلية** (Transesterification) أو **بالتبادل الإستري البيني** (Ester Interchange)

$$RCO_2R' + R''OH \rightleftharpoons RCO_2R'' + R'OH$$

ويبدو واضحاً أن هذا التفاعل سوف يحدث بوساطة حمضية ولكنه ينجز غالباً بتأثير الوسطاء الأساسية ، كألكوكسيد الصوديوم للغول المستخدم في التبادل المابيني . ففي هذه الشروط يشتمل التفاعل على هجوم شاردة الألكوكسيد النوكليوفيلية القوية على الإستر وهو اسرع كثيراً من التبادل الاستري المابيني الحمضي الوساطة :



ويعد صنع متعدد (ترفتالات الإتيل) أهم تطبيق تجاري للتبادل الإستري المابيني وسيناقش في المقطع 11 ـ 3 .

8 ـ 9 خلات الإتيل Ethyl Acetate

تحضر خلات الإتيل على سلم معتدل الكبر وأعظم استخدام هو

* يشكل بلاماء الفتاليك وبلاماء المالئيك استثناء فهما أرخص ثمناً من الحمضين الموافقين .

استخدامها بمثابة محلات ، نذكر على سبيل المثال ، استخدامها في حل اللكات (Laquers) .

ففي صنع خلات الإتيل بعملية دفعية ، يفاعل حمض الخل وزيادة من الإتانول مع حمض الكبريت 1 ٪ وسيطاً ، في درجة غليان المزيج في وعاء مزود بعمود تجزئه. وتتألف القطارة المأخوذة من قمة عمود التجزئة من مزيج ثابت مؤلف من 82.6 ٪ خلات الإتيل و 8.4 ٪ إتانول و 9 ٪ ماء :

$$C_2H_5OH + CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$$

ويمكن اضافة مزيد من الإتانول وحمض الخل إلى التفاعل كلما جرى التفاعل ولكن ما إن يغدو مقدار الماء المزاح في القطارة أقل من المقدار المتشكل في التفاعل حتى يتراكم الماء في المفاعل . وينبغي عندئذ طرح المحلول المائي الممدد المتراكم طرحاً دورياً . ويبلغ المردود 95 ٪ تقريباً .

ويمكن انجاز التفاعل انجازاً مستمراً بتلقيم المتفاعلات والوسيط إلى عمود تقطير يحدث فيه التفاعل والفصل معاً . ويؤخذ مزيج الإستر والماء والغول من قمة العمود ، كما يؤخذ الماء من قعره . ويبلغ المردود في هذه الحالة 99 ٪ .

ويتراوح السلم النموذجي للعملية ما بين 5000 و 45000 طن في العام ، وقد بلغ انتاج الولايات المتحدة من خلات الإتيل 62000 طن في العام 1977 .

8 ـ 10 ضروب خلات البوتيل Butyl Acetates

يمكن تحضير خلات ن ـ البوتيل بعملية مماثلة للعملية الدفعية المستخدمة في صنع خلات الإتيل والمشروحة في الفقرة السابقة :

$$C_4H_9OH + CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2C_4H_9 + H_2O$$

ولا يتراكم الماء في المفاعل ، في هذه الحالة ، بل ينزاح جميعه في القطارة ، في اثناء سير التفاعل ، ضمن مزيج آزيوتروبي ثلاثي مؤلف من 35.3٪ خلات ن — البوتيل و 27.4٪ غول ن — البوتيل و 37.3٪ ماء وعند اكتمال الأسترة تزاح الزيادة من غول نظامي البوتيل في جزء مؤلف من 53 ٪خلات ن — البوتيل و 47 ٪ غول ن — البوتيل ، وأخيراً تقطر خلات ن — البوتيل . ويعالج الجزءان الأولان لإستعادة الإسترو غول ن — البوتيل . ويبلغ المردود الكلي من خلات ن — البوتيل 95 ٪ تقريباً .

تحضر خلات ايزوالبوتيل وخلات ثانوي البوتيل بعمليتين مماثلتين أما غول ثالثي البوتيل فلا يمكن أسترته أسترة مقبولة بهذه الطريقة لأن التفاعل لا يحدث في هذه الحالة إلا حدوثاً بطيئاً جداً .

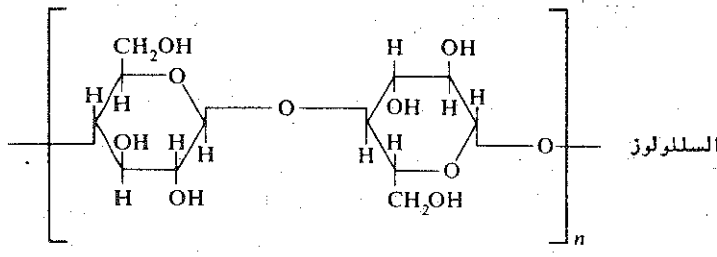
وتستخدم ، عملياً ، جميع كميات ضروب خلات البوتيل بمثابة محلات في أطلية السطوح . ويكون مجموع انتاج ضروب خلات البوتيل أقل من نصف إنتاج خلات الإثيل .

ويتراوح السلم النموذجي للعملية ما بين 5000 و 20000 طن في العام .

8 ـ 11 خلات السللولوز Cellulose Acetate

السللولوز متماثر عالي الوزن الجزيئي ذو منشىء طبيعي يتألف من وحدات لاهيدروغلوكوزية (فقدت الماء) .

وينتشر السللولوز انتشاراً واسعاً في جدران الخلايا النباتية ، ويعد القطن والأخشاب الطرية المصادر التجارية الرئيسة له ، فهي تحتوي على



الترتيب 90 ٪ و 50 ٪ تقريباً من السللولوز ، وتعطي معالجة القطن بهدروكسيد الصوديوم المائي الممدد والساخن المتبوعة بالتبيض سللولوزاً تبلغ نقاوته 98٪ أو يزيد . ويمكن الحصول على منتج مماثل في النقاوة بالمعالجة الميكانيكية والكيماوية للخشب .

ولقد استخدمت الألياف السللولوزية ذات المنشىءالطبيعي مثل ألياف القطن والكتان في التطبيقات النسيجية منذ ألاف السنين وكذلك صنع الورق من المواد السللولوزية منذ ما يقرب من 1800 سنة . وفي المئة سنة الأخيرة ، التي بدأت بتطور اللدائن السللوئيدية ولدائن نيترات السللولوز الأخرى ، في العام 1870 ، تطور استخدام المشتقات السللوزية في أنماط أخرى من التطبيق ، حيث يستفاد من البنية التماثرية الجاهزة للسللولوز لإعطاء منتجات تستخدم لدائن وأطلية سطوح وألياف من صنع الإنسان . وقد أمكن بهذه الطريقة صنع عدد من المنتجات القيمة تكنولوجياً وذلك قبل التمكن من انتاج المواد الاصطناعية العالية التماثر ذات الصفات المكافئة بزمن طويل .

وقد أدى تطور المواد الإصطناعية إلى تقليل الأهمية النسبية للمنتجات الطبيعية ، ولكن لا يزال عدد منها يستخدم بمقادير جوهرية ومن بينها خلات السللولوز .

ولقد غدت خلات السللولوز أول مادة هامة صناعياً خلال الحرب العالمية الأولى عندما استخدمت بدلاً من نيترات السللولوز في صنع معاجين طلاء الطائرات* . فإستعمال معاجين نيترات السللولوز ، الشديدة الاشتعال ، جعل الطائرة سريعة العطب جداً بالطلقات القوافة او المحرقة ، فقد كان استخدام خلات السللولوز تحسيناً عظيماً في هذا المجال . وعند انتهاء الحرب انخفض الطلب على خلات السللولوز ، انخفاضاً ملحوظاً وأدى توفر كميات كبيرة إلى التفكير في استخدامها في تطبيقات أخرى ، فتطورت صناعة حرير الخلات (الريون) ، ثم استخدمت خلات السللولوز في الاستعمالات اللدائنية .

وتنبع الأهمية التكنولوجية لخلات السللولوز من كونها حلولة في المحلات العضوية وكونها صهورة . واستناداً إلى ذلك يمكن مثلاً غزلها اليافاً وصبها رقائق (films) وقوالب ، على حين أن السللولوز نفسه غير حلول وغير صهور . ويعزى تغير الخواص ، عند الأسترة إلى حذف الإرتباط الهيدروجني القوي الكائن بين الزمر الهيدروكسيلية في جزيئات السللولوز والذي يعيق كثيراً الزلوقية الجزيئية في السللولوز .

ولا تكون استرة السللولوز بحمض الخل مقبولة ، من الناحية العملية ، لأنه في الشروط المطلوبة للوصول إلى سرعة تفاعل مقبولة ، أي درجات حرارة عالية ووساطة حمضية ، يحدث خسف خطير جداً في السلسلة التماثرية . ولذلك تنجز الأستلة ببلا ماء الخل ، ويستعمل حمض الخل محلاً في التفاعل ، على الرغم من أن بعض العمليات تستخدم بدلاً منه كلوريد المتيلن وحمض الكبريت بمقادير تصل إلى 15 ٪ من وزن السللولوز بمثابة

* إن هذه المعاجين لكات استخدمت لتقسية الأقمشة التي يصنع منها الغطاء الخارجي للطائرة ولجعلها منيعة للماء في الوقت نفسه .

وسيط وتتراوح درجة حرارة التفاعل ما بين 10 و 50° م . ويحدث ، في اثناء الأستلة ، بعض الانشطار في السلاسل التماثرية ، لذلك ينبغي التحكم تحكماً دقيقاً بمدى التفاعل لكي يتم الحصول على منتج يتمتع بالصفات الصحيحة :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O$$

$$\longrightarrow [C_6H_7O_2(O_2CCH_3)_3]_n + 3nCH_3CO_2H$$

إن المنتج الحاصل هو ثلاثي الخلات أي أنه كامل الأستلة ، ولكن المطلوب في العديد من الاستعمالات درجات تبادل أخفض . فلصنع حرير الخلات ينبغي أن يكون المنتج محتوياً وسطياً على 2.3 ـ 2.5 زمرة أستيل لكل وحدة غلوكوز ، لأن مثل هذا المنتج يكون حلولاً في الأسيتون ، ويمكن غزله من محلوله في هذا المحل (انظر المقطع 12ـ10 من أجل طرائق غزل الألياف) . ولا ينحل ثلاثي خلات السللولوز في الأسيتون أو في معظم المحلات الشائعة الأخرى ولهذا السبب لم يستخدم ، في صنع الألياف ، سنوات عديدة ، و لكن في الزمن الحاضر تحضر ألياف ثلاثي خلات السللولوز ، مثل التريسل (**Tricel**) بغزلها من محلولها في كلوريد المتيلن على سبيل المثال .

ولا يكون ممكناً الانتاج المباشر لسللولوز مؤستل جزئياً ذي جودة مقبولة ، فللحصول على الدرجة المطلوبة من الاستبدال ، يمدد مزيج تفاعل الأستلة ، المحتوي على ثلاثي الخلات ، بالماء ويترك في درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة حرارة الغرفة حتى حدوث مقدار مناسب من الحلمهة ثم يمدد المزيج التفاعلي اكثر فأكثر بالماء ويفصل المنتج ويرشح ويجفف .

ويستعاد حمض الخل ـ المنتج الثانوي مع حمض الخل المستخدم

في الانحلال على شكل محلول يتراوح تركيزه ما بين 30٪ و 35 ٪ . ويركز هذا المحلول بمجموعة من عمليات الاستخلاص سائل – سائل والتقطير الاستخلاصي الآزيوتروبي ، ثم يحول جزء من الحمض إلى بلا ماء بالتحلل الحراري إلى كتن ، متبوعاً بتفاعل هذا الكتن مع مزيد من الحمض (انظر المقطع 5 ـ 3) . وثمة أهمية رئيسة للاستفادة المجدية من حمض الخل في اقتصاديات العملية .

ولقد هبط انتاج خلات السللولوز في السنوات الأخيرة ، ولكن لا تزال تحضر مقادير جوهرية منها وهي تستخدم استخداماً رئيساً في تطبيقات الألياف .

وقد بلغ انتاج الولايات المتحدة من خلات السللولوز 150 000 طن تقريباً في العام 1976 .

8 ـ 12 ضروب الأكريلات والمتاكريلات

Acrylates and Methacrylates

تعد استرات حمض الأكريليك ذات أهمية عظيمة ومتنامية حيث تستخدم بمثابة أحاديات حد في صنع الدهانات المستحلبة وأطلية السطوح الأخرى ، والمستحلبات التماثرية الأخرى المستخدمة في إضفاء اللمسات الأخيرة على الأنسجة وفي الألياف الأكريلية . وقد اتبعت سبل عديدة لصنع ضروب الأكريلات ، الا أنه منذ تطور عمليات صنع حمض الأكريليك بأكسدة البروبن (المقطع 3 ـ 17) فقد أصبح تحضيرها من حمض الأكريليك هو السبيل المفضل :

$$CH_2{=}CHCO_2H + ROH \longrightarrow CH_2{=}CHCO_2R + H_2O$$

إن أكثر ضروب الأكريلات أهمية ، من حيث الانتاج ، هي استرات الإتيل والبوتيل و 2 — إتيل الهكسيل والمتيل .

وعند كتابة هذه الأسطر نشرت بعض التفاصيل حول الشروط المستخدمة في الأسترة . ويبدو أنه يمكن اجراء التفاعل سواء في الطور السائل ، بحضور وسيط حمض معدني ، أم في الطور الغازي فوق وسطاء صلبة . فعلى سبيل المثال يمكن تحضير أكريلات الإتيل بتفاعل حمض الأكريليك والإتانول في الدرجة 260° م فوق وسيط هلام السيليس ، وتكون عملية انتاج ضروب الأكريلات (والمتاكريلات) معقدة بسبب ضرورة حمايتها من التماثر .

ويعد متاكريلات المتيل أكثر استرات حمض المتاكريليك أهمية نظراً لكونه احادي حد متعدد (متاكريلات المتيل) — وهو متماثر هام (انظر المقطع 10 — 17) . ويحضر هذا المتماثر الأخير باتباع السبيل التالي :

$$CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{HCN} CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}CN \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}CONH_2\cdot H_2SO_4$$

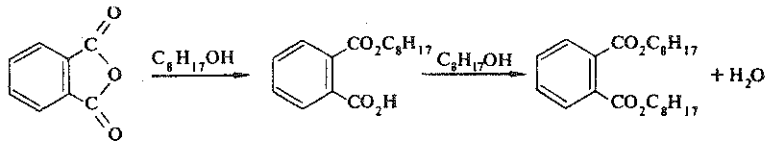
$$\xrightarrow{CH_3OH,\ H_2SO_4} CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}CO_2CH_3$$

كما يمكن تحضيره أيضاً من حمض المتاكريليك المنتج بأكسدة ايزو البوتن . وعند كتابة هذه الأسطر كانت تبنى ، في الولايات المتحدة الأمركية ، منشأة لصنع 135000 طن من متاكريلات المتيل في العام بالاعتماد على هذه الطريقة .

ويتراوح السلم النموذجي للعملية ما بين 50000 و 100000 طن من الأكريلات في العام وما بين 30000 و 180000 طن من المتاكريلات في العام .

8 ـ 13 ثنائيات ألكيل الفتالات Dialkyl phthalates

إن ثنائيات الكيل الفتالات التي تحتوي زمرها الألكيلية على عدد من ذرات الكربون يصل الى ثلاث عشرة ذرة تتمتع بأهمية كبيرة اذ تستخدم ملدنات عند تحضير متعدد (كلوريد الڤينيل) والمتماثرات الأخرى (انظر المقطع 12 ـ 5) . وهي تحضر بتفاعل الغول الملائم وبلا ماء الفتاليك كما في المثال التالي :



وينجز التفاعل على مرحلة واحدة وفي شروط مماثلة للشروط المستخدمة في صنع خلات الإتيل وضروب خلات البوتيل . ويستعمل حمض الكبريت وسيطاً ويزاح الماء بالتقطير في اثناء حدوث التفاعل ؛ ولا تتقطر المنتجات مع الماء لأن درجات غليانها مرتفعة . وعند اكتمال التفاعل ينقى المنتج بالتقطير تحت الخلاء .

ويحضر صف من المنتجات يبدأ بفتالات ثنائي المتيل وينتهي بفتالات ثنائي التري دسيل (ditridecyl) . غير أن اكثر هذه المركبات أهمية هي الأغوال C_8 المختلفة والأكثر استخداماً ملدنات لمتعدد (كلوريد الڤينيل) .

ويتراوح السلم النموذجي للعملية ما بين 2000 و 100000 طن في العام .

وقد بلغ انتاج المملكة المتحدة 117000 طن في العام 1977 كما بلغ انتاج الولايات المتحدة 520 000 طن في العام 1976 .

الفصل التاسع

الهدرجة ونزع الهيدروجن والهيدروفرملة

Hydrogenation, Dehydrogenation and Hydroformylation

9 ـ 1 الهدرجة ونزع الهيدروجن ـ مناقشة عامة

Hydrogenation and Dehydrogenation – General Discussion

تمتاز الهدرجة التي هي ارجاع المركبات بالهيدروجن الجزيئي بأهمية كبيرة في الصناعة الكيماوية أما الارجاع بالوسائل الأخرى فيتطلب عادة استعمال مواد خام غالية الثمن مما يدعو إلى تحاشي استخدامها في العمليات الكيماوية كبيرة السلم . غير أنها تستخدم في الصناعة على سلم صغير كالأصبغة والمواد الصيدلانية .

إن جميع تفاعلات الهدرجة الهامة تجارياً، عند كتابة هذه السطور، باستثناء اجراءات الهيدروفرملة التي ستناقش فيما بعد تنجز بحضور وسطاء صلبة. وكما أشير سابقاً فان بحث آليات التفاعلات متغايرة الوساطة بحث صعب وان فهم تفاعلات الهدرجة هذه لازال بعيد المنال . ولذلك لن نناقش هذه الآليات بالتفصيل .

هناك تشكيلة من الوسطاء تستعمل في الهدرجات ، التجارية ومن أكثرها أهمية النيكل والبالاديوم والبلاتين وأكسيد النحاس ـ أكسيد

الكروم وكبريتيدات المولبدين والتنغستن. ويمكن بالوسطاء المعدنية للهدرجة الحصول على نطاق كبير المساحة باحدى الطرائق الثلاث التالية : (آ) باستعمال المعدن في تبعثر غروي ، (ب) باستعمال وسطاء محمولة رسب فيها المعدن على مادة خاملة ذات نطاق كبير المساحة ، (ج) باستعمال وسطاء من نموذج وسطاء راني Raney حل فيها أحد مكونات خليطته وهو عادة الألومنيوم مخلفاً المعدن الفعال على هيئة هيكل ذي نطاق كبير المساحة .

إن البلاتين والبلاديوم وسيطان فعالان جداً غير أنهما غاليا الثمن ، أما الوسطاء الأخرى فهي أرخص ثمناً إلا أنها أقل فعالية ويلزم عند استخدامها استعمال شروط قاسية كدرجات حرارة عالية وضغوط مرتفعة . وأما الوسائط الكبريتيدية فتفيد في اللقائم المحتوية على مركبات كبريتيدية قد تسمم الوسطاء المعدنية .

تنجز تفاعلات الهدرجة التجارية في كلا الطورين الغازي والسائل ففي الطور الغازي يستعمل مفاعل السرير الانسيابي Fluidised–bed reactor ومفاعل السرير الثابت Fixed – bed reactor . أما في عملية الطور السائل فإن الوسيط يعلق غالباً في المزيج التفاعلي وقلما يستعمل الوسيط ذو السرير الثابت .

تفاعلات الهدرجة عكوسة وناشرة للحرارة . وبناء على ذلك فإنه عند اختيار درجات حرارة الإجراء يتعين التوفيق بين سرعة التفاعل والتحول الذي ينجز عند التوازن . إن لزيادة الضغط تأثير محسوس في كل من موقع التوازن وسرعة التفاعل . إلا أن الضغوط المستعملة فعلاً في الاجراءات تحدها اعتبارات اقتصادية .

وتشكل تفاعلات نزع الهيدروجين صنفاً خاصاً من تفاعلات الأكسدة وتنجز أحياناً بحضور الأكسيجين . غير أنه من المناسب تصنيفها في فصيلة

أخرى . في حالة غياب الأكسيجن تكون تفاعلات نزع الهيدروجن عكوسة وماصة للحرارة . وتكون الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة المرتفعة في صالح التحويل التالي إلى النواتج عند التوازن . وتكون التفاعلات بحضور الأكسيجن غير عكوسة وناشرة للحرارة . يتم نزع الهيدروجن عادة في الطور البخاري على وسطاء صلبة في مفاعلات أنبوبية أو كظيمة adiabatic .

اقتصاديات الهيدروجن HYDROGEN ECONOMICS

إن كلفة الهيدروجين المستعمل (أو المنتج) في عمليات الهدرجة ، والى حد ما في عمليات نزع الهيدروجن أمر ذو أهمية معتبرة .

إن العامل المهيمن في اقتصاديات الهيدروجن هو كثافته المنخفضة ودرجة حرارته الحرجة المنخفضة (— 240° م) وضغطه الحرج العالي (12.8 جو) مما يجعل تكاليف نقله باهظة . وإن نقل الهيدروجن في الحالة السائلة في صهاريج تنتقل على الطرق أو على السكك الحديدية وهي الطريقة المستعملة في نقل عدد من الغازات كالاتيلن وكلوريد الفينيل والأكسيجن ، يتطلب بناء صهاريج قادرة على احتواء السائل مضغوطاً في درجات حرارة منخفضة جداً . وإن مثل هذه التصاميم تكلف غالياً شأنها في ذلك شأن عملية التسييل نفسها . أضف إلى ذلك أن انخفاض كثافة الهيدروجن المسيل (65 /م٣كغ). تزيد من الكلفة نتيجة لوزن المادة المنقولة . إن عملية نقل الهيدروجن السائل بكميات كبيرة أمر ممكن ، وقد أنجز في الولايات المتحدة مرتبطاً ببرنامج الفضاء . إلا أن نقله في هذا الشكل من أجل العمليات الكيماوية التجارية غير عملي اقتصادياً . إن نقله في أنابيب عبر مسافات طويلة غير ملائم اقتصادياً بسبب انخفاض كثافة الغاز . والطريقة الوحيدة المستعملة في نقله في كثير من البلدان بما فيها المملكة المتحدة ، هي نقله غازاً مضغوطاً في اسطوانات غاز شبيهة بالاسطوانات المخبرية . وكما هو متوقع فإن تكاليف هذه الطريقة مرتفعة .

هناك نتيجتان هامتان يمكن استخلاصهما من العوامل التي سبقت مناقشتها . أولاً : إذا كان الهيدروجن مطلوباً لقيم تخزين لاجراء كيماوي فمن الضروري توليده قرب المصنع المستهلك أو على مسافة معينة لكونه منتجاً ثانوياً متوفراً . إلا إذا كانت الكميات المطلوبة صغيرة إلى درجة تمكن من استعمال اسطوانات الهيدروجن ، ثانياً : إذا أنتج الهيدروجن بمثابة منتج ثانوي لاجراء ما فإن قيمته تتوقف على ظروف الهدف الذي سيستعمل من أجله . أما إذا استخدم مادة خاماً في اجراء آخر فإن قيمته تتوقف على حجم الكميات المطلوبة في ذلك المكان . وأما إذا لم تكن هناك حاجة لاستعماله على هذا الشكل وكان استعماله وقوداً في المعمل فستكون قيمته قيمة وقود فقط . إن قيمته في هذه الحالة هي أقل كثيراً من قيمته كمادة كيماوية خام ، ومن المفيد جداً نتيجة لذلك اختيار موقع المصانع التي تستهلك الهيدروجن بكميات كبيرة بقرب المصانع التي تنتج الهيدروجن مادة ثانوية . مثلاً قرب مصلح وساطي Catalytic reformer .

وعندما يكون استعمال الهيدروجن المتكون كمادة ثانوية متعذراً فإن أكثر الطرائق شيوعاً في توليده هي الاصلاح البخاري للفحوم الهيدروجنية (أنظر 2-14) ويمكن إن رغب في ذلك شراء مصانع لتوليد الهيدروجن بطاقة انتاجية تبلغ 60 كغ يومياً أو يزيد . ومن الطبيعي انه كلما صغر المصنع ارتفعت كلفة الهيدروجن المنتج .

9 - 2 هدرجة البنزن Hydrogenation of Benzene

تنجز هدرجة البنزن إلى حلقي الهكسان على نطاق واسع جداً : إنها المخرج الكيماوي الهام للبنـــزن . يستعمل حلقي الهكسان في الدرجة الأولى في انتاج أحاديات الحد للنيلون 66 والنيلون 6 .

السؤال الذي قد يتبادر إلى الذهن والمرتبط بالاجراء هو هل هذه

العملية ضرورية أصلاً . إذ أن حلقي الهكسان هو أحد مكونات النفط الخام وإن امكانية عزله مباشرة من النفتا قد تؤمن مصدراً مناسباً للحصول عليه . غير أن مثل هذا العزل صعب ومكلف بسبب احتواء النفط على عدد من الفحوم الهيدروجنية ذات درجات غليان قريبة جداً من درجة غليان حلقي الهكسان (انظر الجدول 9 ـ 1) .

الجدول 9 – 1

مكونات النفط التي نقاط غليانها حوالي 81 °م

المركب	نقاط الغليان
حلقي الهكسان	80.8
البنزن	80.1
2,2 – ثنائي متيل البنتان	79.3
4,2 – ثنائي متيل البنتان	80.8
3,2,2 – ثلاثي متيل البوتان	80.9

وهكذا نرى أن عزل حلقي الهكسان بالتقطير المجزأ مستحيل ، وأن انتاج مركبات على درجة عالية من النقاوة يتطلب جملة معقدة من العمليات ولذلك يحضر معظم حلقي الهكسان بهدرجة البنزن .

ولأسباب نوقشت سابقاً فان تحول البنزن إلى حلقي الهكسان عند التوازن يكون مفضلاً عند درجات الحرارة المنخفضة والضغوط العالية . وفي الحقيقة يمكن تحقيق سرعات تفاعل مناسبة ، في درجة الحرارة 200° م تقريباً ، وفي هذه الدرجة من الحرارة يكون استخدام ضغوط متوسطة كافياً لاعطاء تحول كامل عملياً عند التوازن . أضف إلى ذلك أنه إذا اختير الوسيط والشروط اختياراً صحيحاً فإنه يمكن الحصول على حلقي الهكسان

بمراديد كمية (100 ٪تقريباً) وهكذا فإن حلقي الهكسان المنتج بهذه الطريقة يخرج من المفاعل على درجة عالية من النقاوة .

لقد أنجزت العملية بعدة أساليب ، فقد استعملت العملية في كـــلا الطورين الغازي والسائل ، كما استعمل كل من النيكل والبلاتين بمثابة وسطاء . تنجز الهدرجة في معهد النفط الفرنسي (IFP) في الطور السائل بوسيط نيكل راني المعلق في المزيج التفاعلي في درجة حرارة تتراوح بين 200°م و 240° م وضغط يعادل 40 جواً . يزاح المنتج من المفاعل في الطور البخاري وتكون نسبة البنزن في تيار المنتج الخارج من المفاعل منخفضة (يجب أن يكون تركيز البنزن في المزيج التفاعلي منخفضاً) أي يجب أن يقود التحول إلى تحول مرتفع . ويمكن تحقيق ذلك دونما حاجة لاستخدام مفاعل كبير الحجم ، ذلك لأن التفاعل هو من المرتبة صفر نسبة إلى البنزن. وإن البنزن ممتز بقوة على سطح الوسيط بحيث لا تتأثر سرعة التفاعل بتركيز البنزن .

إن تيار الغاز الخارج من المفاعل الرئيس والذي لا يزال يحتوي على كمية قليلة من البنزن (<5٪) يمرر عبر مفاعل ثان حيث تكتمل الهدرجة في الطور البخاري على وسيط من النيكل المحمول . وبعد ذلك يمرر الناتج عبر جملة فصل لإزاحة الهيدروجن وأي مكونات ذات نقاط غليان منخفضة تدخل مع الهيدروجن كالمتان مثلاً . ويتم الحصول على حلقي الهكسان ذي نقاوة تبلغ 99.95 ٪ تقريباً .

السلم النموذجي للعملية من 50000 إلى 300000 طن في العام

بلغ انتاج المملكة المتحدة عام 1977 : 315000 طن

بلغ انتاج الولايات المتحدة عام 1977 : 1170000 طن .

9 ـ 3 هدرجة الدسم والزيوت Hydrogenation of fats and Oils

تعد هدرجة الدسم والزيوت الحيوانية والنباتية عملية ذات أهمية تجارية كبيرة . وتجد أهم تطبيقاتها في صناعة المرغرين والدسم الأخرى الصالحة للأكل وزيوت الطهو . كما يستخدم أيضاً في تحوير الزيوت والدسم في تطبيقات أخرى كصنع الصابون والشحوم الصناعية .

وفي الفصل الثاني من هذا الكتاب نوقشت بايجاز المقارنة بين الدسم والزيوت التي تعد استرات الغليسرول والحموض الدسمة . يحتوي الكثير منها وخاصة ذات الأصل النباتي أو البحري على حموض دسمة غير مشبعة ولهذه نقاط انصهار منخفضة وتكون أكثر عرضة للاكسدة من مماثلاتها المشبعة . وقد وضح ذلك بمقارنة بين ثلاثي الكتانين (اللينولين) Trilinolein وثلاثي الشمعين (الاستيارين) Tristearin :

$$\begin{array}{l} CH_2O_2C(CH_2)_7CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_4CH_3 \\ | \\ CHO_2C(CH_2)_7CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_4CH_3 \\ | \\ CH_2O_2C(CH_2)_7CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_4CH_3 \end{array}$$

ثلاثي الكتانين (اللينولين)

ثلاثي غليسريد حمض الكتان (اللينولياك) linoleic

ن . أ . ـ 13° م

آني التأكسد بالهواء

$$\begin{array}{l} CH_2O_2C(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CHO_2C(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH_2O_2C(CH_2)_{16}CH_3 \end{array}$$

ثلاثي الشمعين (الاستيارين)

ثلاثي غليسريد حمض الشمع (الاستياريك)

ن . أ . 73° م

ثابت نوعاً ما تجاه الأكسدة

تجرى الهدرجة بقصد انقاص عدم الاشباع هذا ، وذلك لرفع نقطة الانصهار و (أو) زيادة المقاومة لخسف المادة التأكسدي . وهكذا تعطي هدرجة الزيوت النباتية التي تكون سائلة في درجة حرارة الغرفة دسماً صلبة يمكن استعمالها في صنع المرغرين .

تتم الهدرجة في الطور السائل باستخدام وسيط من النيكل المحمول معلقاً في الزيت وتستخدم درجات حرارة تتراوح ما بين 130° و 170° م وضغوط تصل إلى 4 أجواء تقريباً . أكثر العمليات شيوعاً هي العملية على الطريقة الدفعية batchwise ، وقد تم انتاج دفعات وصلت كمية الواحدة منها 32 طناً تقريباً . وليس الهدف في هذه العمليات انتاج مركب كيماوي فريد ، بل الحصول على منتج ذي مجموعة خاصة من الخواص التقنية وقد صممت العمليات لبلوغ هذا الهدف . ففي صناعة المرغرين ، مثلاً ، تكون خواص مَدّه ، التي يحددها المجال الذي تنصهر فيه المادة بالاضافة إلى عوامل أخرى ، ذات أهمية كبيرة . ومن المهم معرفة كيف يمكن تحقيق الخواص المرغوبة .

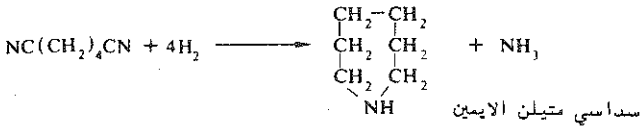
9 ـ 4 هدرجة الأديبونتريل Hydrogenation of Adiponitrile

تقدم هدرجة الأديبونتريل الطريقة الرئيسة للحصول على سداسي متيلن ثنائي الأمين وهو أحد أحاديات الحد monomers المستخدمة في صناعة النيلون 66 .

$$NC(CH_2)_4CN + 4H_2 \longrightarrow H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2NH_2$$

يمكن انجاز التفاعل بحضور وسيط النيكل أو الكوبالت المحمول في درجة حرارة تتراوح ما بين 120° م و 170° م وضغط يتراوح ما بين 270 جواً و 400 جو .

ويمكن أن تحدث تفاعلات ثانوية تقود إلى تشكل سداسي متيلن الأيمين ومتعددات الأمين



$$2NC(CH_2)_4CN + 8H_2 \longrightarrow H_2N(CH_2)_6NH(CH_2)_6NH_2 + NH_3$$

من المعتقد أن هذه التفاعلات الثانوية تشتمل على هجوم الأمينات هجوماً نوكليوفيلياً على الايمينات المتكونة كمركبات وسطية في اثناء الهدرجة :

$$RC{\equiv}N \xrightarrow{H_2} RCH{=}NH \xrightarrow{H_2} RCH_2NH_2$$

$$RCH{=}NH + RCH_2NH_2 \rightleftharpoons R{-}\overset{\overset{NH_2}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}{-}NHCH_2R$$

$$\rightleftharpoons RCH{=}NCH_2R + NH$$

$$RCH{=}NCH_2R \xrightarrow{H_2} RCH_2NHCH_2R$$

يمكن اعاقة تشكل المنتجات الثانوية إلى درجة كبيرة بإنجاز الهدرجة بحضور النشادر الذي يعتقد أن له تأثيراً في ازاحة التوازنات المبينة في الأعلى إلى اليسار . ويزعم التوصل إلى مراديد تفوق 95 ٪ .

يحضر الأديبونتريل بعدد من العمليات . تشمل العملية الأصلية التي شاع استخدامها بلمهة ملح الأمونيوم لحمض الأديبيك .

$$NH_4^+\ {}^-O_2C(CH_2)_4CO_2^-\ NH_4^+ \longrightarrow NC(CH_2)_4CN + 4H_2O$$

يمكن تحقيق هذا التفاعل بمعالجة حمض الأديبيك بزيادة من النشادر في درجة حرارة تتراوح ما بين 300° و 450° م بحضور وسيط مثل حمض الفسفور أو الفسفات .

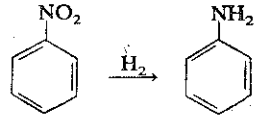
ومن الطرائق الحديثة التي حققت نجاحاً متزايداً الطريقة التي تعتمد على التماثر ثنائي الحد الهدرجي الالكتروليتي (الكهربليتي) electrolytic hydrodimerisation للأكريلونتريل :

$$2CH_2 = CHCN + 2H^- + 2e \rightarrow NC(CH_2)_4\,CN + 4H_2O$$

تستخدم هذه الطريقة شركة Monsanto في الولايات المتحدة والمملكة المتحدة .

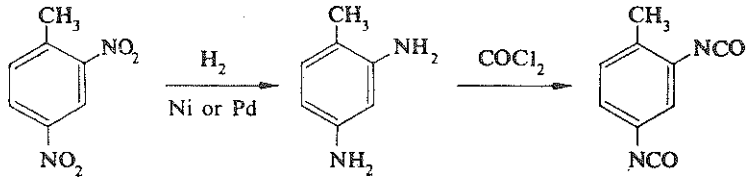
9 ـ 5 هدرجة نترو العطريات Hydrogenation of Nitroaromatics

تعد هدرجة نترو البنزن من أهم الطرائق للحصول على الانيلين :



وهي تنجز ، عموماً ، في الطور الغازي ويستخدم فيها كلا المفاعلان المفاعل ذو السرير الثابت والمفاعل ذو السرير الانسيابي . وفي احدى العمليات ينجز التفاعل في مفاعل ذي سرير انسيابي على وسيط من نحاس على سيليس في درجة حرارة تبلغ 270° م تقريباً ، وفي الضغط الجوي . وتزاح الحرارة المنتشرة من التفاعل بتبريد أنابيب ملتفة مغمورة في السرير الانسيابي . تستعمل في هذا التفاعل زيادة كبيرة من الهيدروجن (تبلغ النسبة المولية للهيدروجن ونترو البنزن 9 : 1) ويبلغ المردود 98 ٪ على الأقل .

وتعد هدرجة مزيج من 4,2 ـ و 6,2 ـ ثنائي نترو التولوئن (والذي يكون غالباً بنسبة 80 : 20 للأسباب التي اشير اليها في المقطع 7 ـ 4) خطوة في عملية تحضير المركب الوسطي متعدد الأورتان الهام ألا وهو ثنائي ـ ايزو سيانات التولوئن (TDI) :



+ المماكب ـ 6,2 + المماكب ـ 6,2 + المماكب ـ 6,2

تنجز الهدرجة في الطور السائل ، ذلك لأن اجراءه في درجات الحرارة الضرورية للعملية في الطور الغازي يجعل ضروب ثنائي نتروالتولوئن محفوفة بخطر الانفجار . يستخدم في هذا التفاعل النيكل أو البلاتين أو البالاديوم مواد وسيطة ؛ كما تستخدم مجموعة من الشروط . وفي احدى هذه العمليات يعالج محلول من مركبات ثنائية النترو في المتانول بالهيدروجن بحضور وسيط معلق من نيكل راني في درجة الحرارة 90° م والضغط 50 جواً .

شاع انجاز تفاعل ثنائيات الأمين مع الفوسجين المنحلين في اورتو ثنائي كلور البنزن في سلسلة من المفاعلات في درجة حرارة ترتفع من 20° م إلى 190° م . يشتمل التفاعل على تشكل كلوريد الكرباموبل ثم نزع كلور الهيدروجن منه :

$$RNH_2 + ClC(=O)Cl \longrightarrow RNHC(=O)Cl + HCl$$

$$RNHC(=O)Cl \longrightarrow RN=C=O + HCl$$

ينتج عدد من الأمنيات العطرية بهدرجة مركبات النترو وإن كان ذلك على سلم أصغر مما هو في المثالين السابقين

السلم النموذجي للعملية (أنيلين) : من 25000 إلى 100000 طن في العام

الطاقة الانتاجية للأنيلين في المملكة المتحدة 1978 : 115000 طن

أنتاج الولايات المتحدة من الانيلين 1977 : 265000 طن

السلم النموذجي للعملية (TDI) : من 10000 إلى 45000 طن في العام .

بلغت الطاقة الانتاجية لـ TDI في الولايات المتحدة عام 1977 : 379000 طن في العام .

9 ـ 6 التفكك الهيدروجي لاسترات الحموض الدسمة

Hydrogenolysis of Fatty Acid Esters

يشتمل التفكك الهيدروجني ، كما يدل على ذلك اسمه ، على فصم المادة المعالجة بالهيدروجن إلى شظايا . ويعد التفكك الهيدروجني لاسترات الحموض الدسمة طريقة هامة في تحضير أغوال مستقيمة السلسلة من الدسم والزيوت . ويمكن انجاز التفاعل على الغليسريدات الثلاثية نفسها ، غير أن الغليسرول المتحرر يعيق عزل الأغوال ، ولذلك شاع استخدام الاسترات المتيلية المتكونة من معالجة الجليسريدات الثلاثية بالمتانول بحضور متوكسيد الصوديوم :

$$3MeOH + \begin{array}{l} CH_2O_2CR \\ | \\ CHO_2CR \\ | \\ CH_2O_2CR \end{array} \xrightarrow{NaOMe} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3RCO_2Me$$

ينجز التفكك الهيدروجني في درجات حرارة تتراوح ما بين 290° م إلى 370° م و 200° ضغط جوي وبحضور وسيط هو مزيج معقد من أكسيد النحاس وأكسيد الكروم معلق في المزيج التفاعلي ، ويستخدم عادة إجراء مستمر :

$$RCO_2Me + 2H_2 \longrightarrow RCH_2OH + MeOH$$

نظراً لكون الدسم والزيوت المستخدمة مواداً خاماً مؤلفة من غليسريدات ثلاثية مختلطة لعدد من الحموض الدسمة فإن التفكك الهيدروجني يعطي مزائج من الأغوال . تجزأ هذه إلى قطفات تتناسب ومتطلبات السوق . ولا تعزل الأغوال بشكلها الصرف عادة . وهكذا قد يحتوي غول الغار (غول اللوريل) (دوديكانول — 1) على مقادير متفاوتة من الأغوال C_{10} و C_{14} و C_{16} . وغالباً ما تكون أمثال هذه المزائج مناسبة تماماً للتطبيقات التي تتطلب الأغوال . كما يمكن تحضير الأغوال الدسمة اصطناعاً أيضاً (انظر المقطع 10 ـ 11) .

إن للأغوال الدسمة كثير من التطبيقات المتنوعة أهمها صنع عملاء التنشيط السطحي Surface – active agents . وكمثال هام على ذلك نذكر صناعة كبريتات الغاريل (اللوريل) والصوديوم :

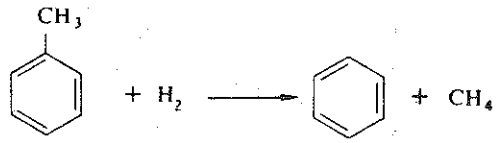
$$C_{12}H_{25}OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_{12}H_{25}OSO_3H \xrightarrow{NaOH} C_{12}H_{25}OSO_3Na$$

تستعمل كبريتات الغاريل (اللوريل) والصوديوم استعمالاً واسعاً في معاجين الأسنان وأنواع الشامبو والمنظفات المنزلية الخفيفة .

9 ـ 7 نزع الألكيل الهدرجي Hydrodealkylation

إن نسب البنزن والتولوئن وضروب الكسيلن المنتجة بالاصلاح الوسطي Catalytic reforming لا تتفق كما أشير في المقطع 4 ـ 10

والحاجة إلى هذه المواد في التطبيقات الكيماوية لأن مقادير التولوئن وضروب الكسيلن المنتجة هي أكثر كثيراً مما هو مطلوب . إن عمليات نزع الألكلة الهدرجي تؤمن وسيلة لاعادة هذا الخلل في التوازن إلى وضعه الطبيعي وذلك بتحضير البنزن من التولوئن ، أو أحياناً ، من المركبات العطرية الحاويه ثمان ذرات كربون :



يمكن إنجاز نزع الألكيل الهدرجي إما وساطياً أو حرارياً فقط ، ويبدو أن هاتين الطريقتين تستخدمان تقريباً إلى المدى نفسه .

ففي نزع الألكيل الهدرجي الوساطي يفاعل الهيدروجن واللقيم العطري بنسبة مولية تتراوح ما بين 5 و 10 : 1 في درجة حرارة تتراوح ما بين 540° م إلى 650° م وضغط يتراوح ما بين 33 و 53 جواً على وسيط مثل وسيط الكروم — ألومين . وتميل درجات الحرارة المستعملة في نزع الألكيل الهدرجي الحراري إلى أن تكون أعلى نوعاً ما (من 650° م إلى 760° م) . ويزعم أن مراديد البنزن تصل في كلتا الحالتين إلى 99 ٪ . ويتشكل خلال العملية قليل من ثنائي الفنيل الذي يمكن تدويره إلى المفاعل.

يتحدد المدى الذي يبلغه تشغيل تفاعل نزع الألكيل الهدرجي في أي وقت من الأوقات بالأسعار النسبية للتولوئن والبنزن . فإذا كان سعر التولوئن في المزيج الغازوليني أعلى من سعر البنزن فلا معنى عندئذ لإنشاء معامل نزع الألكيل الهدرجي . وهكذا فإن أهمية نزع الألكيل الهدرجي مصدراً للبنزن متفاوتة تفاوتاً تاماً . كما أنها تتوقف على الموقع الجغرافي ،

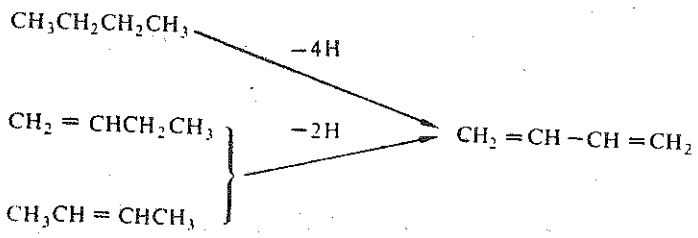
فهي لذلك أكثر أهمية في الولايات المتحدة منها في أوروبة الغربية واليابان . وهذا يعكس الأهمية الكبيرة للاصلاح الوساطي مصدراً للحصول على الفحوم الهيدروجنية العطرية في الولايات المتحدة .

بلغ انتاج الولايات المتحدة من البنزن بنزع الألكيل الهدرجي عام 1976 : 1900000 طن .

9 ـ 8 نزع الهيدروجن من ن ـ البوتان وضربي ن ـ البوتن .

Dehydrogenation of n – Butane and n – Butenes

تحتاج صناعة ضروب المطاط الاصطناعي والمتماثرات الأخرى إلى كمية كبيرة من البوتاديين وكنا قد رأينا سابقاً (المقطع 4 ـ 1) أن البوتاديين هو منتج ثانوي في انتاج الاتيلن بتكسير النفتا . وفي الأقطار التي تعد فيها هذه الطريقة طريقة رئيسة في صنع الاتيلن كما في أوروبة واليابان فان جميع المتطلبات من البوتاديين يمكن الحصول عليها من هذا المصدر . غير أنه في الولايات المتحدة حيث يحضر القسم الأعظم من الإتيلن بتكسير الإتان والبروبان فان المقدار المتوفر من البوتاديين المنتج ثانوياً لا يكفي لتلبية الطلب عليه ، ولذلك فقد اقتضت الحاجة إلى تشغيل اجراءات نوعية لانتاج البوتاديين . تشتمل العمليات المستخدمة على نزع الهيدروجن من ن ـ البوتان وضربي ن ـ البوتن :



وأثناء إعداد هذا الكتاب كان ما يزيد بعض الشيء عن نصف انتاج البوتاديين في الولايات المتحدة يتم بنزع الهيدروجن من البوتن والبوتان ومع ذلك فقد هبطت هذه النسبة منذ بدىء إستعمال اللقائم السائلة في انتاج الاتيلن .

أنتج البوتاديين على نطاق واسع للمرة الأولى خلال الحرب العالمية الثانية وذلك عندما توقفت الإمدادات بالمطاط الطبيعي ، مما أدى إلى وضع برنامج خاص وسريع لانتاج المطاط الإصطناعي في الولايات المتحدة . ونظراً لوقوع الاختيار على المطاط SBR بقصد تطويره ، ولما كان هذا المطاط متماثر تشاركي للبوتاديين ـ الإستيرن فقد تطلب ذلك كميات كبيرة من البوتاديين (والاستيرن) . وسرعان ما تطورت إجراءات نـــزع الهيدروجن من البوتان والبوتن وبدأت في الانتاج . وما أن حل العام 1944 حتى بلغت الطاقة الانتاجية للبوتاديين في الولايات المتحدة 275000 طن سنوياً في منشآت تعتمد على ضربي البوتن و 75000 طن سنوياً في منشآت تعتمد على البوتان . وقد حضرت كميات قليلة منه باجراء يعتمد على الاتانول (وقد هجر الآن) ، كما حضرت كميات أخرى باجراء يعتمد على التكسير الحراري .

يمكن إنجاز نزع الهيدروجن من ضربي ن ـ البوتن باستخدام تشكيله من الوسطاء . فوسيط شيل « 205 » مثلاً يتألف من أكسيد الحديد المحتوي على مقادير صغيرة من أكسيد الكروم وكربونات البوتاسيوم ؛ ووسيط داو «B» (Dow B) وهو فوسفات النيكل والكلسيوم .

تتراوح درجات حرارة التشغيل ما بين 600° و 690° م . وعلى الرغم من أن استعمال درجات حرارة مرتفعة يزيد سرعة التفاعل ويؤثر في موضع التوازن تأثيراً مؤاتياً إلا أنه يميل إلى القيام بتكسير اللقيم تكسيراً

حرارياً وتماثر البوتاديين . ويستعمل البخار ممدداً لإنقاص الضغط الجزئي للفحوم الهيدروجنية بغية زيادة مردود التفاعل . كما أنه ينقص سرعة ترسب الكربون على الوسيط بتحويله إلى أول أكسيد الكربون وذلك بتفاعل غاز الماء . يستعمل البخار والبوتن بنسب مولية 8 : 1 و 20 : 1 وذلك عند استعمال وسيطي شيل وداو على الترتيب . ينجز التفاعل في مفاعلات كظيمة ذات سرير ثابت حيث يسخن اللقيم وبخار الماء إلى 595° م و 700° م تقريباً على الترتيب . تتراوح مراديد التفاعل ما بين 75 ٪ و 90 ٪ وبتحويلات تتراوح ما بين 30 و 40 ٪ .

وعلى الرغم من أن استعمال البخار ينقص ترسب الكربون ، إلا أنه لا يلغيه تماماً ، ويفقد الوسيط فعاليته في أثناء الاستعمال . وهكذا ينبغي أن يجدد دورياً بامرار البخار أو الهواء خلال سرير الوسيط (Catalytic bed).

إن صنع البوتاديين من البوتان يطرح مشاكل تفوق مشاكل صنعه من ضربي البوتن . فمثلاً في شروط متماثلة من الحرارة والضغط يكون التحول إلى بوتاديين أقل كثيراً مما هو مع ضربي البوتن . وهكذا في درجة الحرارة 750°م والضغط الجوي تبلغ النسبة القصوى لتحول البوتان إلى بوتاديين 14٪ بالمقارنة مع 50 ٪ تقريباً لتحول ضربي البوتن إلى بوتاديين . ومع ذلك فان التوازن حساس جداً تجاه الضغط ويكون التحول التوازني إلى بوتاديين في درجة الحرارة نفسها وضغط يبلغ 0٫167 جواً مساوياً 49 ٪ .

ويزداد الوضع تعقيداً نتيجة لحقيقة أن التمديد البخاري لا يمكن استعماله لتحقيق ضغوط جزئية لأن البخار يخمل الوسطاء المستعملة (الألومين — كروم) . وهكذا فإنه من الضروري التشغيل في ضغوط مخففة جداً . وهذا ما يؤدي إلى نشوء مشاكل مختلفة منها ضرورة حماية الجملة من تسرب الهواء وذلك لتجنب إمكانية حدوث انفجارات . وبما

أنه لا يمكن أيضاً تحقيق التأثير المفيد للبخار على تلوث الوسيط فمن الضروري تجديد الوسيط مراراً وتكراراً .

لقد طورت شركة إجراء هودري (Houdry Process Corporation) في الولايات المتحـــدة أثناء الحرب العالمية الثانية أول إجـــراء تجاري ناجح لتحويل البوتان إلى بوتاديين بمرحلة واحدة . وهو إجراء حلقي Cyclic يجدد فيه الوسيط دورياً بحرق الكربون المترسب عليه خلال التفاعل . وتستخدم الحرارة المتولدة في تأمين الحرارة اللازمة لتفاعل نزع الهيدروجن . يسخن البوتان إلى الدرجة 620° م ثم يمرر تحت ضغط 0.2 جو إلى مفاعل يحتوي على سرير الوسيط في درجة الحرارة نفسها . يسبب التفاعل الماص للحرارة خفض درجة حرارة الوسيط وما إن يبلغ 600° م تقريباً حتى يوقف لقيم البوتان وينظف المفاعل تحت الفراغ لإزاحة الفحوم الهيدروجنية ، ثم يمرر تيار من الهواء المسخن مسبقاً لحرق الكربون المترسب . إن حرارة احتراق الكربون ترفع درجة حرارة سرير الوسيط إلى الدرجة 620°م تقريباً . وينظف المفاعل لإزاحة الهواء لتبدأ دورة نزع الهيدروجن التالية . تستغرق الدورة الكاملة من العمليات من 15 إلى 30 دقيقة تقريباً . يحتوي المعمل عادة على خمسة مفاعلات على الأقل وذلك لتأمين الانتاج باستمرار . يبلغ المردود حوالي 60 ٪ بتحويل يبلغ 30 ٪ تقريباً .

السلم النموذجي للعملية : 10000 إلى 450000 طن في العام

بلغ انتاج الولايات المتحدة عام 1977 (الكلي) : 1446000 طن .

9 ـ 9 نزع الهيدروجن من الألكانات النظامية العليا

Dehydrogenation of Higher n – Alkanes

لقد ازدادت في السنوات الأخيرة أهمية صنع مزائج من الألكنات الخطية بنزع الهيدروجن وساطياً من الألكانات بغية استخدامها في صناعة

المنظفات . واللقيم هو مزيج من ألكانات نظامية تتراوح ما بين C_{10} و C_{14} تفصل من الجزء الكيروسيني باجراء المنخل الجزيئي Molecular Sieve Process أو بتشكيل معقد البولة (Urea) . ولم تتم بعد معرفة تفاصيل عملية نزع الهيدروجين ، وإن كان يعتقد أن التفاعل يجري في درجات حرارة تتراوح في مجال 500° م مع استخدام معدن نبيل أو أكسيد معدني وسيطاً . تصل نسبة التحويل إلى 10 ٪ ويبلغ مردود الألكنات الخطية حوالى 90 ٪ . إن العمل في تحويل منخفض ضروري لتجنب تشكل الديينات . وتتوزع الرابطة المزدوجة في الألكنات الناتجة عشوائياً على طول السلسلة الألكيلية.

إن فصل مزيج الألكنات من الألكانات غير المتحوله أمر صعب بسبب تقارب نقاط غليانها . إن الطريقة الشائعة عند استخدام هذا الإجراء هو استخدام مزيج ألكاني / ألكني كما هو في ألكلة البنزن (المقطع 7 ـ 14) . لا تتفاعل الألكانات ويعاد تدويرها إلى مرحلة نزع الهيدروجين .

9 ـ 10 نزع الهيدروجين من اتيل البنزن

Dehydrogenation of Ethylbenzene

يعد نزع الهيدروجين من اتيل البنزن الناتج من أتيلة البنزن (المقطع 7 ـ 12) الطريقة التجارية الرئيسة للحصول على الإستيرن .

$$PhCH_2CH_3 \longrightarrow PhCH=CH_2 + H_2$$

وخلال السنوات الأخيرة غدا الانتاج المشترك للإستيرن مع أكسيد البروبيلن بطريقة هالكون Halcon (المقطع 5 ـ 8) هاماً في عدد محدود من البلدان .

يستعمل الاستيرن في صنع المتماثرات وخاصة متعدد الاستيرن والمطاط SBR . والوسطاء المستعملة في نزع الهيدروجين من إتيل البنزن هي

من النمط نفسه المستخدم في نزع هيدروجن ضربي البوتن ، ونذكر منها أكسيد الحديد المعالج بأكسيد الكروم وكربونات البوتاسيوم المستعمل على نطاق واسع . وهناك طريقتان رئيستان لعملية نزع الهيدروجن تختلفان باختلاف نموذج المفاعل المستخدم . ففي الطريقة التي طورت أصلاً في الولايات المتحدة يوضع الوسيط في المفاعل الكظيم adiabatic على شكل سرير فريد ، وتقدم الحرارة اللازمة للتفاعل بمزج بخار مسخن لدرجة عالية مع لقيم اتيل البنزن الداخل إلى المفاعل . أما في الطريقة المطورة في ألمانيا فيستعمل مفاعل وساطي انبوبي وتقدم الحرارة اللازمة بامرار غازات حارة حول الأنابيب .

عندما يستعمل مفاعل كظيم adiabatic فإن التفاعل الماص للحرارة يسبب انخفاض درجة الحرارة حالما تمر الغازات عبر السرير الوساطي ، ولكي تكون درجة الحرارة عند مخرج السرير مرتفعة ارتفاعاً كافياً لتسمح بانجاز تحويل مقبول فإن على الغازات الداخلة إلى السرير أن تكون مرتفعة نسبياً . يلقم إتيل البنزن في المفاعل في درجة حرارة تتراوح ما بين 520° م و 550° م ويمرر البخار في درجة حرارة تبلغ 720° م بنسبة 2.6 كغ بخار / 1 كغ اتيل البنزن ، فتبلغ درجة حرارة المزيج الناتج 650° م ، وتكون درجة حرارة الدفق الخارج من السرير 590° م تقريباً . تسبب درجات الحرارة العالية في القسم الأول من السرير إلى تكسير مقدار محسوس من إتيل البنزن إلى بنزن وتولوئن بمردود يبلغ 3 و 5 ٪ تقريباً على الترتيب . وتتراوح مراديد الاستيرن ما بين 88 و 91 ٪ . يتم الحصول على تحويل مقداره 40 ٪ تقريباً .

وفي المفاعل الأنبوبي يمكن التحكم بدرجات الحرارة على طول السرير مما يسمح بخفض تكسير إتيل البنزن إلى الحد الأدنى . يتم الحصول على مراديد قدرها 93 ٪ تقريباً بتحول قدره 40 ٪ . وعلى الرغم من

ارتفاع مردود التفاعل في حالة المفاعل الأنبوبي إلا أن ارتفاع كلفته تحد من استعماله مما يجعل استعمال المفاعلات الكظيمة أوسع انتشاراً .

وبما أن الاستيرن يتماثر بسرعة في درجات حرارة مرتفعة فهو يعزل من منتجات التفاعل بالتقطير المجزأ تحت ضغط منخفض لإنقاص درجات الحرارة الى حدها الادنى .

السلم النموذجي للعملية : 50000 إلى 300000 طن في العام

بلغت الطاقة الانتاجية لهذه المادة في المملكة المتحدة عام 1978 : 520000 طن .

أما في الولايات المتحدة فبلغت عام 1977 : 3095000 طن

9 ـ 11 نزع هيدروجن المتانول Dehydrogenation of Methanol

لقد حضر الفورم ألدهيد تجارياً بنزع الهيدروجن من المتانول منذ العام 1888 ، ولا زالت هذه الطريقة أكثر الطرق أهمية في صنع الفورم ألدهيد وقد أنتج من الألكانات الدنيا بالأكسدة الجذرية الحرة في الطور الغازي (المقطع 5 ـ 10) وليس لهذه الطريقة الآن إلا أهمية محدودة جداً .

هناك طريقتان مستعملتان في نزع الهيدروجن . وفي الطريقة الأكثر أهمية على ما يبدو يعالج المتانول بمقدار محدود من الهواء على سطح وسيط من الفضة أو النحاس في درجات حرارة تتراوح ما بين 450° م و 600° م . وفي شروط كهذه يحدث تفاعلان اجماليان : أكسدة ناشرة للحرارة ونزع للهيدروجن ماص للحرارة :

$$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_2=O + H_2O \qquad \Delta H = -154 \text{ كيلوجول مول}^{-1}$$

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2=O + H_2 \qquad \Delta H = +84 \text{ كيلوجول مول}^{-1}$$

وتسوى نسبة المتانول / الهواء بحيث تتوازن حرارات التفاعل لاعطاء درجة الحرارة المطلوبة . وهكذا لا ضرورة للتسخين أو التبريد ، ويمكن استعمال مفاعل كظيم بسيط . يحتوي اللقيم المزيج متانول / هواء على 30 إلى 50 ٪ من المتانول حجماً . ويتم الحصول على مراديد تتراوح ما بين 85 و 95 ٪ في تحويلات تبلغ 65 ٪ تقريباً .

أما في الطريقة الرئيسة فينجز التفاعل بمزيد من الهواء على وسيط أكسيدي يكون عادة أكسيد الموليبدن المدعم بأكسيد الحديد في درجة حرارة 350° إلى 450° م . وتتطلب هذه الحالة استخدام مفاعل أكثر تعقيداً نظراً لضرورة التبريد . ويزعم بأن التحويل يتم بصورة كاملة ، كما يزعم بأن المراديد تتجاوز 90 ٪ .

إن الفورم ألدهيد غاز (ن. غ . — 20° م) وهو لا يخزن أو ينقل في الحالة الحرة سواء كان غازاً أو سائلاً ، لأنه سرعان ما يتماثر ، ولذلك يقدم عادة على هيئة محلول مائي يبلغ تركيزه عادة 37 ٪ . ويمكن أن يحدث التماثر حتى في المحلول ، ويحتوي محلول الفورم ألدهيد عادة على نسبة مئوية صغيرة من المتانول الذي يعمل مثبتاً .

ونظراً لوجوب نقل 1.7 كغ من الماء مع كل 1 كغ من الفورم ألدهيد ، لذا فإن تكاليف نقله بالمقارنة مع تكاليف نقله على هيئة فورم ألدهيد تركيزه 100٪ مرتفعة . ولهذا يتجنب نقل كميات كبيرة منه إلى مسافات بعيدة ويفضل نقل المتانول بدلاً منه ليجري انتاج الفورم ألدهيد من المتانول في المعامل المستهلكة الكبيرة . ونتيجة لذلك كان الميل إلى تركيز الصنع في عدد صغير من المعامل الكبيرة أقل كثيراً مما يحصل عادة بالنسبة للكيماويات العضوية الأخرى كبيرة الحمولة . ففي الولايات المتحدة مثلاً بلغ عدد المعامل المنتجة للفورم ألدهيد في العام 1975 رقماً قدره 52 معملاً مقابل 12 معملاً للمتانول .

يستعمل الفورم ألدهيد بصورة رئيسة في صنع راتنجات الفنول — فورم الدهيد والميلامين — فورم ألدهيد والبولة — فورم ألدهيد (أنظر المقطعين 11 ـ 8 و 11 ـ 9)

السلم النموذجي للعملية : 10000 — 200000 طن سنوياً

بلغ انتاج هذه المادة في المملكة المتحدة في العام 1977 : 147000 طن

وبلغ انتاجها في الولايات المتحدة في العام نفسه : 1021000 طن .

9 ـ 12 نزع الهيدروجن من الاتانول Dehydrogenation of Ethanol

بقيت عملية نزع الهيدروجن من الاتانول ، الذي كان يحضر بالتخمر والذي يحضر الآن عادة باماهة الاتيلن (المقطع 8 ـ 3) لسنوات عديدة الطريقة الرئيسة في انتاج الأسيت ألدهيد :

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{-2H} CH_3CHO$$

يمكن انجاز التفاعل على وسيط من الفضة باجراء أكسدة — نزع هيدروجن موحد من النمط المستخدم في صنع الفورم ألدهيد . ويتم الحصول على مراديد تقارب 90 ٪ في تحويل يصل الى 50 ٪ تقريباً . كما يستعمل تفاعل نزع الهيدروجن على وسيط من النحاس المدعم بأكسيد الكروم في درجة حرارة تتراوح ما بين 260° م و 290° م وهو يعطي المراديد والتحولات نفسها . ومن الضروري في هذه الحالة تقديم الحرارة اللازمة إلى المفاعل وكما رأينا في المقطع 5 ـ 11 فقد حل إجراء ووكرشيمي Wacker Chemie على نطاق واسع محل هذه الطريقة في انتاج الأسيت ألدهيد .

السلم النموذجي للعملية : 30,000 إلى 90,000 طن في العام

9 ـ 13 نزع الهيدروجن من الغول ايزو البروبيلي

Dehydrogenation of Isopropyl Alcohol

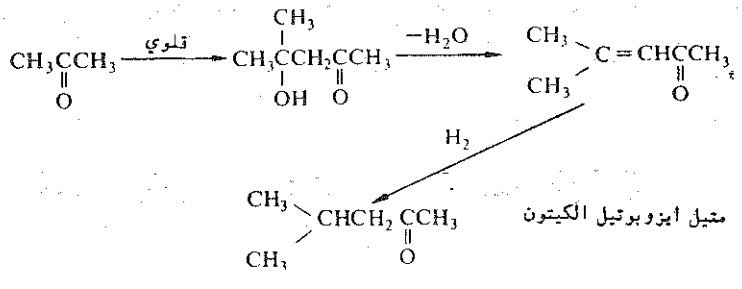
يصنع الأسيتون بنزع الهيدروجن من الغول ايزوالبروبيلي :

$$CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3 \xrightarrow{-2H} CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH$$

ينجز تفاعل نزع الهيدروجن غالباً على وسيط من النحاس أو الشبه في درجة حرارة تتراوح ما بين 400° م و 480° م . ويفوق المردود 90 ٪ في تحويلات تتراوح ما بين 75 و 78 ٪ . كما يمكن انجاز التفاعل على أكسيد الزنك المرسب على حجر الخفان في درجة حرارة 380° م تقريباً وبذلك يتم التوازن بين تفاعلات الأكسدة ـ نزع الهيدروجن .

وخلال الخمس والعشرين سنة الماضية أمكن الحصول على كميات جوهرية من الأسيتون منتجاً ثانوياً لصنع الفنول باجراء الكومن (المقطع 5ـ2) وإلى مدى أقل من الاجراءات الأخرى كصنع حمض الخل من النفقا الخفيفة (المقطع 5 ـ 5) . لقد تجاوزت كمية الاسيتون المنتج الثانوي الآن ما يحضر منه بنزع الهيدروجن .

يستعمل الاستون محلاً ومادة وسطية في صنع عدد من الكيماويات مثل مثنى الفنول A (المقطع 7 ـ 16) ومتاكريلات المتيل (المقطع 8 ـ 12) ومتيل ايزوبوتيل الكيتون :



السلم النموذجي للعملية : 30,000 إلى 150,000 طن في العام

بلغ انتاج المملكة المتحدة من الاسيتون في العام 1977 (جميع المصادر) : 144000 طن

كما بلغ انتاج الولايات المتحدة من الاسيتون في العام 1977 (جميع المصادر) : 973,000 طن

9 ـ 14 نزع الهيدروجن من الغول البوتيلي الثانوي

Dehydrogenation of S – Butyl Alcohol

يصنع متيل إتيل الكيتون من الغول البوتيلي الثانوي بنزع الهيدروجن على وسيط من النحاس وفي شروط مشابهة لتلك المستخدمة في صنع الاسيتون من الغول ايزو البروبيلي .

$$CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3 + H_2$$

وهو يستعمل استعمالاً رئيساً في التطبيقات التي تستخدمه محلاً .

السلم النموذجي للعملية : 25000 إلى 45000 طن في العام

بلغت الطاقة الانتاجية للملكة المتحدة في العام 1978 : 80000 طن

وبلغت في الولايات المتحدة في العام 1977 : 230000 طن

9 ـ 15 الهيدروفرملة ـ فكرة عامة Hydroformylation – General

تقدم الهيدروفرملة أو كما تدعى غالباً تفاعل أوكسو* OXO طريقة قيمة جداً لصنع الأغوال الأولية انطلاقاً من الغول البروبيلي النظامي فما

* أطلق العلماء الألمان التسمية OXO على هذا التفاعل لأن المنتجات البدائية هي مركبات الكربونيل التي تعرف في الألمانية باسم مركبات أوكسو .

فوقه . تم اكتشاف التفاعل الذي يشتمل على معالجة الالكنات بأول أكسيد الكربون والهيدروجن بحضور وسيط كوبالتي في ألمانيا في العام 1938 ، وأنشيء معمل لتحقيق عملية الأوكسو هذه في ألمانيا في اثناء الحرب العالمية الثانية . وفي نهاية الحرب تمكنت فرق بحث بريطانية وأمريكية من الحصول على تفاصيل تكنولوجيا هذا الإجراء ، ثم شرع عدد من الشركات ببحثه وتطويره . ففي العام 1948 أنشأت شركة Enjay Chemical Company في الولايات المتحدة معملاً لهذه الغاية وبدأت ICI البريطانية بالانتاج على نطاق واسع في العام 1951 .

وفي الاجراء تعالج الألكنات عموماً بغاز الاصطناع المؤلف تقريباً من نسب متسجزئة من الهيدروجن وأحادي أكسيد الكربون في درجات حرارة تتراوح ما بين 110° م و 180° م وضغوط تتراوح ما بين 150 و 300 جو بحضور وسيط كوبالتي . وتكون أعظم المنتجات الرئيسة عند استعمال الألكنات — 1 المستقيمة السلسلة ألدهيدين قد ينتجان من انضمام H—CHO إلى الرابطة المزدوجة . وهكذا تعطي هيدروفرملة البروبن ن — البوتير ألدهيد وايزوالبوتير ألدهيد :

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2+CO} CH_3CH_2CH_2CHO + CH_3\underset{\underset{CHO}{|}}{C}HCH_3$$

ثم تهدرج الألدهيدات في خطوة منفصلة إلى أغوال .

أما إذا استعملت الالكنات الخطية الأعلى من البروبن فيمكن أن تحدث هجرة الرابطة المزدوجة في أثناء التفاعل ويمكن أن يتشكل أكثر من ألدهيدين :

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2 + CO} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CHO + CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{CHO}{|}}{C}HCH_3 + CH_3CH_2\underset{\underset{CHO}{|}}{C}HCH_2CH_3$$

منتجان رئيسان — منتج ثانوي

ونتيجة لهذه الهجرة ، فإن المنتجات الحاصلة من الألكنات الخطية تكون هي نفسها بغض النظر عن موضع الرابطة المزدوجة في المادة الأولية.

إن كيمياء إجراء أوكسو معقدة جداً ، وهناك عدة تصورات عن آلية التفاعل التي لا يزال الغموض يحيط بها .

هناك اتفاق عام على أن وساطة التفاعل تتم بمركبات كربونيل الكوبالت المنحلة في المزيج التفاعلي . يمكن إضافة ضروب كربونيل الكوبالت المحضرة أو يمكن تحضيرها داخل جهاز التفاعل ، وذلك بمعالجة مركبات كوبالتية أخرى كأملاح الكوبالت مثلاً بغاز الاصطناع . وفيما يلي مثال على النموذج التفاعلي الذي يشكلها :

$$2Co(A)_2 + 8CO + 2H_2 \longrightarrow Co_2(CO)_8 + 4HA$$

$A =$ شرسبة عضوية

تتحكم شروط التشغيل بتركيب الأنواع المحتوية على الكوبالت في المزيج التفاعلي وهو يتوقف بصورة أساسية على الضغط الجزئي لأحادي أكسيد الكربون . إن ضروب كربونيل الكوبالت غير ثابتة في درجات الحرارة المرتفعة ، مما يستلزم ضغطاً جزئياً عالياً لأحادي أكسيد الكربون في الإجراء وذلك لمنع الجملة الوساطية من التفكك إلى الكوبالت المعدني في درجة حرارة التشغيل بتفاعلات من النمط التالي :

$$Co_2(CO)_8 \rightleftharpoons 2Co + 8CO$$

من المحتمل أن تشتمل هيدروالفرملة على هيدريد رباعي كربونيل الكوبالت $HCO(CO)_4$ و / أو هيدريد ثلاثي كربونيل الكوبالت $HCO(CO)_3$ بمثابة نوعين وساطيين فعالين . يتشكل هيدريد رباعي كربونيل الكوبالت بتفاعل ضروب كربونيل الكوبالت مع الهيدروجن ، مثلاً :

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_4$$

ويقترح بأنه يتفكك إلى أحادي أكسيد الكربون وهيدريد ثلاثي كربونيل الكوبالت ، على الرغم من عدم وجود دليل كاف على وجود هذا الأخير :

$$HCo(CO)_4 \rightleftharpoons HCo(CO)_3 + CO$$

ويعتقد أن تشكل الألدهيدات يشتمل على سلسلة تفاعلات من النمط التالي :

$$RCH{=}CH_2 \xrightleftharpoons{HCo(CO)_3} RCH{=}CH_2 \rightleftharpoons RCH_2CH_2Co(CO)_3$$
$$\downarrow$$
$$HCo(CO)_3$$

$$\xrightleftharpoons{CO} RCH_2CH_2Co(CO)_4 \rightleftharpoons RCH_2CH_2COCo(CO)_3$$
$$\xrightarrow{H_2}$$
$$RCH_2CH_2CHO + HCo(CO)_3$$

أما الأحتمال الآخر للتفاعل فهو حدوث اعادة ترتيب المعقد — π كما هو واضح في التفاعل التالي يؤدي إلى تشكل ألدهيد متفرع السلسلة

$$RCH{=}CH_2 \rightleftharpoons RCH(CH_3)Co(CO)_3 \xrightarrow{\text{الخ}} RCH(CH_3)CHO$$
$$\downarrow$$
$$HCo(CO)_3$$

يمكن افتراض آليات مشابهة تشتمل على هيدريد رباعي كربونيل الكوبالت . وفي هذه الحالة فإن تشكل المعقد — π من هيدريد رباعي كربونيل الكوبالت المشبع تساندياً يحدث طارداً جزيئاً من أحادي أكسيد الكربون :

$$RCH{=}CH_2 \;+\; HCo(CO)_4 \rightleftharpoons RCH{=}CH_2 \;+\; CO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad HCo(CO)_3$$

يمكن تفسير تمكيب الألكنات في اثناء هيدروالفرملة بتفاعلات من النمط الذي جئنا على مناقشته :

$$RCH_2CH{=}CH_2 + HCo(CO)_3 \rightleftharpoons RCH_2CH{=}CH_2 \rightleftharpoons RCH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCo(CO)_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad HCo(CO)_3$$
$$\rightleftharpoons RCH{=}CHCH_3 \rightleftharpoons RCH{=}CHCH_3 + HCo(CO)_3$$
$$\downarrow$$
$$HCo(CO)_3$$

9 ـ 16 عمليات هيدروالفرملة التقليدية

Conventional Hydroformylation Processes

كما أشير سابقاً ، ينجز تفاعل هيدروالفرملة باستخدام وسيط كوبالتي تقليدي في درجات حرارة تتراوح ما بين 110° م و 180° م وضغوط تتراوح ما بين 150 و 300 جو . ويمكن ادخال الكوبالت في الجملة بعدة طرائق فعندما يكون الألكن المستعمل سائلاً يمكن ادخال الكوبالت ادخالاً ملائماً بحله في اللقيم على شكل نفتنات الكوبالت أو كربونيل كوبالت مسبق التشكل . وغالباً ما يستعمل محل مع الألكنات الغازية تنحل فيه نفتنات الكوبالت أو كربونيل الكوبالت . وهناك طرائق بديلة يمكن الكوبالت أن يدخل فيها على هيئة أكسيد أو ملح في الألكن السائل أو المحل .

عندما يغادر تيار المنتج مفاعل هيدروالفرملة يكون محتويا على الكوبالت منحلاً ، لذا يجب ازاحته واسعادته قبل أن تمرر المادة إلى المرحلة التالية من العملية . هناك تشكيلة من الطرائق لتحقيق ذلك ، وإن اختيار طريقةازاحة الكوبالت مترابطة مع الطريقة التي يضاف بها الوسيط إلى المفاعل . وقد أشير سابقاً إلى أن ضروب كربو نيل الكوبالت مركبات غير ثابتة في درجات الحرارة العالية والضغوط الجزئية المنخفضة ، وإحدى طرائق ازاحة الكوبالت تشتمل جوهرياً على تخفيف الضغط عن منتجات التفاعل الساخنة وإتاحة الفرصة للتفكك لكي يحدث ، وبعـــد ذلك يمكن فصل الكوبالت المعدني من منتجات التفاعل العضوية وتحويله إلى شكل ملائم لإعادة تدويره إلى المفاعل . كما يمكن انجاز هذا التفكك بالماء أو بمحلول مائي لحمض ما ، وفي هذه الحالة يتم الحصول على الكوبالت على هيئة مزيج من الكوبالت المعدني وأكاسيد الكوبالت وأملاح الكوبالت .

هناك عدة مآخذ على هذه الطرائق أهمها أن انتاج مواد صلبة في أثناء ازاحة الوسيط بامكانه أن يؤدي إلى صعوبات . وتشتمل الطرائق المطورة الأكثر حداثة على استخلاص هيدريد رباعي كربونيل الكوبالت من التيار المنتج . وهكذا اذا عرض التيار المنتج إلى محلول مائي من ثنائي كربونات المغنزيوم أمكن استخلاص هيدريد رباعي كربونيل الكوبالت الحمضي على هيئة ملح حلول في الماء . وعند تحميض الخلاصة الناتجة يتحرر هيدريد رباعي كربونيل الكوبالت الذي يمكن نقلة الى اللقيم الألكني بالاستخلاص (سائل — سائل) أو يمكن ادخاله إلى المفاعل في تيار من غاز الاصطناع .

يهدرج منتج التفاعل الذي نزع منه الكوبالت عموماً دونما حاجة إلى تنقية لاحقة ، إما في الطور البخاري في درجات حرارة تتراوح ما بين 50°م و 250° م والضغط الجوي تقريباً ، أو في الطور السائل في درجات

حرارة مماثلة وضغط يتراوح ما بين 10 و 240 جواً ، والوسطاء المستعملة عادة هي كبريتيد الموليبدن أو النيكل أو الكوبالت .

إذا كانت الألدهيدات هي المنتجات المرغوب فيها كما يحصل أحياناً فانها تعزل بالتقطير من تيار المنتجات المنزوعة الكوبالت .

إن لدرجة حرارة التفاعل والضغط الجزئي لأحادي أكسيد الكربون في تفاعل هيدروالفرملة تأثيراً ملحوظاً على النسبة ما بين المنتجات المستقيمة السلسلة والمتفرعه السلسلة . إن تشكل الألدهيدات المستقيمة السلسلة ، وهي المرغوب فيها عادة ، يكون مفضلاً في درجات الحرارة المنخفضة والضغوط العالية لأحادي أكسيد الكربون . وقد قدم اقتراح لتفسير هذا التأثير وهو أن كلاً من هيدريد رباعي كوبونيل الكوبالت وهيدريد ثلاثي كربونيل الكوبالت فعال وساطياً ، وإن التفاعل الذي يشتمل على رباعي الكربونيل ذي الارتباط التساندي الأشد يعطي نسبة أعلى من المنتجات المستقيمة السلسلة بالمقارنة مع النواتج المتفرعة السلسلة ، ويعتقد أن ذلك يعود لأسباب تجسيمية ويتوقع أن ينخفض مدى تفكك هيدريد رباعي كربونيل الكوبالت إلى هيدريد ثلاثي كربونيل الكوبالت في درجات حرارة منخفضة وضغوط جزئية مرتفعة لأحادي أكسيد الكربون .

يتحدد مدى الاستفادة من تأثيرات درجة الحرارة والضغط في نسبة توزيع المنتجات بعاملين : أولهما إنه على الرغم من أن درجات الحرارة المنخفضة تعطي مراديد أعلى لأكثر المنتجات قيمة إلا أنها تنقص سرعة التفاعل ، بحيث أنه للحصول على معدل انتاج ما ينبغي استعمال مفاعل أكبر من المفاعل المستعمل في درجات الحرارة المرتفعة ، وهذا يقود الى زيادة في تكاليف رأس المال وثانيهما أن ضغوط التشغيل العالية تزيد كذلك من تكاليف رأس المال ، بالاضافة إلى ذلك تكاليف الطاقة اللازمة لضغط الغاز ويبدو

أن الضغط الذي مقداره 300 جو هو أعلى ضغط يتم فيه تشغيل العملية تجارياً .

تتراوح عادة نسبة المنتجات المستقيمة السلسلة الى المنتجات المتفرعة السلسلة في هيدروالفرملة التقليدية ما بين 3 و 4 : 1 .

9 ـ 17 عمليات هيدروالفرملة الجديدة

New Hydroformylation Processes

هناك مأخذان هامان على عملية هيدروالفرملة من النمط الذي نوقش سابقاً . أولاً إن ضرورة التشغيل في ضغوط تقارب 300 جو يؤدي إلى خسائر باهظة في تكاليف التشغيل ، ثانياً إن تشكل المنتجات المتفرعة السلسلة يسبب ضياعاً هاماً في المواد الأولية في كثير من تطبيقات هذه العملية . وقد طورت عمليات هيدروفرملة معدلة تتلافي هذه المآخذ .

لقد تم تلافي المأخذ الأول بالطريقة التي طورتها شركة شل Shell في العام 1960 . وهي تستعمل ، مثلاً ، في معمل هيدروفرملة شل في المملكة المتحدة . وقد حور الوسيط في هذه العملية باضافة فوسفين إليه ، مثل ثلاثي بوتيل الفوسفين ، ومن المحتمل أن يكون الجسيم الفعال معقداً من النمط $HCo(CO)_3(PBu_3)$ تم فيه إبدال احدى لاقطات أحادي أكسيد الكربون بالفوسفين . ولمثل هذه الجمل الوساطية خواص مختلفة جوهرياً من وسطاء أكسو الأصلية . فمثلاً تعمل لاقطة الفوسفين على تثبيت المعقد إلى مدى يمكنه معه التشكل تحت ضغوط جزئية لأحادي أكسيد الكربون أكثر انخفاضاً بكثير . وقد جاء في تقرير أن ضغط التشغيل في عملية شل يبلغ حوالي 30 جواً مما يسمح بتوفيرات جوهرية في تكاليف رأس الماء . والجانب الهام الثاني لهذا النمط من الجمل الوساطية هو أنها تقود إلى انتاج منتجات ذات سلاسل مستقيمة ومنتجات متفرعة السلسلة بنسبة تقارب 7 : 1

وهي أعلى كثيراً مما هي في العملية التقليدية . ويعزى ذلك إلى اتحاد التأثيرات التجسيمية والالكترونية للاقطة الفوسفين في تشكل ألكيل الكربونيل من المعقد — π . كما أن لوسيط الفوسفين المحور فعالية هدرجة بالاضافة الى فعالية هيدروفرملة بحيث يمكن تحضير الأغوال بعملية ذات مرحلة واحدة .

وهناك مع ذلك بعض المآخذ على هذه العملية أهمها أن التفاعل هو أبطأ مما يكون عند استعمال الوسيط التقليدي ، ويتطلب بالتالي مقادير كبيرة من الوسيط المحور . تعتمد اقتصاديات العملية اعتماداً أساسياً على استعادة الوسيط المجدية جداً وإعادة استعماله .

تؤدي فعالية الهدرجة التي تقوم بها الوسطاء إلى إرجاع بعض الألكنات إلى الكانات وهذا يميل إلى إلغاء ميزة المردود التي تميز الهدرجة هذه على هيدرو الفرملة التقليدية ، والتي تتجلى في ارتفاع نسبة المنتجات المستقيمة السلسلة الى المنتجات المتفرعة السلسلة .

تستخدم طريقة طورت حديثاً وسيطاً أساسه الروديوم rhodium-based. تشتغل هذه الطريقة في ضغط يتراوح ما بين 7 و 25 جـواً ودرجة حرارة تبلغ 100° م ، ويزعم أن نسبة المنتجات المستقيمة السلسلة إلى متفرعتها تتراوح ما بين 8 و 16 : 1 ، ويزعم أن هدرجة الألكن تكون في حدها الأدنى .

وبما أن الروديوم معدن ثمين فمن الواضح أنه لكي تكون العملية اقتصادية التطبيق يجب أن تكون الكميات الضائعة من الوسيط منخفضة جداً .

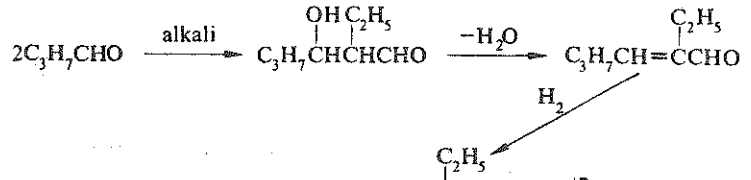
9 ـ 18 منتجات هيدرو الفرملة Hydroformylation Products

لقد حضر صف عريض من المنتجات من البروبيون ألدهيد فما فوق بهيدروالفرملة . وأكثر هذه المنتجات أهمية الأغوال (من C_8 إلى C_{13}) المستعملة في صنع الملدنات plasticisers والمنظفات والغول ايزوالبوتيلي والغول البوتيلي النظامي ونظامي البوتير ألدهيد (ألدهيد الزبدةالنظامي) .

يحضر البروبيون ألدهيد بهيدروفرملة الاتير على سلم صغير نسبياً وتستعمل كميات كبيرة منه لتحضير حمض البروبيونيك بالأكسدة إلا أن بعضه يتهدرج إلى الغول البروبيلي النظامي الذي له بعض الاستعمالات الصغيرة الحمولة كما يستهلك بعضه في تطبيقات صغيرة أخرى . وبما أن حمض البروبيونيك ينتج بكميات كبيرة بمثابة منتج ثانوي في صناعة حمض الخل بأكسدة النفتا الخفيفة ، فإن صنعه من البروبيون ألدهيد ليس مغرياً تجارياً في المناطق التي تتوفر فيها المادة الثانوية بكميات كبيرة . ففي المملكة المتحدة مثلاً يتوفر حمض البروبيونيك منتجاً ثانوياً بكميات تفيض عن الحاجة .

تصنع غالبية معامل الهيدروفرملة المنتجات C_4 . وقد حل صنع نظامي البوتير ألدهيد والغول البوتيلي النظامي بهذه الطريقة إلى حد بعيد محل الطريقة القديمة من الأسيت ألدهيد (المقطع 5 ـ 11) وتعد صناعة اللك laquer المستهلك الأعظم للغول البوتيلي النظامي ، حيث يستعمل هو واستراته محلات ، كما يستعمل الغول ايزوالبوتيلي في هذه التطبيقات . ويستعمل نظامي البوتيرألدهيد على نطاق واسع في صنع 2 ـ اتيل الهكسانول ـ 1 عبر التكاثف الألدولي .

لقد بقي 2ـ اتيل الهكسانول مستعملاً لسنوات عديدة في صناعة الملدنات Plasticisers ، وعلى الرغم من بعض العقبات التي تعترض



2 – اتيل الهكسانول – 1

صنعه ، فقد أمكن تحسين طريقة صنعه بحيث فاقت طرق اصطناع الأغوال C_{18} بهيدروفرملة الألكنات C_7 .

إن للأغوال C_5 عدد من التطبيقات ، فهي تستعمل مثلاً مركبات وسطية في صنع المضافات من أجل ضروب وقود الديزل وزيوت التزليق . إن لأوكسو الأغوال C_6 تطبيقات مماثلة ، وهي تستعمل أيضاً إلى حد ما في صنع الملدنات .

وقد يصنع عدد من المنتجات التي تتراوح ما بين C_8 و C_{13} . وهكذا يصنع مزيج الأغوال المعروفة باسم ايزوأوكتانول* بهيدروفرملة مزيج من الألكنات C_7 الحاصلة من تفاعل البروبن وضروب نظامي البوتن بتأثير وسيط حمضي . وهو يتألف بصورة رئيسة من ضروب ثنائي متيل الهكسانول وضروب متيل الهبتانول . وتعطي هيدروفرملة مزيج الألكنات C_6—C_8 المستقيمة السلسلة والطرفية الرابطة المزدوجة الحاصلة بتكسير الشمع مزيجاً من الأغوال النظامية و 2 — متيل والذي له بعض الميزات التقنية على ايزو أوكتانول . بصنع « النونانول » الحاوي بصورة رئيسة 5,5,2 — ثلاثي متيل الهكسانول — 1 من ثنائي — ايزو البوتن ويصنع « ايزو الديكانول » وهو مزيج الأغوال C_{10} من ثلاثي حد trimer البروبيان ، ويحضر

* إن المصطلح « ايزو الأوكتانول » هو مصطلح تجاري ، وليس له أية علاقة باستخدام المصطلح « ايزو » في التسمية النظامية .

الـ « تري ديكانول » ـ مزيج الأغوال C_{13} من رباعي حد tetramer البروبيلن .

السلم النموذجي للعملية من 20000 إلى 300000 طن سنوياً .

الطاقة الانتاجية للمملكة المتحدة في العام 1978 : 340000 طن في العام .

الفصل العاشر

التماثر I - التماثر السلسلي النمو

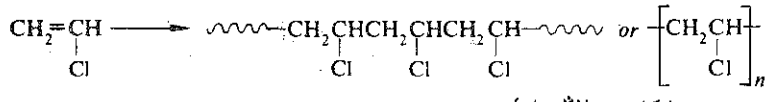
Polymerisation - Chain - Growt Polymerisation

10 - 1 المدخل Introduction

تشكل المتماثرات مجموعة بالغة الأهمية من منتجات الصناعة الكيماوية وتعزى أهميتها إلى خواصها الميكانيكية التي تجعلها تنافس المواد التقليدية كالخشب والمعادن والألياف الطبيعية والمطاط الطبيعي ، والتي أدت كذلك إلى تطوير أنماط جديدة كلياً من الاستعمالات والتطبيقات . وما قيل من أن الكيمياء — بتقديمها للمتاثرات — قد أثرت تأثيراً دامغاً في المجتمع ، إنما هو قول قابل للجدل والمناقشة .

وباستثناء المتماثرات الطبيعية المنشأ كالسلاولوز والمطاط الطبيعي ، فإن المتماثرات تنتج من مركبات منخفضة الوزن تدعى **أحاديات الحد monomers بعملية التماثر** . يمكن تقسيم تفاعلات التماثر بعدد من الطرائق . وقد اقترح كاروذرز Carothers مخترع النايلون في العام 1929 تقسيمها إلى **تماثر الضم addition وتماثر التكاثف Condensation** . ففي تماثر الضم تتطابق الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في المتماثر مع الصيغة الجزيئية

لأحادي الحد الذي اشتق منه المتماثر . وهكذا فان تماثر كلوريد الڤينيل Vinyl ذا الصيغة الجزيئية C_2H_3Cl يعطي متعدد (كلوريد الڤينيل) المحتوي على وحدة متكررة لها الصيغة نفسها :



متعدد (كلوريد الڤينيل)

أما في تماثر التكاثف فيحدث فقدان جزيء بسيط حالما تدخل كل وحدة بنيوية إلى السلسلة التماثرية ، بحيث أن الوحدة المتكررة في المتماثر تحتوي على ذرات أقل عدداً مما هي في أحادي أو احاديات الحد المستعملة . وهكذا فإن تفاعل حمض الترفتاليك مع الإتيلن غليكول يعطي متعدد (تيرفتالات الإتيلن) والماء :

$$n\mathrm{HOCH_2CH_2OH} + n\mathrm{HO_2CC_6H_4CO_2H} \longrightarrow \left[\mathrm{OCC_6H_4CO_2CH_2CH_2O}\right]_n + 2n\mathrm{H_2O}$$

متعدد (تيرفتالات الاتيلن)

وعلى الرغم من أن هذا التقسيم لا يزال واسع الاستعمال ، إلا أن هناك تقسيم آخر أكثر فائدة من حيث آلية التفاعل ، وهو التصنيف إلى **التماثر السلسلي النمو** Chain – growth polymerisation ، **والتماثر المرحلي النمو** Step – growth polymerisation . ففي التماثر السلسلي النمو تتشكل سلسلة تماثرية معينة بتفاعل متسلسل وحيد ، على حين أنها تتشكل في التماثر المرحلي النمو بحدوث تفاعلات منفصلة متتابعة بين الزمر الوظيفية وأغلب تماثرات الضم هي تماثرات سلسلية النمو ، وأغلب تماثرات التكاثف هي تماثرات مرحلية النمو ، إلا أن هناك استثناءات . وسنناقش في هذا الفصل التماثر السلسلي النمو أما التماثر المرحلي النمو فسيناقش في الفصل الحادي عشر .

إن معظم المتماثرات الهامة تجارياً المحضرة بتفاعلات التماثر السلسلي النمو هي تلك التي تحصل بتماثر احاديات الحد المحتوية على روابط مزدوجة كربون ـ كربون ويطلق عليها غالباً التماثر الڤينيلي . وتشمل هذه المجموعة من المتماثرات ، على سبيل المثال ، متعدد الاتيلن ، ومتعدد البروبيلن ومتعدد (كلور الڤينيل) ومتعدد (خلات الڤينيل) ومتعدد الإستيرن ، ومتعدد (ميتاكريلات المتيل) ، واغلب ضروب المطاط الاصطناعي . وسنركز معظم دراستنا على التماثر الڤينيلي .

إن التماثرات السلسلية النمو لبعض الطوائف الأخرى من أحاديات الحد وبخاصة المركبات الكربونيلية والايبوكسيدات ـ 2,1 هي ايضاً ذات أهمية تجارية وسوف نناقشها في نهاية الفصل .

التماثر الڤينيلي

Vinyl Polymerisation

10 ـ 2 التماثر الڤينيلي الجذري الحر

Free – Radical Vinyl Polymerisation

يمكن مماثرة أحاديات الحد الڤينيلية بعدد من الآليات . إن التماثر بالآليات الجذرية الحرة هو الأكثر أهمية تجارية في الوقت الحاضر ، على الرغم من أن هذا التعميم ليس مطلقاً . كما أن هناك طرائق أخرى ذات أهمية معتبرة .

لنناقش الآن آلية التماثر الڤينيلي الجذري الحر مستعملين أحادي حد صيغته العامة $CH_2=CHX$.

وكما هي الحال في التفاعلات المتسلسلة الأخرى تشتمل تفاعلات التماثر

الفينيلي الجذري الحر على خطوات المبادرة initiation والانتشار propagation والانتهاء termination . تشتمل خطوة مبادرة سلسلة حركية على انتاج جذر حر من المبادر initiator وانضمام هذا الجذر إلى جزيء احادي الحد :

$$I\ (\text{المبادر}) \longrightarrow 2R\cdot$$

$$R\cdot + CH_2{=}\underset{\underset{X}{|}}{CH} \longrightarrow RCH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}\cdot$$

ويمكن الجذر الجديد المتشكل بهذه الطريقة الإنضمام إلى جزيء آخر من أحادي الحد :

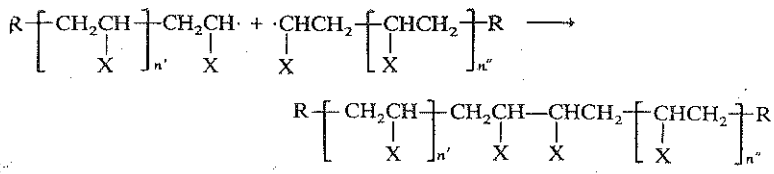
$$RCH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}\cdot + CH_2{=}\underset{\underset{X}{|}}{CH} \longrightarrow RCH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}CH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}\cdot$$

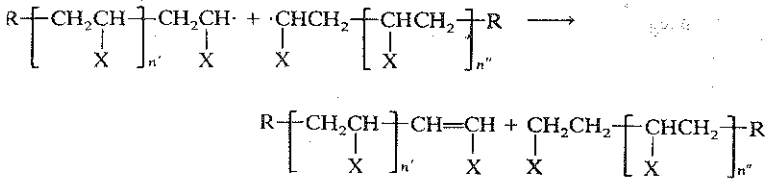
إن هذا النمط من التفاعل ، أي انضمام أحادي الحد إلى الجذر النامي ، هو خطوة انتشار السلسلة الحركية ، ويؤدي تكرارها إلى تشكل جذور طويلة السلسلة :

$$RCH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}CH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}\cdot \xrightarrow{\text{خطوة انتشار}\ n} R\left[CH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}\right]_{n+1}CH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}\cdot$$

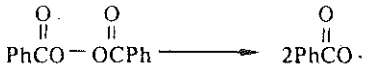
ويمكن خطوة الانتهاء للسلاسل الحركية أن تحدث بتزاوج الجذور أو باختلاف النسب disproportionation :

وما أن تبادر السلسلة حتى يحدث الانتشار والانتهاء خلال فترة قصيرة جداً هي عادة أقل من ثانية واحدة .





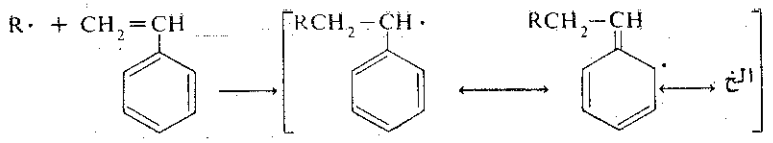
يمكن استخدام تشكيلة من المركبات بمثابة مبادرات . لقد شاع مثلاً استعمال فوق الأكاسيد العضوية التي سرعان ما تعاني فصماً حرارياً عبر الرابطة أكسيجن — أكسيجن :



فوق اكسيد البنزوئيل

وسنرى لاحقاً في هذا الفصل أمثلة أخرى على الجمل المبادرة .

وقد لوحظ في تفاعل الانتشار أن الجذور تهاجم أحادي الحد عند زمرة المتيلن معطية ما يدعى البنية رأس لذيل head – to – tail structure . وهي بنية سائدة تصادف في المتماثرات الڤينيلية التي ينتجها التماثر الڤينيلي الجذري الحر . وقد وجد أن متعدد (كلوريد الڤينيل) ومتعدد الاستيرن ، مثلاً ، قد يتشكلان كلياً من الناحية العملية من بنى (رأس — لذيـــل) . ويكون الانضمام إلى زمرة المتيلن مفضلاً (آ) لأن الاعاقة الفراغية تكون عندها أقل مما هي عند ذرة الكربون المبادلة ، و (ب) لأنها تعطي في بعض الحالات جذراً يكون فيه الاستقرار الطنبني ممكناً ، مثلاً :



ويتوقف الوزن الجزيئي للمتماثر الناتج على السرعات النسبية لتفاعلات الانتشار والانتهاء . ويتطلب انتاج متماثر عالي الوزن الجزيئي أن تكون تفاعلات الانتشار أسرع من تفاعلات الانتهاء . وتتأثر نسبة سرعات هذه التفاعلات تأثراً محسوساً بتركيز الجذور الحرة في الجملة ، إذ أن تفاعلات الانتهاء التي تشتمل على تقابلات ما بين الجذر وجزيءأحادي حد . وهكذا كلما زادت سرعة المبادرة في جملة ما انخفض الوزن الجزيئي للمتماثر الحاصل .

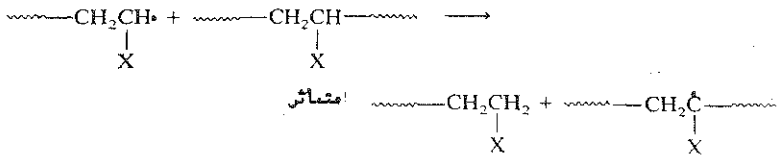
وبما أن السلاسل التماثرية الفردية تنمو على مرات مختلفة قبل أن تعاني تفاعلات الانتهاء ، لذلك ينتشر الوزن الجزيئي للمتماثر الناتج . وهكذا فإنه على الرغم من الاشارة إلى الوزن الجزيئي للمتماثر فما تلك الأرقام إلا قيم وسطى . ويتألف المتماثر المعني من مزيج جزيئات مختلفة القد . تتراوح الاوزان الجزيئية المتوسطة للمتماثرات الڤينيلية التجارية عادة ما بين 10^4 و 10^6 .

10 ـ 3 تفاعلات نقل السلسلة Chain Transfer Reactions

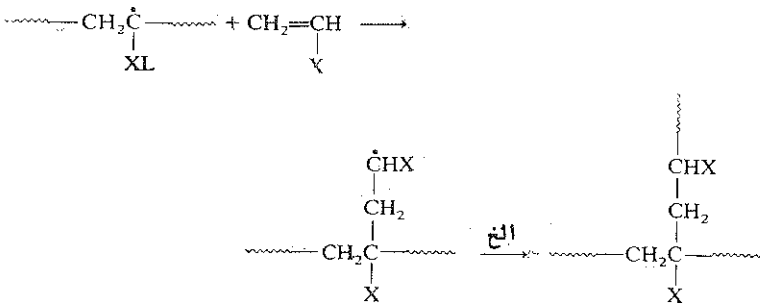
إن تفاعلات نقل السلسلة التي تنتقل فيها السلسلة الحركية من السلسلة التماثرية النامية إلى جزيء آخر ، تحدث عموماً في التماثرات الڤينيلية الجذرية الحرة ، ولها تأثيرات هامة في الوزن الجزيئي للمتماثر وبنيته وخواصه . يمكن أن يحدث نقل السلسلة إلى المتماثر أو إلى أحادي الحد

أو إلى المحل أو إلى المركبات الأخرى في وسط التفاعل * .

في **نقل السلسلة إلى متماثر** **Chain transfer to polymer** يتجرد الجذر التماثري النامي من ذرة هيدروجين من السلسلة التماثرية الناجزة تاركاً الكترونا فردياً في مكان ما من السلسلة التماثرية .



تقود تفاعلات الانتشار اللاحقة المتبوعة بتفاعلات انتهاء إلى تشكل فرع السلسلة التماثرية الأصلية :



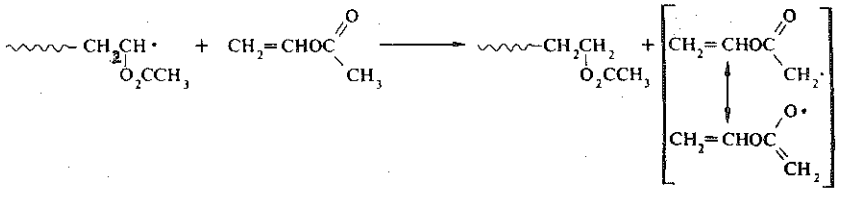
يختلف المدى الذي يحدث فيه هذا النمط من التفاعل اختلافاً كبيراً من متماثر إلى آخر . وسنرى لاحقاً أنه في الحالات التي يحدث فيها يكون للتفرع الناتج تأثيرات هامة في خواص المتماثر (المقطع 10 ـ 12 و 12 ـ 4) .

---

* يمكن أن يحدث أيضاً نقل السلسلة ضمن الجزيئي (الجزيئي الداخلي) الذي ينتقل فيه المركز الفعال من مكان إلى آخر على الجذر النامي (المقطع 10 ـ 12) .

أما في **نقل السلسلة إلى أحادي حد** **Chain transfer to monomer** ينتقل المركز الفعال من الجذر النامي إلى جزيء أحادي الحد معطيا جذراً جديداً بامكانه أن ينتشر وأن ينتهي كالعادة . يسبب هذا النمط من التفاعل نقصاً في الوزن الجزيئي بحيث يقود في كل مرة يحدث فيها إلى توقف نمو السلسلة التماثرية .

تختلف أحاديات الحد اختلافاً بيناً في قابلية تأثرها بنقل السلسلة فأحاديات الحد المحتوية على ذرات هيدروجنية سهلة الانتزاع تعد قابلة للتأثر به تأثراً خاصاً . وهكذا يحدث نقل السلسلة الامتدادي إلى احاديات الحد في تماثر خلات الڤينيل التي بامكانها أن تعاني بسهولة ويسر تجريد احدى ذرات الهيدروجن المتيلية فيها لتعطي جذراً يستقر طنينياً :

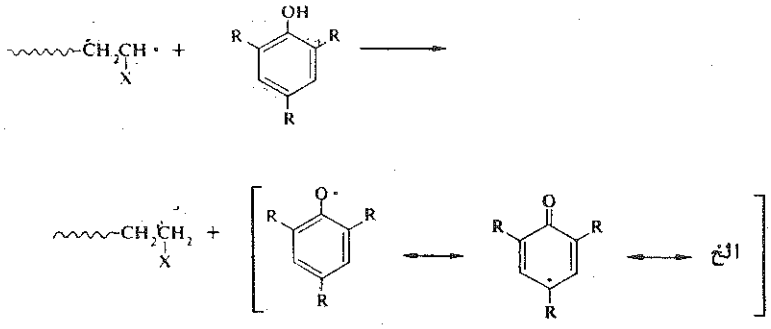


في بعض احاديات الحد يحدث نقل السلسلة إلى أحادي حد حدوثاً ممتداً بحيث لايتشكل متماثر عالي الوزن الجزيئي (مثلاً انظر المقطع 10-14) .

وفي انتاج بعض المتماثرات تضاف **عملاء نقل السلسلة** **Chain transfer agents** إلى المزيج التفاعلي بغية الحد من تزايد الوزن الجزيئي وتضاف المركبتانات (دودسيل المركبتان مثلاً) غالباً لتحقيق هذا الغرض.

10 ـ 4 تثبيط التماثر Inhibitation of Polymerisation

هناك مواد مختلفة تنقص سرعة التماثر بانهاء السلاسل التفاعلية وتعد الفنولات أحد أصناف المركبات التي تمتاز بهذا النمط من التأثير . فهي تعاني تجريد الهيدروجن الفنولي لتعطي جذر فينوكسي غير فعال نسبياً بسبب الاستقرار الطنيني ولا ينضم إلى الجزيئات الأحادية الحد :



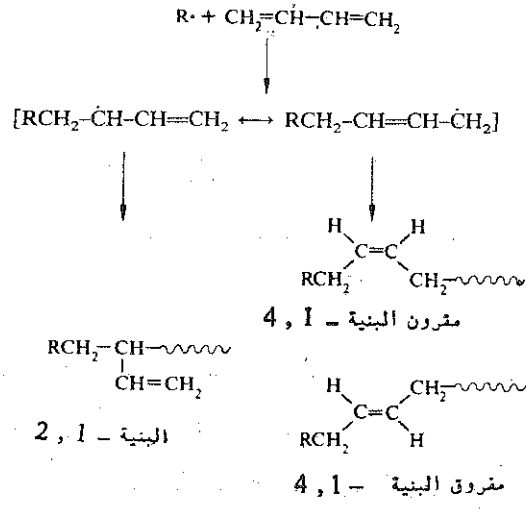
يزعم أن الجذر المثبط الناتج يعاني تزاوجاً سواء مع جذر مثبط آخر أو مع جذر تماثري . تبدي الكينونات والفنولات المتعددة الهيدروكسيل والأمينات العطرية النمط نفسه من الفعالية على الرغم من اختلا ف آليات حدوثها :

يدعى عملاء هذا النوع باسم المثبطات أو المعيقات ويتوقف ذلك على ما إذا كانت تمنع تماماً انتاج متماثر عالٍ ما إلى حين أو أن مهمتها مجرد انقاص سرعة التماثر . فمن الضروري من أجل تثبيط تام أن تكون سرعة تفاعل الجذور مع المثبط أكبر كثيراً من سرعة تفاعلها مع أحادي الحد بحيث ما إن تتوالد الجذور في الجملة فإن الانتهاء يحدث قبل حدوث كثير من خطوات الانتشار .

تستخدم المثبطات تجارياً استخداماً واسعاً بغية استقرار أحاديات الحد وحمايتها من التماثر التلقائي في أثناء خزنها ، يستعمل الهيدروكينون وثانوي بوتيل الكاتيخول نموذجياً لهذه الغاية بتراكيز تتراوح ما بين 0.001 و 0.1 ٪ .

10 ـ 5 تماثر الديينات المترافقة Polymerisation of Conjugated Dienes

إن الوضع الذي تتماثر فيه الديينات المترافقة هو أكثر تعقيداً منه في حالة تماثر أحاديات الحد المحتوية على رابطة مزدوجـــة وحيدة . فالبوتاديين مثلاً يمكنه دخول السلسلة التماثرية إما بالبنية ـ 2,1 أو بالبنية ـ 4,1 وبإمكان البنية ـ 4,1 أن تتمتع بأحد التشكيلين المقرون (cis) أو المفروق (trans) :



يعطي التماثر الجذري الحر للبوتاديين منتجاً يحتوي على 15ـ20 ٪ من البنى ـ 2,1 . أما نسبة الوحدات ـ 4,1 المقرونة والمفروقة في الكمية الباقية من الناتج والمتراوحة ما بين 80 إلى 85 ٪ فتتوقف على درجة الحرارة التي

ينجز فيها التماثر ، علماً بأن درجات الحرارة المنخفضة هي في صالح تشكل الوحدات — المفروقة .

أما الديينات المتبادلة مثل الإيزوبرن (2 — متيل البوتاديين) أو الكلوروبرن (2 — كلور البوتاديين) فتعتورها تعقيدات إضافية من حيث إمكانية الدخول إلى السلسلة دخولاً — 4,3 .

10 — 6 التماثر التشاركي Coplymerisation

في التماثر التشاركي يتماثر مزيج من أحاديي حد (أو أكثر) ليعطي منتجاً يحتوي على أحاديي الحد (أو احاديات الحدود كلها) . وتعد هذه الطريقة هامة تقنياً لأنها الوسيلة إلى ممارسة درجة كبيرة جداً من التحكم في خواص المتماثر .

ويمكن أن نتوقع للوهلة الأولى إمكانية التحكم في تركيب المتماثر التشاركي حسب الرغبة بتغيير نسبة أحاديات الحد في المزيج التماثري . غير أن الأمر ليس كذلك إلا في عدد قليل من الحالات . وعموماً لا يتوقف تركيب المتماثر على نسب أحاديات الحد فحسب بل على هوياتها أيضاً . إن بعض التراكيب من أحاديات الحد لا تتماثر إطلاقاً . وفي حالات عديدة أخرى يميل أحادي حد ما إلى دخول السلسلة بسهولة ويسر أكثر من أحادي الحد الآخر أو احاديات الحد الأخرى .

تخرج النظرية الشاملة لنظرية التماثر التشاركي عن نطاق هذا الكتاب . ولن ننظر إلا في وضعيها الحديين . ويمكن الإطلاع على مناقشات مفصلة حول التماثر التشاركي في كثير من كتب كيمياء المتماثرات .

وفي التماثر التشاركي لأحاديي حد A و B هناك أربعة تفاعلات انتشار محتملة .

(1) تفاعل جذر تتألف وحدته من أحادي الحد A بنهايته الفعالة مع احادي الحد A :

$$\sim\sim\sim A\cdot + A \longrightarrow \sim\sim\sim A-A\cdot$$

(2) تفاعل جذر من النموذج المذكور سابقاً مع أحادي الحد B :

$$\sim\sim\sim A\cdot + B \longrightarrow \sim\sim\sim A-B\cdot$$

(3) تفاعل جذر تتألف وحدته من أحادي الحد B بنهايته الفعالة مع أحادي الحد B :

$$\sim\sim\sim B\cdot + B \longrightarrow \sim\sim\sim B-B\cdot$$

(4) تفاعل جذر من النموذج المذكور سابقاً مع أحادي الحد A :

$$\sim\sim\sim B\cdot + A \longrightarrow \sim\sim\sim B-A\cdot$$

و إحدى الحالات الحدية هي الحالة التي تحدث فيها جميع هذه التفاعلات بالسهولة نفسها بدرجة متساوية ، أي يكون لها جميعاً ثابت السرعة نفسه وفي هذه الحالة يكون تركيب المتماثر هو تركيب مزيج أحاديات الحد التي استخدمت في صنعه . ويكون توزع الوحدات الأحادية الحد في السلسلة عشوائياً. والحالة الأخرى هي الحالة التي لا يحدث فيها التفاعلان (1) و (3) أي لا تتماثر أحاديات الحد تماثراً متجانساً . وفي هذه الحالة يتشكل متماثر تشاركي يحتوي على كميات متساوية من كلا أحاديي الحد بغض النظر عن تركيب اللقيم . تحدث هاتان الحالتان الحديتان عملياً ولكن في عدد محدود من الحالات .[1]

10 ـ 7 عمليات التماثر الجذري الحر

Free Radical Polymerisation Process

بالإضافة إلى المتطلبات النظامية للعملية الكيماوية التي تتم بسرعة ومردود مقبولين فإن هناك في عمليات التماثر متطلباً ينص على أن يكون للمنتج الخواص الصحيحة التي تتحدد من أجل متماثر معين بالوزن الجزيئي وتوزع الوزن الجزيئي ودرجة التفرع . إن هناك أربع طرائق رئيسة تستخدم في التماثر الفينيلي الحر .

(I) التماثر التراكمي Bulk Polymerisation

أكثر الطرائق وضوحاً في تحقيق التماثر هي أن نضع أحادي الحد والمبادر في المفاعل وأن نخضع المزيج إلى درجة حرارة يحدث فيها التماثر بسرعة مناسبة مؤدياً إلى المتماثر ذي الخواص المرغوب فيها . تبدي هذه الطريقة البسيطة ظاهرياً والمعرفة باسم التماثر التراكمي صعوبات عظيمة من الناحية العملية . وتتواكب هذه الصعوبات بصورة رئيسة مع الانتقال الحراري . إن المحاليل المركزة للمتماثرات لزجة للغاية . بحيث أنه في الحالات التي يكون فيها المتماثر حلولاً في أحادي الحد فإن لزوجة مزيج التفاعل تتزايد تدريجياً مع تقدم سير التفاعل ، مما يزيد في صعوبة انتقال الحرارة شيئاً فشيئاً . ولما كانت تفاعلات التماثر الفينيلي شديدة النشر للحرارة فإن هذا يؤدي إلى صعوبات في التحكم في درجة الحرارة وهذا بالتالي يجعل التماثر التراكمي ذا أهمية تطبيقية محدودة .

أما إذا كان المتماثر غير حلول في أحادي الحد فيتشكل رداغ من المتماثر في أحادي الحد ولا يتشكل شراب لزج وهذا يؤدي مرة أخرى إلى مشاكل في الانتقال الحراري وإلى صعوبات في تناوله .

(II) التماثر المحلولي Solution Polymerisation

يبدو للوهلة الأولى أن إحدى الطرائق التي تتفادى الصعوبات المصادفة في التماثر التراكمي هو إنجاز التفاعل في محلول وذلك بقصد انقاص لزوجة المزيج التفاعلي . ومع ذلك هناك مأخذان على هذه الطريقة أولهما أن إزاحة المحل بعد انتهاء التماثر تنحو إلى أن تكون صعبة ومكلفة ، وثانيهما أن كثيراً من المحلات بامكانها أن تشارك في تفاعلات نقل السلسلة مما يؤدي إلى انتاج متماثرات منخفضة الوزن الجزيئي وعموماً فإن التماثر المحلولي لا يستخدم على نطاق واسع في التماثر الڤينيلي الحر ، ما عدا الحالات التي يطلب فيها التماثر ليستخدم في محلول أي حيث يستخدم في الطلي السطحي أو في المواد اللاصقة .

(III) التماثر المعلقي Suspension Polymerisation

في التماثر المعلقي يماثر أحادي الحد على شكل حبيبات يتراوح قطرها ما بين 0.1 و 1 مم وهو معلق في الماء في وعاء تفاعلي مناسب . ولما كانت نسبة سطح القطيرات droplets إلى حجمها كبيرة جداً فإن الانتقال الحراري من القطيرة إلى الماء انتقال جيد جداً . ويمكن إزاحة الحرارة من الماء بملفات التبريد في وعاء التفاعل أو بواسطة حلة التبريد . يتم تعليق أحادي الحد على شكل قطيرات بالخضخضة ، ولمنع التصاق القطيرات ببعضها بعضاً يستخدم عميل تعليق يكون إما متماثر حلول في الماء كمتعدد (غول الڤينيل) مثلاً أو مركب غير عضوي غير حلول في الماء مسحوق سحقاً ناعماً جداً كالكاولين أو ثلاثي فوسفات الكلسيوم أو هيدروكسيد الألومنيوم مثلاً ، ويستخدم مبادر حلول في أحادي الحد ، وعندها يتألف التماثر المعلقي فعلياً من عدد كبير من التماثرات التراكمية الدقيقة . وتكون الخواص الحركية للتماثر المعلقي هي الخواص الحركية للتماثر التراكمي نفسها .

إن للتماثر المعلقي بعض المآخذ ، ومن أهمها :

(آ) ضرورة استخدام عملاء تعليق بإمكانها أن تسبب بعض التلويث في المتماثر مما يؤثر تأثيراً سلبياً في نقاوته أو لونه .

(ب) وجوب ترشيح المنتج وتجفيفه قبل بيعه ، وهذا يزيد في التكاليف الرئيسة وتكاليف التشغيل .

(ج) لقد وجد أنه لا يمكن انجاز التماثر المعلقي بالطريقة المستمرة ، مما يوجب استخدام الاجرائية الدفعية .

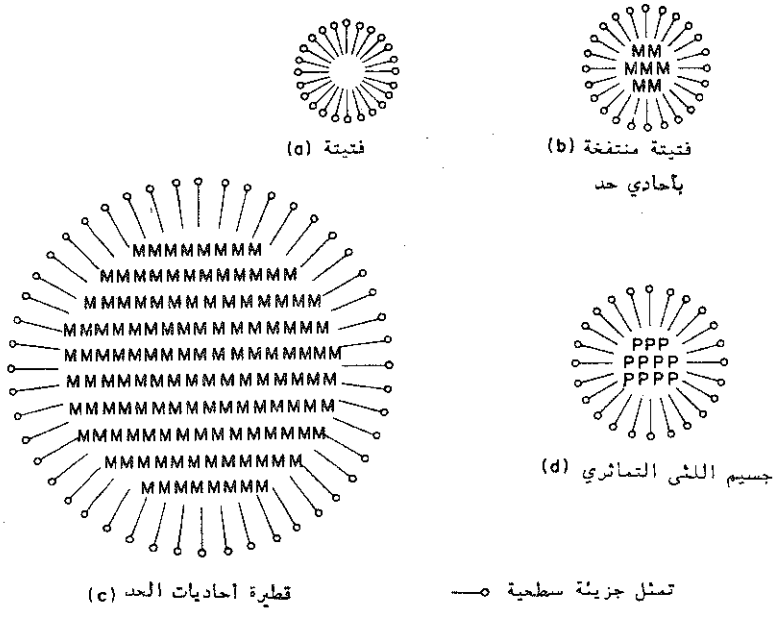
على الرغم من هذه العقبات فان التماثر المعلقي هو تقنية مفيدة جداً وتستعمل استعمالاً واسعاً .

(VI) التماثر الاستحلابي Emulsion Polymerisation

يشبه التماثر الاستحلابي ظاهرياً التماثر المعلقي إلا أن آليته وتطبيقاته مختلفة جداً . وهي تشتمل على تماثر أحادي الحد المبعثر في الماء بحضور عميل فعال سطحياً Surface – active agent كالصابون مثلاً . وإن منتج التماثر الاستحلابي هو لثى latex تماثري ثابت عكس الحبيبات القابلة للفصل بسهولة والحاصلة في التماثر المعلقي .

تتشكل فتيتات micelles عندما يحل الصابون في الماء بتركيز يفوق تركيزاً معيناً حرجاً . تتكون الفتيتات من عناقيد من جزيئات الصابون ذات الذيول الفحمية الهيدروجنية الدفوعة للماء متجهة إلى الداخل ، بينما تكون زمر الكربوكسيلات الشغوفة بالماء متجهة إلى الطور المائي (انظر الشكل 10 ـ 1 (a)) .

وعندما تتشكل هذه الفتيتات بحضور أحادي الحد فإن أحادي الحد يمتص وتنتفخ الفتيتات (انظر الشكل 10 ـ 1 (b)) . إذا فاق أحادي



الشكل 10 - 1 الجسيمات في التماثر الاستحلابي (ليست على سلم حقيقي)

الحد ما تستطيع الفتيتات امتصاصه، وهذا أمر طبيعي، عند بداية التماثر الاستحلابي ، يتشكل طور منفصل من أحاديات الحد مؤلف من قطيرات تستقر بجزيئات الصابون المحيطة بها من الخارج (انظر الشكل 10 ـ 1 (c)) . وتبلغ أقطار الفتيتات 5 نانومترات أما أقطار القطيرات فتصل إلى 1500 نانومتر تقريباً .

إن عدد الفتيتات أكبر كثيراً من عدد القطيرات (حوالى 10^{24} فتيتة/م٣ بالمقارنة مع 10^{17} قطيرة / م٣) .

تستعمل المبادرات الحلولة في التماثر الاستحلابي ، وهي تولد جذوراً حرة في الطور المائي . وهكذا كثيراً ما تستعمل فوق الكبريتات اللاعضوية ويزعم بأنها تولد جذور الكبريتات الشاردية .

$$S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2SO_4^{\cdot-}$$

وعندما يقابل الجذر المبادر فتيتة أو قطيرة فإنه ينفذ إلى داخلها ، وبما أن مساحة السطح الكلي للفتيتات أكبر كثيراً من سطح القطيرات فإن عدد التقابلات ما بين الفتيتات أكبر كثيراً منه بين القطيرات ، ويحدث التماثر عملياً في الفتيتات .

وعندما يدخل جذر إلى فتيته فإنه يبادر تماثر أحادي الحد الممتص بالطريقة الاعتيادية ويحدث التماثر داخل الفتيتة ويحل محل أحادي الحد المستهلك في هذا التماثر أحادي حد جديد ينفذ إلى الفتيتة عبر الطور المائي من القطيرات التي تقوم مقام خزانات أحادي الحد . وتكون سرعة توليد الجذور وعدد الفتيتات بحيث تكون هناك وسطياً فترة زمنية طويلة نسبياً ما بين الاصطيادات المتتالية التي تقوم بها فتيتة معينة (من مرتبة 10 ثوان) بحيث يستمر الانتشار بعد مبادرة التماثر في الفتيتة لفترة زمنية طويلة غير عادية دون أن يكون هناك إمكانيات للانتهاء . وعندما يدخل الجذر التالي يحدث الإنتهاء من الناحية العملية آنياً وينتهي التماثر في تلك الفتيتة إلى أن يدخل الجذر التالي . وهكذا فإن أهم جانب للتماثر الاستحلابي هي امكانية الحصول على منتجات عالية الوزن الجزيئي جداً في سرعات تماثر عالية .

وكما في التماثر المعلقي ، لا يبدي الانتقال الحراري مشاكل رئيسة في التماثر الاستحلابي .

وإذا كان المتماثر المطلوب متماثراً صلباً ، فعلى اللئى أن يتخثر مثلاً بإضافة حمض ويرشح المتماثر بعد ذلك ويجفف ، وهـــذا ينضاف طبعاً إلى التكاليف . ويتلوث المتماثر بالعميل الفعال سطحياً Surface – active agent ، وهذا يمكن أن يعد مأخذاً في بعض الظروف . وعلى كل

حال إذا كان المطلوب متماثراً ذا وزن جزيئي عالٍ ، كالمطاط الاصطناعي مثلاً ، فإن التماثر الاستحلابي هو الطريقة الوحيدة المجدية لتحقيق ذلك بالتماثر الجذري الحر .

ومن أجل بعض التطبيقات كصنع الدهانات الاستحلابية مثلاً يستخدم المتماثر على شكل لئي latex .

10 ـ 8 التماثر الفينيلي الشاردي Ionic Vinyl Polymerisation

يمكن مماثرة المتماثرات الفينيلية بمبادرات شاردية تماماً مثلما تتماثر بمبادرات جذرية حرة . ولمثل تفاعلات التماثر الشاردي هذه بعض الأهمية التجارية وإن كانت أقل مما هي بالنسبة للتماثر الجذري الحر . وإن آليات التماثر الشاردي أكثر تعقيداً مما هي عليه في التماثر الجذري الحر ففيها تفاوت كبير في خطوات المبادرة والانتشار والانتهاء . وفي ضوء هذا التعقيد والأهمية التجارية المحدودة نسبياً للتماثر الشاردي فإننا سنستعرضه باختصار .

في التماثر الشرمي anionic polymerisation يكون المركز الفعال للجسيمات النامية مشحوناً سلباً . وهو يحدث فقط مع أحاديات الحد الحاملة للمتبادلات الجاذبة للالكترونات مثل الفنيل والفينيل والنتريل والكربوكسيل ، القادرة على تثبيت الجسيمات المنتشرة النامية . يمكن إنجاز المبادرة باستخدام عدد من العملاء من أهم أصنافها مركبات ألكيل الليثيوم وخاصة نظامي بوتيل الليثيوم ، وفي هذه الحالة تحدث المبادرة كما يلي :

$$CH_2{=}\underset{\underset{X}{|}}{CH} + C_4H_9Li \longrightarrow C_4H_9CH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}^{-}\ Li^{+}$$

وعندئذ يحدث الانتشار بانضمامات متتالية لجزيئات أحاديات الحد إلى الجسيمات الفعالة :

$$\sim\sim\sim CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H^- Li^+ + CH_2=\underset{X}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow \sim\sim\sim CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}HCH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H^- Li^+$$

إن درجة التواكب ما بين النهاية الفعالة في الجسيمات الانتشارية والشاردة الموجبة المعاكسة بامكانها أن تتفاوت كثيراً ، وهي تتوقف على عدد من العوامل منها ثابت العزل الكهربائي dielectric constant والقوة التحليلية للوسط التماثري . يمكن للشاردة المعاكسة Counterion أن تنفصل تماماً عن المركز السالب ، أو أن تتواكب معه مكونة زوجاً شاردياً . وليس غريباً أن يكون لدرجة التواكب تأثير رئيس في مجرى التفاعل .

أما مرحلة الانتهاء بالتزاوج أو باختلاف النسب disproportionation التي تحدث في التماثر الجذري الحر فلا يحدث في التماثرات الشاردية ، ولا توجد آلية بناءة عامة للتماثر الشرسي . ويمكن أن يحدث في بعض الجمل انتهاء بانتقال شاردة هيدريد إلى الشاردة المعاكسة :

$$\sim\sim\sim CH_2\underset{X}{\underset{|}{C}}H^- M^+ \longrightarrow \sim\sim\sim CH=\underset{X}{\underset{|}{C}}H + MH$$

وفي جمل أخرى للمراكز الفعالة أن تتفاعل مع المحل أو مع الزمر الوظيفية في أحادي الحد .

ولا تبدو تفاعلات نقل السلسة هامة في التماثر الشرسي **أما التماثر الشرجي Cationic polymerisation** الذي يشتمل على مراكز شاردية كربونية فعالة ، فلا يحدث إلا مع أحاديات تحتوي على متبادلات مانحة للالكترونات مثل الفنيل والڤينيل والألكوكسي و 1,1 — ثنائي الألكيل .

تحدث المبادرة بالمنح البروتوني سواء بالحموض البروتونية أو بحموض لويس مضافاً إليها وسطاء مشاركة co – catalysts كثلاثي فلوريد البورون مع الماء :

$$BF_3 + H_2O + CH_2{=}\underset{\underset{X}{|}}{CH} \longrightarrow CH_3\underset{\underset{X}{|}}{CH}^+ (BF_3OH)^-$$

وكما في التماثر الشرسبي تتواكب الشاردة المعاكسة مع المركز الفعال إلى مدى يزيد أو ينقص وفق المحل المستعمل وعوامل أخرى .

يشتمل الانتشار على انضمام أحادي الحد إلى المـــوضع الشاردي الكربونيومي :

$$\sim\!\sim\!\sim CH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}^+ (BF_3OH)^- + CH_2{=}\underset{\underset{X}{|}}{CH} \longrightarrow \sim\!\sim\!\sim CH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}CH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}^+ (BF_3OH)^-$$

ويمكن أن يحدث انتهاء السلاسل التماثرية بالانتقال البروتوني إلى الشاردة المعاكسة :

$$\sim\!\sim\!\sim CH_2\underset{\underset{X}{|}}{CH}^+ (BF_3OH)^- \longrightarrow \sim\!\sim\!\sim CH{=}\underset{\underset{X}{|}}{CH} + H^+ (BF_3OH)^-$$

وإنه من وجهة النظر الحركية تفاعل نقل للسلسلة يكون فيه المبادر عندئذ جاهزاً لمبادره سلسلة أخرى . ويمكن أن يحدث نقل السلسلة إلى حادي الحد أو المتماثر أو المحل في التماثر الشرجبي أيضاً .

10 – 9 تماثرات زيغلر – ناتا والتماثرات المحاكية

Ziegler – Natta and Related Polypmerisations

في تفاعل تماثر زيغلر – ناتا (نسبة للعالمين ك . زيغلر الألماني وج. ناتا الايطالي اللذين حصلا على جائزة نوبل لاكتشافهما هذا التفاعل)

يجري التفاعل بحضور وسيط معقد يتشكل نموذجياً بمزج رباعي أو ثلاثي كلوريد التيتانيوم مع مركب ألكيل الألومنيوم . وتمتاز أمثال هذه الجمل الوساطية بخاصتين هامتين :

(آ) تنجز تماثر صف من أحاديات الحد في شروط لطيفة . وبعض أحاديات الحد هذه لا يستطيع التماثر بالمبادرات الجذرية الحرة أو الشاردية

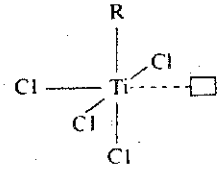
(ب) تسمح بالتحكم إلى حد كبير في بنية المتماثر المرغوب في انجازه . وتمكن من تحضير متماثرات منتظمة التجسيمية **Stereoregular** وإن للتماثر بحضور وسطاء زيغلر — ناتا أهمية تجارية عظيمة .

ويبدو أن آلية تماثر زيغلر — ناتا آلية في منتهى التعقيد ، ولما كانت موضع بحث فعال جداً فلا يمكن مناقشتها مناقشة تامة في الوقت الحاضر . وما سيلي ما هو إلا إلمام موجز عن بعض الخواص الرئيسة لهذه الجملة .

يمكن صنع وسطاء زيغلر — ناتا من صف كبير من مركبات المعادن الانتقالية والمركبات العضوية المعدنية ، غير أن أكثرها استعمالاً هي تلك التي تحضر من ضروب ألكيل الألومنيوم ورباعي أو ثلاثي كلوريد التيتانيوم . ويمكن الحصول على الوسيط بمزج هذه المكونات في محل خامل كالهبتان . وإن الوسطاء المتشكلة بهذه الطريقة مواد صلبة ذات تراكيب شديدة التعقيد لم تدرس اطلاقاً دراسة كاملة . ومن الواضح حدوث بعض الإرجاع للمعدن الانتقالي ، كما يحدث تبادل ما بين ذرات الهالوجن والزمر الألكيلية ، وهذا ما يجعل الوسطاء تحتوي على مركبات ألكيل المعادن الانتقالية .

وأكثر آلية من آليات التماثر لاقت قبولاً واسعاً هي تلك التي اقترحها كوسي Cossee ، وفيها يقترح حدوث التماثر في مراكز

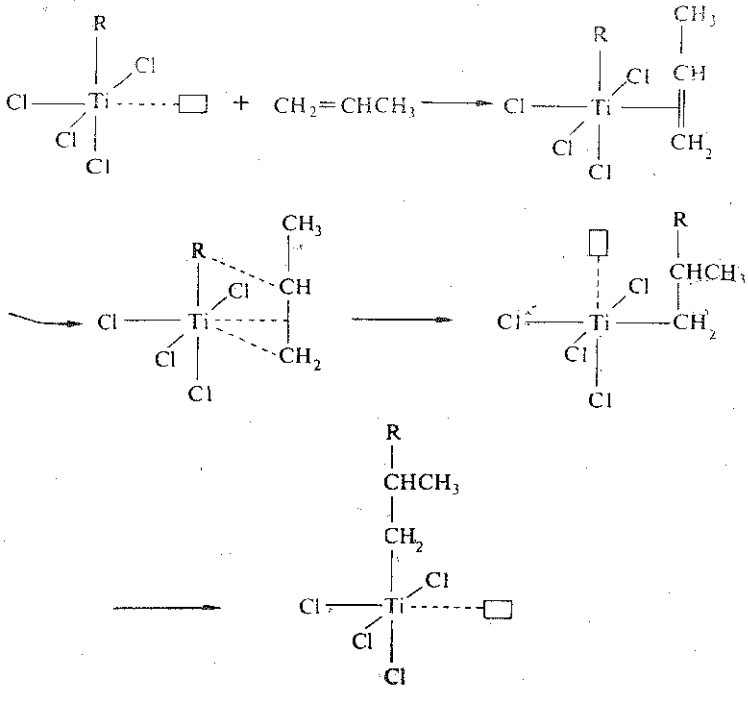
فعالة على سطح الوسيط ، وتشتمل هذه المراكز على ذرة معدن انتقالي كالتيتانيوم مثلاً ذي التشكيل ثماني الوجوه وذي شاغر للاقطة :



R = زمرة الكيلية أو سلسلة تماثرية

□ = شاغر للاقطة

يرتبط أحادي الحد بالتيتانيوم تساندياً عبر ارتباط — π ، ويعاني حشراً بين التيتانيوم والزمرة الألكيلية أو السلسلة التماثرية وفق الطريقة المشار إليها فيما يلي ، وهكذا تنمو السلسلة التماثرية بعمليات حشر متتالية لوحدات أحادية الحد عند ذرة التيتانيوم :



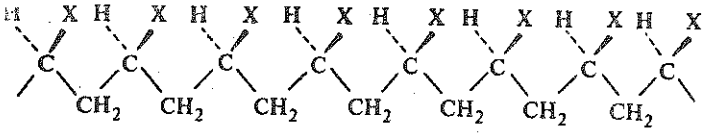
وخلال الخمسينات وفي الوقت نفسه الذي تطورت فيه وسطاء زيغلر — ناتا تبين أن الجمل الوساطية المتألفة من أكاسيد مرجعه للمعادن الانتقالية المحمولة على الألومين أو السيليس جمل فعالة في تماثر الألكنات ، وتعد وسطاء هذا النمط الآن ذات أهمية كبيرة في تماثر الإتيلن . وإن آلية التماثر بحضور هذا النمط من الوسطاء لا تزال غير واضحة ، ويقترح بعض الباحثين آلية مشابهة لآلية زيغلر — ناتا في التماثر .

10 — 10 التماثر النوعي التجسيمية Stereospecific Polymerisation

من أهم خصائص التماثر بحضور وسطاء زيغلر — ناتا هي خاصة امكانية التحكم في التشكيل الذي تدخل فيه الوحدات الأحادية الحد الى السلسلة التماثرية . وهكذا يمكن جعل التماثر نوعي التجسيمية Stereospecific ففي تماثر البوتاديين مثلاً يمكن باختيار ملائم للوسيط تحضير متماثر يحتوي بصورة رئيسة على وحدات — 4,1 مقرونة أو وحدات — 4,1 أو 2,1 مفروقة . وهذا يختلف عن التماثر الجذري الحر للبوتاديين حيث يتشكل عادة متماثر يحتوي على جميع أنماط الوحدات .

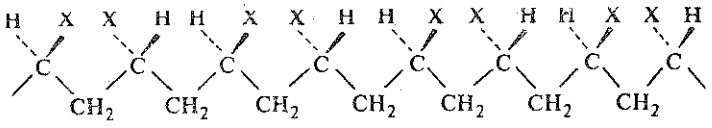
وتستطيع المتماثرات التي لا تحتوي على روابط مزدوجة في السلسلة التماثرية أن تبدي أيضاً تنظيمية تجسيمية Stereoregularity . وهكذا إذا نظرنا إلى تماثر أحادي الحد $CH_2 = CHX$ وجدنا ثلاثة أنماط مختلفة ممكنة للمتماثر — رأس لذيل وهي كما يلي :

(آ) متماثر تكون فيه لجميع ذرات الكربون المتبادلة بـ X التشكيل نفسه :



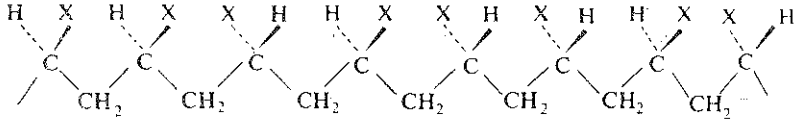
ويدعى هذا بالمتماثر المتماثل الترتيب **isotactic polymer**

(ب) متماثر يتناوب فيه تشكيل ذرات الكربون المتبادلة بـ X :



ويدعى هذا بالمتماثر المتناوب الترتيب **Syndiotactic polymer**

(ج) متماثر تكون فيه تشاكيل الوحدات الاحادية الحد موزعة عشوائياً على طول السلسلة التماثرية :



ويدعى هذا بالمتماثر اللارتيب **atactic polymer**

وعلى حين يكون للمتماثرات المحضرة بالتماثر الجذري الحر بنى لارتيبة atactic على نطاق واسع فإن المتماثرات المتماثلة الترتيب isotactic والمتناوبة الترتيب syndiotactic يمكن أن تحضر من تشكيلة من أحاديات الحد الفحمية الهيدروجنية بالتماثر بحضور وسطاء زيغلر – ناتا مناسبة . وهذه الطريقة لا يمكن تطبيقها عموماً على أحاديات الحد القطبية مثل كلوريد الڤينيل ومتاكريلات المثيل والأكريلونتريل لأنها تخمل الوسيط .

إن لهذه التنظيمية التجسيمية Stereoregularity تأثيراً في الخواص التماثرية كما سنرى في الفصل الثاني عشر .

10 ـ 11 اصطناع الأغوال الأولية الخطية والألكنات ـ 1

Synthesis of Linear primary Alcohol and 1 – Alkenes

اكتشف زيغلر وسطاء زيغلر ـ ناتا في أثناء البحوث في تفاعل الإتيلن مع ضروب ألكيل الألومنيوم فغدت كما رأينا عظيمة الأهمية ، وقد وجد تفاعل ألكيل الألومنيوم ـ الاتيلن الذي اكتشفه زيغلر أيضاً تطبيقات تجارية في صنع الأغوال وبالتالي في صنع الألكنات . وعلى الرغم من أن منتجات هذا التفاعل ليست متماثرات عالية لكن من الملائم مناقشتها هنا .

إذا جعلنا الاتيلن يتفاعل مع ثلاثي اتيل الألومنيوم في درجة الحرارة 100° م تقريباً وضغوط تفوق 65 جواً فإنه يحدث ما يدعى بتفاعل النمو growth reaction وفيه تحشر جزيئات على التتالي ما بين ذرة الألومنيوم وزمر الألكيل المرتبطة بها :

$$Al(CH_2CH_3)_3 + (x+y+z)\,C_2H_4 \longrightarrow Al\left(CH_2CH_2)_{x+1}H\right)\left(CH_2CH_2)_{y+1}H\right)\left(CH_2CH_2)_{z+1}H\right)$$

وينافس هذا التفاعل تفاعل تفقد فيه زمرة ألكيل معطياً ألكناً وهيدريد ثنائي ألكيل الألومنيوم :

$$Al\left(CH_2CH_2)_{x+1}H\right)\left(CH_2CH_2)_{y+1}H\right)\left(CH_2CH_2)_{z+1}H\right) \longrightarrow Al\left(CH_2CH_2)_{x+1}H\right)\left(CH_2CH_2)_{y+1}H\right)H + CH_2{=}CH\,(CH_2CH_2)_zH$$

وبما أن الهيدريد المتشكل يتفاعل مباشرة مع الاتيلن ، فإن الفعل الصرف هو إزاحة ألكن باتيلن :

$$Al\begin{cases}(CH_2CH_2)_{x+1}H\\(CH_2CH_2)_{y+1}H\\H\end{cases} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Al\begin{cases}(CH_2CH_2)_{x+1}H\\(CH_2CH_2)_{y+1}H\\CH_2CH_2\end{cases}$$

لا تتوقف سرعة إزاحة الألكن على ضغط الإتيلن ، على حين تزداد سرعة تفاعل النمو بازدياد ضغط الاتيلن بحيث تغدو الضغوط العالية في صالح تشكل سلاسل ألكيلية طويلة .

يمكن تحضير الألكنات الخطية بانجاز تفاعل النمو مع مقدار مراقب من الاتيلن لانتاج مزيج من ضروب ثلاثي ألكيل الألومنيوم ذات طول متوسط مرغوب فيه ، ومن ثم ينجز تفاعل الازاحة بتسخين ضروب ثلاثي ألكيل الألومنيوم إلى درجة تتراوح ما بين 280° م و 320° م بحضور الاتيلن ، ونتيجة لذلك يتكون مزيج من الألكنات — 1 ، ولا يبدو هذا التفاعل في الوقت الحاضر مغرياً تجارياً إذا ما قورن بصنع الألكنات — 1 بطريقة التكسير .

تستخدم هذه الطريقة في صنع الأغوال الخطية الأولية تجارياً كما في الولايات المتحدة وألمانيا مثلاً . وفي هذه العملية يؤكسد مزيج مركبات ثلاثي ألكيل الألومنيوم بهواء جاف إلى مزيج من ألكوكسيدات الألومنيوم ، التي تعرض بعدئذ للحلمهة لتعطي مزيجاً من أغوال أولية :

$$Al\begin{cases}(CH_2CH_2)_{x+1}H\\(CH_2CH_2)_{y+1}H\\(CH_2CH_2)_{z+1}H\end{cases} \xrightarrow{O_2} Al\begin{cases}O(CH_2CH_2)_{x+1}H\\O(CH_2CH_2)_{y+1}H\\O(CH_2CH_2)_{z+1}H\end{cases}$$

$$\xrightarrow{H_2O}$$

$$\begin{matrix}CH_3CH_2(CH_2CH_2)_x\,OH\\+\\CH_3CH_2(CH_2CH_2)_y\,OH\\+\\CH_3CH_2(CH_2CH_2)_z\,OH\end{matrix} + Al(OH)_3$$

وتعد هذه العملية بديلة لعملية التفكك الهيدروجني للدهون والزيوت بمثابة مصدر للأغوال الأولية الطويلة مستقيمة السلسلة .

متماثرات الڤينيل الهامة

IMPORTANT VINYL POLYMERS

سنناقش الآن بعض أكثر المتماثرات المحضرة بالتماثر الڤينيلي أهمية .

10 ـ 12 متعدد الإتيلن $\left[CH_2-CH_2\right]_n$ **Polyethylene**

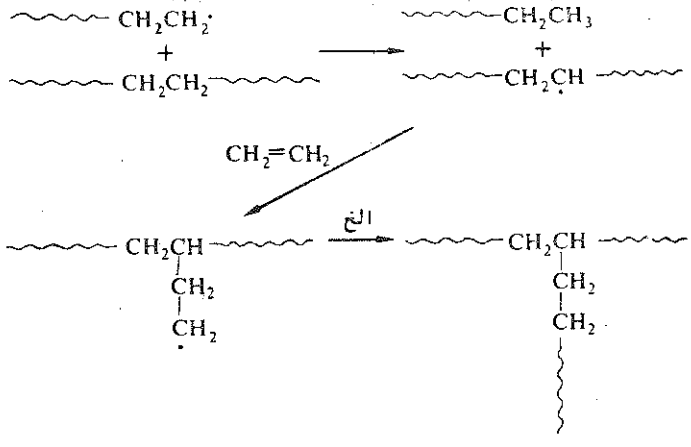
متعدد الإتيلن هو أكثر المتماثرات انتاجاً ، وصناعته تعد من أكثر الصناعات استهلاكاً للاتيلن إذ يذهب 40٪ و 50٪ من الاتيلن في الولايات المتحدة وأوربة الغربية على الترتيب إلى هذه الصناعة .

هناك نموذجان متميزان من متعدد الإتيلن ، **متعدد الاتيلن المنخفض الكثافة** والذي يصنع حتى الآن بالتماثر الجذري الحر (انظر أدناه) ، **ومتعدد الاتيلن العالي الكثافة** الذي يصنع بحضور وسطاء زيغلر ـ ناتا أو أكاسيد المعادن . وهناك تباين واضح في خواص هذين النموذجين ،فمتعدد الإتيلن العالي الكثافة أعلى درجة انصهار وقوة شد ، كما أنه أقسى من متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة (انظر المقطع 12 ـ 4 المتعلق بمناقشة العلاقة ما بين بنى النموذجين وخواصهما) .

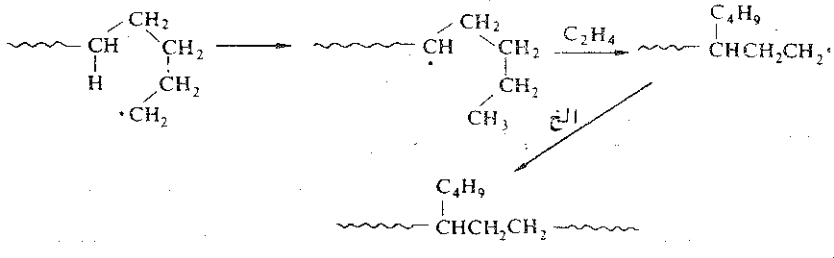
يتطلب التماثر الجذري الحر للاتيلن استعمال ضغوط عالية جداً . وعادة ينجز التماثر في درجات حرارة تتراوح ما بين 80° و 300° م وفي ضغوط تتراوح ما بين 1000 و 3000 جو ، كما يضاف مبادر هو الأكسيجن أو فوقأكسيد عضوي . وترتفع درجات الحرارة المستعملة عن درجات الحرارة الحرجة للإتيلن ، مما يجعل التماثر غير عادي

حيث أن أحادي الحد يكون في الطور الغازي . وتعد الضغوط العالية ضرورة لصالح تفاعلات الانتشار التي تتأثر بتركيز الاتيلن على حساب تفاعلات الانتهاء التي لا تتأثر بذلك ، فيتحول 35 ٪ من الإتيلن ويعاد تدوير الباقي .

يحدث نقل شامل للسلسلة إلى متماثر في أثناء التماثر مؤدياً إلى تشكل جزيئات تماثرية متفرعة :



وبالاضافة إلى التفرعات الطويلة التي قد يتوقع تشكلها بهذا التفاعل فإن متعدد الإتيلن منخفض الكثافة يحتوي أيضاً على عدد كبير من الفروع القصيرة ويعتقد بأنها تصل إلى خمس ذرات كربون . ويزعم أن هذه الفروع القصيرة تتشكل في تفاعلات نقل سلسلة داخلية (ضمن جزيئية) :



وقد يكون لجزيء متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة فرعاً قصيراً يقع بعد ما يقارب 50 ذرة كربون ، كما يحتوي كل جزيء على فرع طويل أو اثنين .

يحضر متعدد الإتيلن العالي الكثافة — بالتماثر بحضور وسطاء زيغلر — ناتا أو وسطاء أكسيدية معدنية محمولة . ويتطلب هذا التماثر ضغوطاً أخفض كثيراً مما يتطلبه التماثر الجذري الحر . فبحضور وسيط زيغلر — ناتا ، مثلاً يمكن إنجاز التماثر في درجة حرارة تتراوح ما بين 60° م و 80° م وضغط يعادل الضغط الجوي ويستخدم في أغلب العمليات محلاً فحماً هيدروجنياً عاطلاً ، فيترسب المتماثر فور تشكله . كما استخدمت أيضاً عمليات في الطور الغازي .

ويمكن أن نتوقع للوهلة الأولى أن تجنب استعمال ضغوط عالية جداً يمكنه أن يعطي لهذه العملية ميزة اقتصادية تتفوق فيها على عملية التماثر الجذرية الحرة . ومع ذلك فقد فاقت التكاليف الاضافية لانتاج الوسيط وتداوله وازاحته من المتماثر هذه الميزة منذ العمليات الأولى لمتعدد الإتيلن العالي الكثافة . ونتيجة لذلك بيع متعدد الإتيلن العالي الكثافة عادة بسعر أعلى من سعر متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة . وقد أدت التطورات الحديثة في الجمل الوساطية والعمليات إلى توفير ملموس في النفقات .

لقد تعقد الوضع المشار إليه أعلاه حديثاً نتيجة لما توصلت إليه شركة يونيون كربايد Union Carbide من تطوير عملية لإنتاج متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة بتماثر زيغلر — ناتا . وقد أدعي أن كلفة هذه العملية أخفض كثيراً من كلف العمليات التقليدية المستعملة في انتاج متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة ، وإذا كان الأمر كذلك فمن المحتمل أن يؤدي ذلك إلى استعمال هذه العملية على نطاق واسع خلال السنوات القليلة القادمة.

وحتى كتابة هذه السطور لم يتضح بعد كيف يمكن مقارنة بنية هذا المتماثر مع بنية متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة الناتج بالتماثر الجذري الحر .

بلغ انتاج المملكة المتحدة في العام 1977 من متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة : 363000 طن

أما استهلاكها من متعدد الاتيلن العالي الكثافة فبلغ 130000 طن

وبلغ انتاج الولايات المتحدة في العام 1977 من متعدد الاتيلن المنخفض الكثافة : 2935000 طن

أما استهلاكها من متعدد الإتيلن العالي الكثافة فبلغ في العام 1977 : 1657000 طن .

10 ـ 13 متعدد كلوريد الڤينيل

$$\left[CH_2 - \underset{Cl}{CH} \right]_n$$

Poly (Vinyl Chloride)

لا يصنع متعدد كلوريد الڤينيل إلا بالتماثر الجذري الحر . وهو يأتي في المرتبة الثانية بعد متعدد الإتيلن من حيث كبر الحمولة .

إن أكثر الطرائق المستعملة في انتاجه أهمية هـــو التماثر المعلقي . وتستخدم درجات حرارة تقارب 50° م وضغوط تقارب 9 أجواء وذلك لحفظ كلوريد الڤنيل (ن. غ. — 14°م) في الطور السائل . وقد أنجز التفاعل تحولاً يقارب 88٪ ، وبعد ذلك يتم فصل الكمية الزائدة من أحادي الحد وينبذ المنتج ويجفف . وقد أشير سابقاً إلى أن الإجرائية المستمرة غير مجدية اقتصادياً في التماثر المعلقي وبالتالي فإن هذه الصناعات الواسعة الانتشار جداً تنجز بالاجرائية الدفعية batch processing .

يستعمل التماثر الاستحلابي لصنع بعض أنواع المتماثرات . وفي هذه الحالة يعـــزل المتماثر بالتجفيف الترذيذي ، إلا إذا كان يراد استعماله على شكل لُبّي .

ولم يستخدم التماثر التراكمي لكلوريد الڤينيل حتى أواسط الستينات عندما طور الطريقة كل من بيكيني وسانت غوبين Pechiney – St. Gobain في فرنسا . ولم تبرز مشاكل المحاليل التماثرية اللزجة في تماثر كلوريد الڤينيل لأن المتماثر غير حلول في أحادي الحد وهو يترسب فور تشكله . ومع ذلك فإن العملية صعبة من الناحية التكنولوجية نظراً لأن المتماثر يمتص أحادي الحد الذي ما إن تصل فيه نسبة التحول إلى 20 ٪ حتى يختفي الطور السائل ويغدو فيه المزيج التفاعلي على شكل مسحوق (بودرة) . ففي طريقة بيكيني – سانت غوبين يتم التماثر بنسبة تحول قدرها 7٪ في وعاء تفاعل تقليدي – ثم يكمل التفاعل في صاد مرصد أفقي تتم فيه الخضخضة بشفرات تدور ببطء . ويستعمل في ذلك عملية دُفعيّة .

يزعم بأن للمتماثر الذي تنتجه هذه الطريقة بعض الميزات . كالصفاء مثلاً عند مقارنته بمتماثر ينتج بالتماثر المعلقي ، ويعود ذلك إلى غياب التلوث الذي ينجم عن عملاء التعليق ، وقد حققت هذه الطريقة نجاحاً مرموقاً .

بلغ انتاج المملكة المتحدة في العام 1977 : 395 000 طن

وبلغ انتاج الولايات المتحدة في العام 1977 : 2383 000 طن .

10 – 14 متعدد البروبيلن

Polypropylene

$$\left[CH_2 - \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}} \right]_n$$

لا يمكن مماثرة البروبن إلى متماثرات عالية الوزن الجزيئي باستخدام

المبادرات الجذرية الحرة . وما أن تغدو ذرات الهيدروجن المتيلية ذرات هيدروجن الليلية حتى سرعان ما تعاني تجريداً تقوم به الجذور ، ويحدث نقل شامل جداً للسلسلة إلى أحادي حد ، مانعاً تعاظم تشكل سلاسل تماثرية طويلة :

$$\sim\sim\sim CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot + CH_2=CH-CH_3$$

$$\longrightarrow \sim\sim\sim CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2} + [CH_2=CH-CH_2\cdot \longleftrightarrow \cdot CH_2-CH=CH_2]$$

يتم الانتاج التجاري لمتعدد البروبيلن بالتماثر بحضور وسطاء زيغلر — ناتا ويغدو المنتج المحضر متعدد بروبيلن متماثل الترتيب . وتشبه العمليات المستعملة تلك المستعملة في انتاج متعدد الإتيلن العالي الكثافة وفي بعض الحالات تستطيع المعامل انتاج أي من المتماثرين حسب الرغبة .

الجدول 10 – 1

الاستهلاك العالمي لمتعدد البروبيلن

السنة	الاستهلاك (بملايين الأطنان)
1966	0.46
1970	1.26
1975	3.1
1980 (تقديرياً)	6.5

إن متعدد البروبيلن هو أحدث أنواع اللدائن plastics . وقد تم أول انتاج تجاري له في ايطاليا عـام 1956 . ومنذ ذلك الوقت ارتفـع استهلاكه بسرعة كبيرة جداً (انظر الجدول 10 ـ 1) . وتعد صناعة متعدد البروبيلن أكبر مخرج كيماوي للبروبن . ففي الولايات المتحدة

وأوروبة الغربية تستهلك صناعة متعدد البروبيلن 23 ٪ و 20 ٪ من مادة البروبن على الترتيب .

بلغ انتاج المملكة المتحدة في العام 1977 : 250000 طن

وبلغ انتاج الولايات المتحدة في العام 1977 : 1246000 طن

10 – 15 متعدد الاستيرن Polystyrene $\left[CH_2-\underset{Ph}{CH} \right]_n$

يتم صنع متعدد الاستيرن بأجمعه بالتماثر الجذري الحر ، حيث أن جميع العمليات المستخدمة بصورة رئيسة هي التماثر التراكمي والتماثر المعلقي . وفي التماثر التراكمي يتم التفاعل في مفاعل تقليدي بتحويل قدره 40٪ تقريباً ويبقى المزيج التفاعلي حتى هذه المرحلة سائلاً إلى حد يسمح بانتقال الحرارة إلى حلة المفاعل أو ملفاته ، ومن ثم ينجز التماثر بصورة كظيمة في تجهيزات متخصصة .

إن متعد الإستيرن متماثر هش سهل الانكسار وخواص كهذه غير ملائمة في كثير من التطبيقات . وقد صنع لمثل هذه التطبيقات متعدد استيرن مرصوصاً أو مضغوط ضغطاً عالياً . وهذا يتألف من متعدد إستيرن يحتوي على مقدار صغير من مسحوق المطاط مبعثر فيه . ويتم ذلك عادة بحل المطاط في الإستيرن ومن ثم يماثر الاستيرن ، إن المطاط غير حلول في متعدد الإستيرن لذلك يخرج من المحلول متبعثراً تبعثراً دقيقاً في المتماثر .

ينتج متعدد الاستيرن القابل للبسط والمستعمل مثلاً في صنع قرميد السقوف سواء بالتماثر المعلقي للإستيرن الحاوي فحماً هيدروجنياً عاطلاً وطياراً كالبنتان مثلاً أو بتشريب حبيبات متعدد الإستيرن المنتجة بالتماثر المعلقي بمثل هذا الفحم الهيدروجني . يصنع متعدد الإستيرن المبسط

بوضع حبيباته في قوالب وتسخينها بالبخار ، فعندما يصبح متعدد الإستيرن ليناً فإن الفحم الهيدروجني يتطاير مسبباً بسط الحبيبات . تنصهر الحبيبات المبسطة التي لانت مع بعضها بعضاً معطية السلعة النهائية .

بلغ انتاج المملكة المتحدة في العام 1977 : 197 000 طن

وبلغ انتاج الولايات المتحدة في العام 1977 : 1563 000 طن

10 ـ 16 متعدد خلات الڤينيل ومتماثرات خلات الڤينيل التشاركية

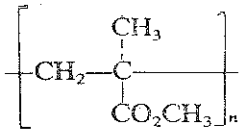
Poly (viny) acetate and Vinyl Acetate Copolymers

تستعمل خلات الڤينيل استعمالاً واسعاً في صنع كل من المتماثرات المتجانسة والمتماثرات التشاركية . ويتم التماثر بالطرائق الجذرية الحرة .

ومن أهم تطبيقات هذه المتماثرات استعمالها ضروب لڤى تماثرية في الدهانات الاستحلابية والأطلية السطحية والمواد اللاصقة . . . الخ . وتحضر هذه اللڤى طبعاً بالتماثر الاستحلابي ، وتحضر مقادير أصغر من تلك بالتماثر المحلولي والمعلقي والتراكمي .

ولقد أشير سابقاً إلى سهولة تجريد الهيدروجنات المتيلية في خلات المتيل ، وإن مقداراً جوهرياً من نقل السلسلة إلى أحادي حد يحدث بدرجة ملحوظة في اثناء تماثرها . وللأسباب نفسها سرعان ما تعاني الهيدروجنات المتيلية في المتماثر التجريد ونتيجة لذلك سرعان ما يحدث أيضاً نقل السلسلة إلى متماثر في تماثر خلات الڤينيل . وكما قد يتوقع فإن المقدار من النقل إلى المتماثر يتوقف على نسبة التحول التي أخذ فيها التفاعل . ويمكن الحصول حسب الرغبة ، على متماثر غير متفرع نسبياً عند التشغيل بتحويل منخفض لأحادي الحد .

10 ـ 17 **متعدد متاكريلات المتيل**



Poly (methyl methacrylate)

إن متعدد (متاكريلات المتيل) هو غير عادي ، من حيث أن نسبة كبيرة منه تنتج بشكل خاص من أشكال التماثر التراكمي يأخذ فيها التماثر شكل صفائح البرسبكس والبلكسيغلاس (Plexiglas , perspex) . وفي تحضير هذه المادة يصب أحادي الحد أو الشراب المماثر جزئياً ، والحاوي ما بين 20٪ إلى 50٪ من المتماثر والحاوي أيضاً مبادراً جذرياً حراً ، في المحلول في قالب مصنوع من صفائح زجاجية منفصلة عن بعضها بحشية رخصة ، وبعدها توضع القوالب في فرن ونترك ليأخذ التماثر مجراه .

يصنع متعدد (متاكريلات المتيل) ليستعمل في عمليات صناعة اللدائن التقليدية بالتماثر المعلقي . أما التماثر المحلولي والتماثر الاستحلابي فيستعملان للحصول على منتجات (غالباً متماثرات تشاركيـــة) لتستعمل مواد لاصقة أو أطلية سطحية .... الخ .

بلغ انتاج المملكة المتحده في العام 1977 : 23 000 طن .

10ـ 18 **متعدد رباعي فلور الاتيلن** $\left[CF_2—CF_2\right]_n$

Polytetrafluoroethylene

يمتاز متعدد رباعي فلور الاتيلن (PTFE) بثبات كيماوي وحراري استثنائي وله بالإضافة إلى ذلك خواص كهربائية ممتازة ومعامل احتكاك منخفض جداً وخواص عدم التصاق جيدة . غـــير أنه مادة باهظة الثمن بحيث اقتصرت استعمالاته على التطبيقات التي يكون لخواصه الفريدة بالنسبة

لها قيمة خاصة ، ويعد معدل استهلاك PTFE صغيراً إذا ماقورن باستهلاك معظم المتماثرات التجارية الأخرى .

يتماثر رباعي فلور الإتيلن بامراره في ماء محتوٍ على مبادرٍ حلول في الماء مثل فوق كبريتات الأمونيوم في درجة حرارة تتراوح ما بين 40°م و 80° م وضغط يتراوح ما بين 3 و 30 جواً . إذا ما أنجز التماثر بحضور عميل استحلاب كان المنتج مبعثراً مائياً لل PTFE ، أما إذا أجري في غياب عميل الاستحلاب تشكل متماثر حبيبي .

بلغ استهلاك المملكة المتحدة في العام 1977 : 1000 طن تقريباً .

10 ـ 19 ألياف الأكريليك Acrylic Fibres

إن ألياف الأكريليك كالأكريلان acrilan والكورتل Courtelle والأورلون Orlon والتي تشكل أحد أعظم زمر الألياف الاصطناعية المصنوعة من متماثرات تشاركية من الأكريلونتريل مع مقادير صغيرة من أحاديات حد أخرى .

إن الأكريلونتريل مرموق الانحلال في الماء ويماثر عموماً في محاليل مائية باستعمال مبادرات جذرية حرة حلوله في الماء . وبما أن المتماثر غير حلول في الماء فهو يترسب فور تشكله . يستمر التماثر في الدقائق التماثرية ويكون للتماثر بعض خواص التماثر الاستحلابي . يستعمل عدد من أحاديات الحد التشاركية لتحوير خواص المتماثر حسب الطلب كالخواص الصباغية مثلاً (انظر المقطع 12 ـ 11) . ويكون المتماثر غير متفرع جوهرياً .

بلغ انتاج الولايات المتحدة في العام 1977 : 282000 طن .

10 ـ 20 ضروب مطاط الإستيرن ـ البوتاديين الاصطناعي

Styrene – Butadiene Synthetic Rubbers

كانت المتماثرات التشاركية الاستيرن ـ البوتاديين ، المسماة عادة ، بالمطاط SBR ، أول ضروب المطاط الاصطناعي التي وجدت أعظم استعمال لها كمرنات حدود elastomers ولا تزال تشكل القسم الأكبر من انتاج مرنات الحدود الإصطناعية .

تصنع ضروب المطاط SBR ، الحاوية عادة ما يقارب 24 ٪ من وزنه من الاستيرن ، بالتماثر الاستحلابي ، وقد صنعت المنتجات الأصلية المسماة بضروب المطاط المصنعة بالساخن hot rubbers بالتماثر في درجة حرارة 50° م تقريباً مع استعمال فوق كبريتات البوتاسيوم مادة مبادرة . وطورت في أواخر الأربعينات جمل مبادرة أكسدة ـ ارجاعية تولد جذوراً في درجات حرارة منخفضة بحيث يجري التماثر في درجة الحرارة 5° م لإعطاء ضروب المطاط المصنعة بالبارد Cold . وقـد استعمل عدد من جمل الأكسدة ـ الإرجاعية ، منها مثلاً المزيج المؤلف من هيدرو فوق أكسيد عضوي ـ وملح حديدي الذي يولد جذوراً حرة وفق المعادلة التالية :

$$ROOH + Fe^{2+} \longrightarrow RO^{\cdot} + OH^{-} + Fe^{3+}$$

إن لضروب المطاط المصنعة بالبارد خواص تفوق خواص ضروب المطاط المصنعة بالساخن غير أن التجميد المطلوب لصنعها يجعلها غالية الثمن نوعاً ما .

يقتصر التحول في صنع الـ SBR على 60 ٪ تقريباً . إذ يحدث تفرع في التحولات الأعلى نتجة لدخول الروابط المزدوجة في السلسلة التماثرية

في التفاعل وذلك إلى مدى تفقد معه خواص المتماثر . وعندما يصل التحول إلى الدرجة المرغوب فيها يوقف التفاعل بإضافة مادة مثبطة للتماثر . ويزاح البوتاديين والإستيرن المتبقيان بالتبخير ، وباستثناء الحالة التي يرغب فيها أن يكون المنتج على شكل لثى يضاف حمض الكبريت أو كبريتات الألومنيوم لتخثير المطاط الذي يرشح ويجفف . يتم الانتاج عموماً بالاجرائية المستمرة في عدد من مفاعلات الدفق المحرك stirred – flow الموضوعة على التسلسل وينجز التماثر تحت عدة ضغوط جوية لحفظ البوتاديين في الطور السائل .

بلغ انتاج الولايات المتحدة في العام 1977 : 1395000 طن .

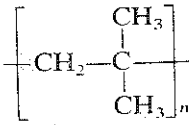
10 – 21 متعدد البوتاديين **Polybutadiene**

طورت شركة I.G. Farbenindustrie في أواخر العشرينات مرنات الحدود المتعددة البوتاديين الناتجة بالتماثر بحضور الصوديوم أو البوتاسيوم . تمتاز هذه النواتج بخواص ميكانيكية جيدة تماماً ، إلا أن عليها عدد من المآخذ الرئيسة ، وخصوصاً اتصافها بخواص اجرائية فقيرة . وعلى الرغم من هذه المآخذ فقد أصابت مرنات الحدود هذه نجاحاً تجارياً محدوداً وبقي البوتاديين المتماثر بالصوديوم يصنع على سلم محدود حتى 1966 وفي الوقت نفسه طور باحثو شركة I.G. Farbenindustrie البوتاديين المتماثر بالصوديوم في جمل استحلابية . ومع ذلك فقد فشلت جميع المحاولات التي بذلت للحصول على متماثرات قابلة للاستعمال . وأخيراً فقد انصبت الجهود على الحصول على متماثرات تشاركية للبوتاديين ، وطورت المتماثرات التشاركية الرخصة للبودتايين – استيرن والبودتايين أكريلونتريل . وهكذا أصبحت المتماثرات التشاركية للبوتاديين – استيرن أكثر مرنات الحدود الاصطناعية استعمالاً .

وبعث الاهتمام في متعدد البوتاديين في العام نفسه 1956 عندما أعلنت شركة Phillips Petroleum Company عن تطوير متعدد البوتاديين الحاوي نسبة عالية من وحدات — 1،4 المقرونة في السلسلة التماثرية وذلك بإجراء التماثر بحضور جملة وسطاء زيغلر — ناتا . ويمتاز هذا المتماثر بخواص تقنية جيدة وقد دخل الانتاج في العام 1960 . ووجد نتيجة لذلك أن استعمال جمل وساطية أخرى يؤدي إلى إنتاج متماثرات يزيد محتواها من الوحدات — 1،4 المقرونة على 96٪ . وهناك الآن قيد الانتاج عدد من ضروب متعدد البوتاديين الحاوي نسبة عالية من المماكب المقرون . أما المتماثرات ذات المحتوى المنخفض من الوحدات — 1،4 المقرونة والخواص الجيدة فهي تنتج الآن بالتماثر بحضور نظامي بوتيل الليثيوم وبالتماثر الاستحلابي في شروط تحكم خاصة .

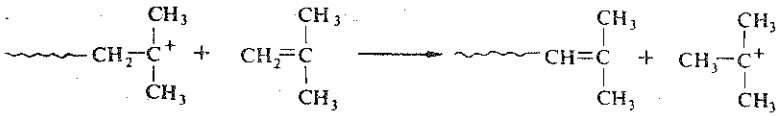
بلغ انتاج الولايات المتحدة في العام 1977 : 361 000 طن

10 — 22 متعدد إيزو البوتن، المطاط البوتيلي



Polyisobutene , Butyl Rubber

لا يمكن مماثرة إيزوالبوتن بالآلية الجذرية الحرة (راجع البروبن) . ومع ذلك فهو سرعان ما يعاني التماثر الشرجي بحضور وسطاء فريدل — كرافتس . ويتوقف الوزن الجزيئي للمتماثر الحاصل هنا إلى حدكبير على درجة حرارة التفاعل . حيث أنه في درجة حرارة الجو المحيط يحدث نقل شامل للسلسلة إلى أحادي الحد :



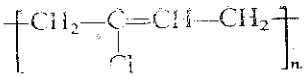
وهكذا إذا أنجز التماثر بحضور كلوريد الألومنيوم وكلوريد الهيدروجن في درجة حرارة تتراوح ما بين 10° و 30° م تكونت مواد تصل أوزانها الجزيئية إلى 3000 ، ويتراوح قوامها ما بين الزيوت الرقيقة إلى اللزجة . وقد وجدت هذه المتماثرات عدد من المخارج منها مثلاً مضافات زيوت التزليق .

وفي درجات حرارة أخفض ، تنخفض سرعة تفاعل نقل السلسلة بالنسبة إلى تفاعل الانتشار ، وهكذا يمكن الحصول على متماثر عالي الوزن الجزيئي بانجاز التماثر في درجات حرارة منخفضة . ومع ذلك فإن أكثر متماثرات ايزو البوتن المتجانسة العالية الوزن الجزيئي أهمية هي المتماثرات التشاركية المحتوية على الايزوبرن بنسبة تتراوح ما بين 1,5 إلى 4,5٪ وتعرف بالمطاط البوتيلي . وبما أن هذه المتماثرات التشاركية تحتوي على روابط مزدوجة في السلسلة التماثرية فمن الممكن فلكنتها بطرائق تقليدية (انظر المقطع 12 ـ 14) على حين لا يمكن ذلك مع متعدد ايزوالبوتن بعد اشباعه التام . ينجز التماثر في صناعة مطاط البوتيل في درجة حرارة — 90° م في محلول من كلوريد المتيل وبحضور كلوريد الألومنيوم أو ثلاثي فلوريد البور بمثابة وسيط . فيترسب المتماثر فور تشكله ، ويعزل بصب المزيج التفاعلي في ماء حار ، فيتفكك الوسيط وينفصل المحل وأحادي الحد المتبقي .

يمتاز مطاط البوتيل بمقاومة جيدة للمواد الكيماوية والأكسيجن والأوزون وذلك بسبب درجة عدم الاشباع المنخفضة فيه . ويمتاز بقابلية نفوذ منخفضة جداً للغازات مما جعله يستعمل استعمالاً واسعاً في صناعة الاطارات الداخلية في عجلات السيارات .

بلغ انتاج الولايات المتحدة من مطاط البوتيل في العام 1977 : 149000 طن .

10 ـ 23 متعدد الكلوروبرن



Polychloroprene

متعدد الكلوروبرن أو النيوبرن هو متماثر آخر مرن الحدود أدخلته شركة Du Pont عام 1932 . وهو يمتاز بالاضافة إلى خواصه الميكانيكية الجيدة بمقاومة جيدة للمحلات والكيماويات والأكسدة . ونتيجة لارتفاع أسعاره فقد استبعد عن كثير من الاستعمالات ووجد مخارجه على اعتباره أحد ضروب المطاط الخاصة ، فاستعمل حيث يستفاد من مقاومته للمحلات والكيماويات والمؤكسدات .

يصنع النيوبرن بالتماثر الاستحلابي ويخثر اللثى بالتحميض والتجميد لعزل المتماثر . وخلافاً للتماثر الجذري الحر للبوتاديين الذي يعطي متماثراً محتوٍ على وحدات — 2,1 مقرونة و 4,1 مفروقة ، **فإن** النيوبرن يحتوي بصورة رئيسة على وحدات — 4,1 — مفروقة .

بلغ انتاج الولايات المتحدة في العام 1977 : 165 000 طن

تماثرات أخرى سلسلية النمو

OTHER CHAIN - GROWTH POLYMERISATION

10 ـ 24 تماثر المركبات الكربونيلية

Polymerisation of Carbonyl Compounds

يمكن القيام بالتماثر عبر الزمرة الكربونيلية بكلتا الآليتين الشرسبية والشرجبية ، وأحد أمثال هذا التماثر والذي حقق نجاحاً تجارياً هو تماثر الفورم ألدهيد لإعطاء راتنجات أسيتالية acetal resins ، نذكر منها مثلاً «الدلرين Delrin» (Du Pont) و «السلكون Celcon» (Celanese) .

وهذه المتماثرات تمتاز بخواص ميكانيكية جيدة جداً تجعل من الممكن استخدامها بدائل للمعادن في كثير من التطبيقات الهندسية ، ولذا يطلق عليها غالباً اسم اللدائن الهندسية .

ويمكن انتاج الراتنجات الأسيتالية بتماثر الفورم ألدهيد أو ثلاثي حده الحلقي : التريوكسان . وعلى حين أن الفورم ألدهيد يمكن مماثرته بكلتا الآليتين الشرسبية والشرجبية فان التريوكسان لا يعطي متماثرات عالية إلا بحضور مبادرات شرجبية . وقد اقترح في براءات الاختراع عدد كبير من الجمل المبادرة . فمثلاً يمكن مماثرة الفورم ألدهيد باستخدام الأمينات الثالثية مع الماء كمرافق وسيط Co – Catalyst . ويعتقد أن تفاعلات المبادرة والانتشار في هذه الحالة هي على النحو التالي :

$$R_3N + H_2O \rightleftharpoons (R_3NH)^+ OH^-$$

$$(R_3NH)^+OH^- + CH_2{=}O \longrightarrow HOCH_2O^- (R_3NH)^+$$

$$HOCH_2O^- (R_3NH)^+ + CH_2{=}O \longrightarrow HOCH_2OCH_2O^- (R_3NH)^+$$

$$\xrightarrow{etc.} HO\!\left[CH_2O\right]_n CH_2O^- (R_3NH)^+$$

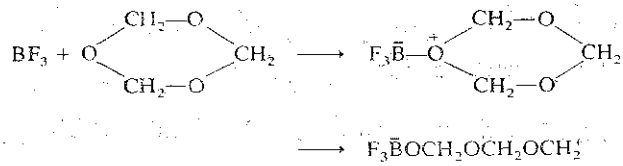
وليس فيها خطوات توقف حركية ، بل يحدث نقل السلسلة إلى المركبات القطبية حدوثاً سريعاً ، فمثلاً يحدث نقل السلسلة إلى الماء مرافق الوسيط :

$$HO\!\left[CH_2O\right]_n CH_2O^- (R_3NH)^+ + H_2O \longrightarrow$$

$$HO\!\left[CH_2O\right]_n CH_2OH + (R_3NH)^+OH^-$$

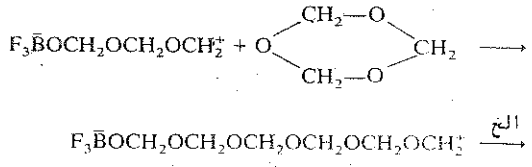
ويعتقد أن تماثر التريوكسان — يجري وفق الآلية التالية :

المبادرة initiation



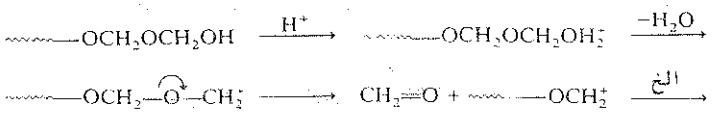
$$\longrightarrow F_3\bar{B}OCH_2OCH_2OCH_2^+$$

الانتشار **propagation**

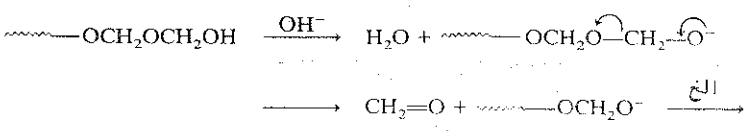


إن ضروب متعدد أكسي المتيلن الناتجة من التريوكسان أو الفورم ألدهيد كما وصف سابقاً ذات ثبات حراري ضئيل من حيث امكانية حدوث للتماثر بفقدان متتال لجزيئات الفورم ألدهيد من نهايتي السلسلة . وهذا الخسف الذي يعبر عنه بتفاعل الفتق Unzipping reaction تتوسط له الحموض والأسس ويزعم أنه يشتمل على آليات من الأنماط التالية :

بالوساطة الحمضية :



بالوساطة الأساسية :



ويحدث الخسف بيسر وسهولة إلى درجة يعاني معها المتماثر خسفاً شاملاً تحت شروط الصنع العادية ، التي تشتمل على صهر المتماثر ، وكان العامل الرئيس في تطوير الراتنجات الأسيتالية هو إيجاد طرائق لمنع حدوث الفتق Unzipping . وقد استعملت لتحقيق ذلك طريقتان رئيستان .

ففي صنع الديلرين Delrin تحمى السلاسل التماثرية بأستلة نهاياتها ببلا ماء حمض الخل :

$$\sim\sim\sim\sim OCH_2OH \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \sim\sim\sim\sim OCH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

أما في صنع السلكون Celcon فقد استعمل تقريب، آخر . وما هذا المتماثر إلا متماثر تشاركي للفورم ألدهيد وأكسيد الأتيلن . وبعد التماثر يخضع إلى شروط نزع التماثر، مثلاً بحضور وسطاء أساسية، ولا تنفتق السلاسل حتى يتم بلوغ الوحدة $-OCH_2CH_2O-$ حيث يتوقف الخسف بالضرورة ، مثلاً :

$$\sim\sim\sim\sim OCH_2CH_2OCH_2OCH_2OH$$

$$\downarrow OH$$

$$\sim\sim\sim\sim OCH_2CH_2OCH_2OCH_2O + H_2O$$

$$\downarrow$$

$$\sim\sim\sim\sim OCH_2CH_2OCH_2O^- + CH_2{=}O$$

$$\downarrow$$

$$\sim\sim\sim\sim OCH_2CH_2O^- + CH_2{=}O$$

$$\downarrow H_2O$$

$$\sim\sim\sim\sim OCH_2CH_2OH + OH^+$$

وهكذا ينتج متماثر ثابت حاوٍ زمراً نهائية من هيدروكسي إتيل الايتر .

إن الراتنجات الأسيتالية غالية الثمن نسبياً ، وهي لا تستخدم إلا بحمولات معتدلة . وهي لا تصنع إلا في الولايات المتحدة وهولندا وألمانيا الغربية واليابان وقد بلغ مجمل الانتاج العالمي منها 176000 طن .

بلغ استهلاك المملكة المتحدة في العام 1977 : 7300 طن

وبلغ استهلاك الولايات المتحدة في العام 1977 : 42000 طن .

10 ـ 25 تماثر الإيبوكسيدات ـ 2،1

Polymerisation of 1,2 – Epoxides

تتماثر الايبوكسيدات ـ 2,1 بكلتا الآليتين الشرسبية والشرجبية . وتفاعلات التماثر هذه ذات أهمية في تحضير مشتقات أكسيد الاتيلن وأكسيد البروبيلن . وفي الارتباط التصالبي لراتنجات الايبوكسي (انظر المقطع 11 ـ 10) تعد متعددات (أوكسي اتيلن) الغليكول زمرة هامة من مشتقات أكسيد الاتيلن : وهي تصنع بتماثر أكسيد الاتيلن بحضور الماء تماثراً أساسي الوساطة أو الاتيلن غليكول أو ثنائي الاتيلن غليكول . وفيما يلي نمط من التفاعلات المتورطة في ذلك :

$$HOCH_2CH_2OH + NaOH \rightleftharpoons HOCH_2CH_2O^-Na^+ + H_2O$$

$$HOCH_2CH_2O^-Na^+ + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} \longrightarrow HOCH_2CH_2OCH_2CH_2O^-Na^+$$

$$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2O^-Na^+ + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2—CH_2} \longrightarrow$$

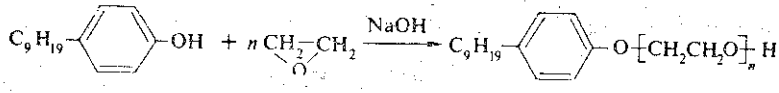
$$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2O^-Na^+$$

$$HOCH_2CH_2\text{-}[OCH_2CH_2]_n OCH_2CH_2O^-Na^+ + H_2O \rightleftharpoons HOCH_2CH_2\text{-}[OCH_2CH_2]_n OCH_2CH_2OH + NaOH$$

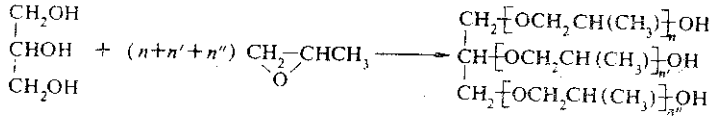
ينجز التماثر بامرار أكسيد الإتيلن في الماء او الإتيلن غليكول أو ثنائي الاتيلن غليكول المحتوي على مقدار وساطي من هيا روكسيد الصوديوم في درجة حرارة 130° م تقريباً . ويتم التحكيم بالوزن الجزيئي الوسطي بالمقادير النسبية للكواشف المستعملة . وهكذا يعطي استعمال نسبة منخفضة من أكسيد الإتيلن إلى مركب البدء (أي الماء ... الخ) متماثراً منخفض

الوزن الجزيئي . تتراوح الأوزان الجزيئية لمتعددات (أوكسي اتيلن) الغليكول ما بين 200 و 6000 ، وهي تختلف في خواصها عن السوائل والمواد الصلبة الشمعية القاسية . إنها حلولة في الماء ولها مجالات استعمال واسعة في الأدوية ومواد التجميل والمزلقات والمساعدات النسيجية .

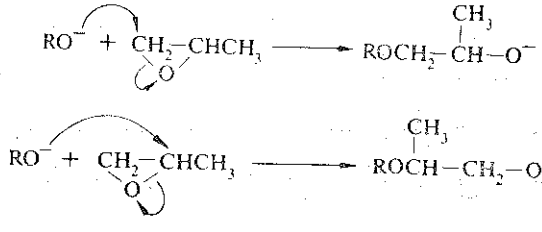
لقد استفيد من خاصة جذب الماء في سلسلة متعدد أوكسي الإتيلن في تحضير عملاء غير شاردية فعالة سطحياً . وقد صنع عدد من المنتجات الهامة من هذا النمط بمماثرة أكسيد الإتيلن مع مركب بدء دفوع للماء في شروط مماثلة لما ذكر سابقاً . وقد شاع استعمال ضروب ألكيل الفنول مادة بدء جذوبة للماء :



وتعد متعددات (أوكسي بروبيلن) الغليكول والتريولات والبوليولات مركبات وسطية هامة في صنع متعددات الأورتان (المقطع 11 ـ 11) . فهي تصنع بطريقة مشابهة لتلك الموصوفة في متعددات (أوكسي اتيلن) الغليكول باستخدام مركبات باء مناسبة . وهكذا يمكن الحصول على التريولات باستخدام الغليسرول مادة بدء :



هناك موقعان محتملان للهجوم النوكليوفيلي على أكسيد البروبيلن :



وفي الحقيقة يتركز الهجوم غالباً على الموقع الأولي (ذرة الكربون الأولية) وتكون المنتجات الرئيسة جوهرياً متماثرات (رأس – لذيل) تنتهي بزمر غولية ثانوية . ولهذا مضامين هامة في تكنولوجيا متعدد الأورتان بسبب الفعالية المنخفضة للأغوال الثانوية بالمقارنة مع الأغوال الأولية .

ويمكن أن يحدث تفاعل جانبي يشتمل على تفاعل شوارد الألكولسيد أو الهيدروكسيد مع أحادي الحد مؤدياً إلى تشكل سلاسل تماثرية تنتهي بروابط مزدوجة كربون – كربون :

$$RO^- + CH_3\underset{O}{CH}-CH_2 \longrightarrow ROH + {}^-CH_2\underset{O}{CH}-CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2O^-$$

$$CH_2{=}CHCH_2O^- + \underset{O}{CH_2}-CHCH_3 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2OCH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HO^- \xrightarrow{\text{الخ}}$$

وهذا تفاعل غير مرغوب فيه عند تحضير البوليولات اللازمة لصنع متعدد الأورتان من حيث أنه يؤدي إلى إنتاج جزيئات أقل وظائفية من المركب الهيدروكسيلي المستعمل مادة بدء للتفاعل .

الفصل الحادي عشر

التماثر II - التماثر المرحلي النمو

Polymerisati : I - Ste - G owth Polymerisation

في التماثر المرحلي النمو يتم بناء جزيئات المتماثر عبر عدد من التفاعلات المنفصلة بين الزمر الوظيفية . وإن كيمياء هذا النمط من التماثر هي إلى حد ما كيمياء زمره الوظيفية . وسوف نتعرض لدراسة الخواص العامة للتماثر المرحلي النمو ، ومن ثم سندرس أهم المتماثرات التي تصنع بهذه الطريقة .

11 - 1 الخواص العامة للتماثر المرحلي النمو

General Characteristics of Step - Growth Polypmerisation

تختلف حركية التماثر المرحلي النمو اختلافاً تاماً عن التماثر السلسلي النمو . ففي التماثر الأخير ينبني كل جزيء تماثري بتفاعل متسلسل وحيد في وقت قصير جداً ولا يعاني بعد الانتهاء أي تفاعل لاحق إلا ما يحدث من نقل السلسلة إلى متماثر . وفي تقريب أولي لا يحدث تغير في الوزن الجزيئي للمتماثر الناتج بتقدم التفاعل وفق التماثر السلسلي النمو النموذجي . أما في التماثر المرحلي النمو فإن تشكل أي جزيء تماثري يتضمن عدداً من التفاعلات المنفصلة ، وفي المراحل الأخيرة من التماثر

تجري غالبية التفاعل ما بين الجزيئات التماثرية ذات القد المتوسط . وهكذا يأخذ الوزن الجزيئي بالازدياد كلما تقدم التماثر .

لنا رس الآن الوضع الذي يبدأ بمزيج متسجزىء تماماً من أحاديات حد ثنائية الوظيفية . وسنستخدم مثالاً على ذلك الاسترة المتعددة للإتيلن غليكول بحمض الأديبيك . وسيكون أول منتج تفاعلي في هذه الحالة هو حمض الهيدروكسي الذي يشكله تفاعل حمض الأديبيك والإتيان غليكول .

$$HO_2C(CH_2)_4CO_2H + HOCH_2CH_2OH \longrightarrow HO_2C(CH_2)_4CO_2CH_2CH_2OH + H_2O$$

وبامكان هذا المنتج أن يتفاعل لاحقاً ، (آ) مع جزيء من الغليكول لاعطاء ديول :

$$HO_2C(CH_2)_4CO_2CH_2CH_2OH + HOCH_2CH_2OH$$
$$\longrightarrow HOCH_2CH_2O_2C(CH_2)_4CO_2CH_2CH_2OH + H_2O$$

(ب) أو مع جزيء من حمض الأديبيك لإعطاء ثنائي حمض :

$$HO_2C(CH_2)_4CO_2CH_2CH_2OH + HO_2C(CH_2)_4CO_2H$$
$$\longrightarrow HO_2C(CH_2)_4CO_2CH_2CH_2O_2C(CH_2)_4CO_2H + H_2O$$

(ج) أو مع جزيء من حمض هيدروكسي لإعطاء حمض هيدروكسي جديد :

$$2HO_2C(CH_2)_4CO_2CH_2CH_2OH$$
$$\longrightarrow HO_2C(CH_2)_4CO_2CH_2CH_2O_2C(CH_2)_4CO_2CH_2CH_2OH + H_2O$$

وبامكان هذه المنتجات أن تعاني تفاعلات مماثلة لاحقة وهكذا دواليك . فإذا افترض عدم حدوث تفاعلات جانبية في الجملة فسيكون دوماً وفي جميع الأوقات عدد مكافىء تماماً من الزمر الهيدروكسيلية والزمر الكربوكسيلية . وإذا أمكن حمل التفاعل على أن ينجز تماماً فقد يكون المنتج النهائي جزيئاً فريداً اندمجت فيه جميع الوحدات الأحادية الحد . وتشغل إحدى نهايتيه زمرة كربوكسيل ، وتشغل النهاية الأخرى زمرة هيدروكسيل ولن يفاجأ القارىء إذا علم أن هذا لن يتحقق مطلقاً عملياً .

يتضح من المناقشة المذكورة سابقاً أن الوزن الجزيئي للمتماثر الحاصل في التماثر المرحلي النمو يتوقف على المدى الذي يبلغه التفاعل بين الزمر الوظيفية ، أي على التحول الذي يأخذه التفاعل . يمكن البرهنة* بسهولة ويسر أنه — في التماثر من النمط الذي هو قيد المناقشة — للحصول على درجة تماثر قدرها 50 ، أي على متماثر يحتوي وسطياً على 50 وحدة أحادية الحد في الجزيء يجب أن تتفاعل 98 ٪ من الزمر الكربوكسيلية والهيدروكسيلية . ففي حالة متعدد (أديبات الإتيلن) يكون لمثل هذا المتماثر وزن جزيئي قدره 4300 ، وهوجوهرياً دون المستوى الذي تبدي فيه المتماثرات عادة خواصها الميكانيكية المفيدة . ولبلوغ درجات تماثر قدرها 100 و 200 على الترتيب فعلى التفاعل أن يجري حتى ينجز منه 99 و 99.5 ٪ .

وهكذا فإن أحد الشروط لتشكل متماثرات خطية عالية الوزن الجزيئي بالتماثر المرحلي النمو هو أن يكون التفاعل المتورط هو تفاعل يمكن فيه انجاز التفاعل بين الزمر الوظيفية إلى درجة عالية جداً . وهذا يتطلب أن

---

* انظر ، مثلا ، كتب لينز ، مارجرسن وإيست Lenz, Margerson and East أو أوديان Odian المدونة بالتفصيل في قائمة « قراءة لاحقة » أخرى .

تكون سرعة التفاعل كبيرة نسبياً بحيث يتم التماثر في وقت معقول . ومن الجوهري أيضاً ، عندما يكون التفاعل عكوساً وهي حالة غالبية تفاعلات التماثر المرحلي النمو الهامة تجارياً ، إزاحة منتجات التفاعل الأخرى في أثناء التفاعل وذلك كي يستمر التماثر .

إذا أجري التفاعل باستخدام زيادة من أحد أحاديي الحد بدلاً من استخدام كميات متساوية تماماً بين الزمر الوظيفية ، فإنه في مرحلة ما من التفاعل سيستهلك أحد نمطي الزمر الوظيفية تماماً وسيتوقف التفاعل . ففي هذه الحالة المدروسة ، مثلاً ، إذا استعملت زيادة من الغليكول فسيكون لجميع الجزيئات الناتجة في مرحلة ما زمرة هيدروكسيلية عند كل نهاية مما يجعل أسترتها اللاحقة مستحيلة . وإذا كانت الزيادة من الغليكول كبيرة فلن يتشكل متماثر عالٍ وسيكون المنتج الرئيس أديبات مثنى (2 — هيدروكسي الاتيل) :

$$HOCH_2CH_2OH \text{ (زيادة) } + HO_2C(CH_2)_4CO_2H$$

$$\longrightarrow HOCH_2CH_2O_2C(CH_2)_4CO_2CH_2CH_2OH + 2H_2O$$

إن مدى اختلال التوازن بين الزمر الوظيفية في مزيج أحادي الحد الأصلي يحدد هكذا الوزن الجزيئي الأعظمي الذي يمكن بلوغه . ففي تفاعل أحاديي حد ثنائيي الوظيفة ، مثلاً ، إذا استعملت زيادة مقدارها 1٪ من أحد أحاديي الحد ، عندها تكون درجة التماثر الأعظمية المحتملة التي يمكن بلوغها 199 . وهكذا في التماثر الخطي المرحلي النمو ، من الضروري أن يكون تناسب أحاديات الحد دقيقاً إذا أردنا صنع متماثرات ذات أوزان جزيئية عالية إلا في بعض الحالات التي تتطلب فيها طبيعة التفاعل القيام بخطوات أخرى لتأمين إنجاز التفاعل . وكمثال على مثل هذه الحالة الخاصة نذكر صنع متعدد (ترفتالات الإتيلن) التي نوقشت في المقطع 11 ـ 3 .

ينبغي أن تكون أحاديات الحد المستعملة في تفاعلات التماثر المرحلي النمو على درجة عالية من النقاوة لتأمين التناسب الدقيق بين أحاديات الحد المستعملة ، وذلك لأن الشوائب الإحادية الوظيفة يمكنها أن تحد الوزن الجزيئي بتقبيع **Capping** السلاسل التماثرية ، مثل :

$$\sim\sim\sim CH_2CH_2OH + RCO_2H \longrightarrow \sim\sim\sim CH_2CH_2O_2CR + H_2O$$

وحتى في الوضع الذي تكون فيه الزمر الوظيفية أصلاً متوازنة فإن حدوث تفاعلات جانبية يمكن ان يؤدي إلى اختلال التوازن ، ويحد الوزن الجزيئي المنجز . وفي الاسترة المتعددة ، على سبيل المثال ، يمكن إزاحة الزمر الهيدروكسيلية بنزع الماء وتشكل الايتر :

$$\sim\sim\sim CH_2CH_2OH \longrightarrow \sim\sim\sim CH{=}CH_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} \sim\sim\sim CH_2CH_2OH \\ + \\ \sim\sim\sim CH_2CH_2OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \sim\sim\sim CH_2CH_2 \\ \qquad\quad > O \\ \sim\sim\sim CH_2CH_2 \end{matrix} + H_2O$$

إن الشروط الضرورية للحصول على متماثر خطي عالي الوزن الجزيئي بالتماثر المرحل النمو شروط قاسية تماماً ، وليس هناك سوى عدد محدود من التفاعلات المستخدمة تجارياً لانتاج أمثال هذه المتماثرات .

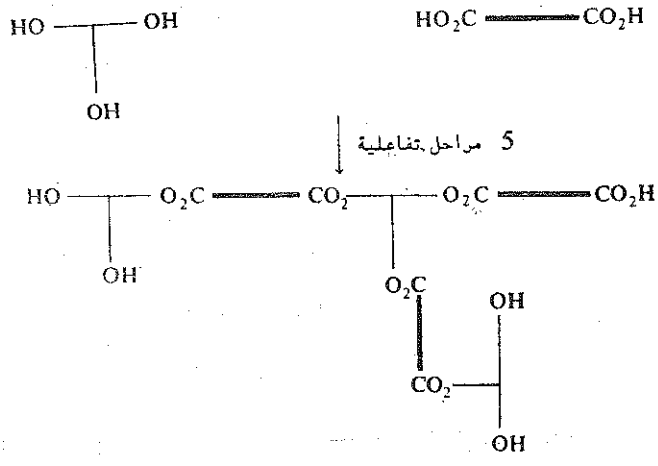
11 – 2 التماثر المرحلي النمو غير الخطي

Non – Linear Step – Growth Polymerisation

إن الحالة التي نظرنا فيها هي حالة يكون فيها لكل من أحاديي الحد زمرتان وظيفيتان ويكون المنتج فيها متماثر خطي ، ويختلف الوضع جداً في الحالة التي يكون فيها لكل من أحاديي الحد أكثر من زمرتين وظيفيتين .

لننظر في تفاعل غول ثلاثي الهيدروكسيل ، الغليسرول مثلاً ،

مع حمض ثنائي الكربوكسيل ، حمض الأديبيك مثلاً ، فيرى بوضوح أنه بتقدم التفاعل تزداد وظيفية المركبات الوسطية :

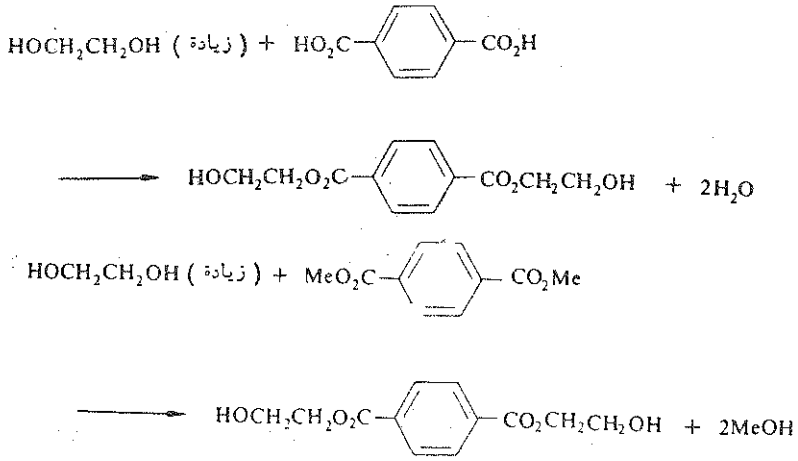


ويحدث بناء سريع جداً للوزن الجزيئي ، وفي مرحلة معينة يندمج جميع أحادي الحد فعلياً في شبكة جزيئية وحيدة ثلاثية البعد **three – dimensional molecular network** وفي هذه المرحلة يصبح المنتج كتلة غير حلولة وغير قابلة للانصهار . وعلى الرغم من أن منتجاً كهذا قد يكون عديم الفائدة إذا ما تشكل داخل المفاعل وذلك لعدم امكانية إزاحته من المفاعل إذا لم نستخدم مثلاً مثقاب طرق آلي . إلا أن لتشكل شبكات ثلاثية البعد أهمية كبيرة في الحصول على متماثرات حرارية التصلب thermosetting (انظر المقطع 12 ـ 2) .إن صنع بعض المتماثرات الحرارية التصلب ، وخصوصاً ، راتنجات الفنول ـ فورم ألدهيد والراتنجات الأمينية aminoresins يقتضي اجراء تفاعل من النمط الذي مر ذكره سابقاً يبقى فية التماثر جزئياً ثم يكمل في أثناء تصنيع السلعة النهائية .

11 – 3 متعدد (ترفتالات الإتيلن) Poly (ethylene terephthalate)

إن متعدد (ترفتالات الإتيلن) هو أحد المتماثرات الرئيسة المكونة للألياف ، فهو المتماثر الذي تصنع منه معظم ألياف متعدد الاستر مثل « التريلن Terylene » و « الداكرون Dacron » . وقد حضره أول مرة Whinfield و Dickson في شركة Calico Printers Association في المملكة المتحدة في العام 1941 .

ينجز صنع متعدد (ترفتالات الاتيلن) عادة على مر حلتين . يحضر في المرحلة الأولى ترفتالات مثنى (2 – هيدروكسي الإتيل) مع بعض المتماثرات الدنيا بتفاعل حمض الترفتاليك أو ثنائي متيل الترفتاليك مع كمية زائدة من الغليكول .

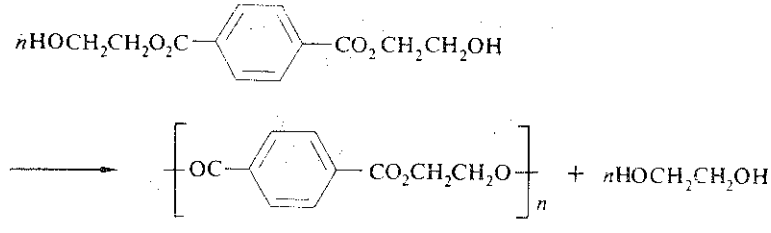


يعزى استعمال ترفتالات ثنائي المتيل مادة أولية في هذه المرحلة لأنها أسهل تنقية (بالتقطير) من حمض الترفتاليك غير المتطاير وذي قابلية الانحلال المنخفضة جداً في أغلب المحلات . إن التفاعل القائم على

ترفتالات ثنائي المتيل هو في الوقت الحاضرأهم طريقة للصنع . ينجز هذا التفاعل في درجة حرارة تتراوح ما بين 150° و 190° م بحضور وسيط ممزوج صمم ليتوسط تفاعل التبادل المابيني الاستري الابتدائي والتماثر اللاحق . يمكن على سبيل المثال استعمال مزيج من خلات الزنك وثلاثي أكسيد الانتموان .

تعطي بعض عمليات حمض ترفتاليك المطورة حديثاً منتجاً يتطلب قليلاً جداً من التنقية ، وهناك ميل متزايد لتبني الطريق الذي يعتمد على الحمض والذي يؤدي إلى متعدد (ترفتالات الإتيلن) . وقد قدرت النسبة المئوية لصنع متعدد (ترفتالات الإتيلن) القائمة على حمض الترفتاليك حتى كتابة هذه السطور بـ 30 ٪ .

أما المرحلة الثانية من هذه العملية فتنجز في حوالى درجة الحرارة 260° م ، وتتضمن تبادلاً إستريا ما بينياً لاحقاً ينحذف فيه الإتيلـــن غليكول :



يزاح الغليكول باستمرار إما بانجاز التفاعل تحت الفراغ أو بامرار تيار من غاز عاطل خلال المزيج التفاعلي . وهكذا يمكن التحكم بالوزن الجزيئي بالمدى الذي يسمح للتفاعل ببلوغه ، خلافاً لتفاعلات التماثر المرحلي النمو حيث يتم التحكم بالاختيار الدقيق لنسب الحمولة الاضافية لأحاديات الحد .

وفي الحقيقة يتكون بدمج شيء من حمض الخل في المزيج التفاعلي

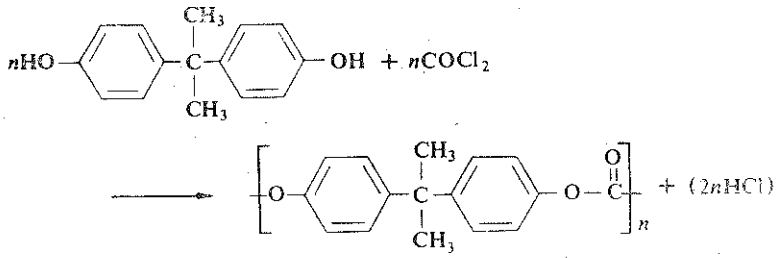
ليحد من الوزن الجزيئي الذي يتم بلوغه بتقبيع نهايات السلاسل التماثرية ، مما يمنع تشكل المنتجات ذات لزوجات الانصهار العالية بافراط high melt viscosities والتي قد تجعل غزلها صعباً .

وعلى الرغم من أن معظم صناعة متعدد (ترفتالات الاتيلن) تتم بالاجراء الدفعي batch processing فقد تطور عدد من الاجراءات التماثرية المستمرة .

11 – 4 متعددات الكربونات Polycarbonates

إن المتماثر الوحيد من هذه الطائفة والذي له أهمية تجارية عظمى هو متعدد كربونات مثنى الفنول A (bisphenol A) . ويتمتع هذا المتماثر بخواص ميكانيكية ممتازة وهو واحد من اللدائن الهندسية (راجع الراتنجات الاسيتالية ، المقطع 10 ـ 24) . ونظراً للارتفاع النسبي لثمنه فهو لا يستعمل إلا بكميات صغيرة نوعاً ما . ولا يصنع إلا في أماكن محدودة كالولايات المتحدة وألمانيا الغربية . وهو لا يصنع في المملكة المتحدة .

تصنع متعددات الكربونات بتكاثف مثنى الفنول A مع الفوسجن ، وينجز التفاعل عادة في محلولها في كلوريد المتيلن المحتوي على البيريدين بمثابة مادة تستقبل كلوريد الهيدروجين .



وفي هذه الحالة يستحيل تحضير المتماثر بالاسترة بالحمض .

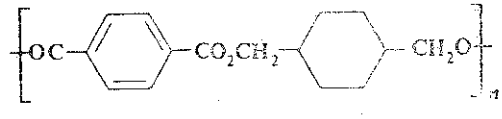
كما يمكن صنع المتماثر أيضاً من مثنى الفنول A وكربونات ثنائي الفنيل بالتبادل المابيني الاستري .

بلغ استهلاك أوروبة الغربية في العام 1976 : 45000 طن

وبلغ استهلاك الولايات المتحدة في العام 1977 : 57000 طن

11 ـ 5 متعددات استر أخرى Other Polyesters

يستعمل متعدد ترفتالات 4,1 ـ مثنى (هيدروكسي متيل) حلقي الهكسان أيضاً ليفاً اصطناعياً (كودل Kodel) ، إلا أنه أقل أهمية بكثير من متعدد (ترفتالات الإتيلن):



«كودل»

تعد متعددات الاستر المنتهية بزمر هيدروكسيل والمنخفضة الوزن الجزيئي نسبياً (2000 تقريباً) هامة من حيث كونها مواد أولية لصنع متعدد الأورثان . وأكثر الحموض شيوعاً في الاستعمال في هذه المنتجات هي حمض الأديبيك وحمض الفتاليك (على هيئة بلاماء) ، وأكثر ضروب الغليكول استعمالاً هي ضروب اتيلن ـ وبروبيلن ـ وثنائي اتيلن الغليكول ويمكن تحضير المنتجات المتفرعة باستخدام شيء من التريول كالغليسرول مع الغليكول . ويمكن التحكم بالوزن الجزيئي بزيادة المركب الهيدروكسيلي المستعمل . وحيث أن الأوزان الجزيئية المطلوبة منخفضة فليس ضرورياً استعمال طرائق من هذا النمط في صنع متعدد (ترفتالات الاتيلن) .

تعد متعددات الاستر غير المشبعة ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة والمحضرة بتفاعل ضروب الغليكول (عادة البروبيلن غليكول) مـــع

بلامائي حمضي المالئيك والفتاليك عظيمة الأهمية من حيث كونها راتنجات حرارية التصلب (المقطع 12 ـ 2) .

إن الراتنجات الألكيدية alkyd متعددات استر متفرعة تحضر من بلا ماء حمض الفتاليك المضاف إليه أحياناً بلا ماء حمض المالئيك ، ومركب متعدد هيدروكسي كالغليسرول ، وحموض دسمة هي مواد ذات أهمية كبيرة في صناعة الأطلية السطحية .

11 ـ 6 النيلون 66 Nylon 66

النيلون 66 هو واحد من متعددي اميد رئيسين ، ثانيهما هو النيلون 6 . يشير نظام التسمية الرقمية لضروب النيلون إلى أحاديات الحد التي صنع منها المتماثر الخاص . وهكذا صنع النيلون 66 من تفاعل أحاديي حد يحتوي كل منها على ست ذرات كربون أي سداسي متيلن ثنائي الأمين وحمض الأديبيك ، أما النيلون 6 فيصنع من أحادي حد واحد يحتوي على ست ذرات كربون وهو الكبرولاكتام .

حضر النيلون 66 أي متعدد (سداسي متيلن الأديباميد) ، للمرة الأولى Carothers من شركة Du Pont في الولايات المتحدة في أوائل الثلاثينات . وإن اكتشاف إمكانية تحويل هذا المتماثر ومتعددات الأميد الأخرى إلى ألياف ذات خواص ممتازة كان حدثاً عظيم الأهمية في كيمياء المتماثرات وفي الكيمياء الصناعية ، عموماً ، وقد سجل بداية صناعة الألياف الاصطناعية .

ففي صنع النيلون 66 يؤمن التوازن بين الزمر الوظيفية بتحضير وتنقية ملح سداسي متيلن ثنائي الأمين وحمض الأديبيك « ملح النيلون » في مرحلة مستقلة ، ثم يستعمل الملح لقيماً لمرحلة التماثر . يحضر الملح النيلوني

عادة بمزج محاولي الحمض وثنائي الأمين في المتانول :

$$HO_2C(CH_2)_4CO_2H + H_2N(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow$$

$$^{-}O_2C(CH_2)_4CO_2^{-}\,{}^{+}H_3N(CH_2)_6NH_3^{+}$$

ملح النيلون

فيترسب الملح وينقى باعادة بلورته .

في مرحلة التماثر يجعل ملح النيلون ردغاً بمزجه بكمية تتراوح ما بين 20 ـ 40٪ من وزنه ماء في صاد موصد (أوتوكلاف) ثم يجري التماثر في درجات حرارة تتزايد تدريجياً وتحت ضغط مبدئي يقارب 18 جواً . وبتقدم التفاعل يأخذ البخار بالانطلاق من الصاد الموصد ويكون انطلاقة في البداية بسرعة يحافظ فيها الضغط على قيمته ، وفي النهاية يبدأ الضغط بالتناقص حتى يصل إلى الضغط الجوي . يصبح التفاعل ناجزاً في درجة الحرارة 270° م والضغط الجوي أو تحت الخلاء الجزئي .

$$n[^{-}O_2C(CH_2)_4CO_2^{-}\,{}^{+}H_3N(CH_2)_6NH_3^{+}] \longrightarrow$$

$$\left[OC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH\right]_n + 2nH_2O$$

يمكن التحكم في الوزن الجزيئي في مجال يتراوح ما بين 12000 ـ 20000 باضافة 0.6 ـ 1.2 ٪ من حمض الخل . تعطي المتماثرات التي تتراوح أوزانها الجزيئية في هذا المجال أليافاً جيدة ، إلا أن لها في الوقت نفسه لزوجة انصهار منخفضة melt viscosities تحول دون سهولة غزلها .

إن معظم صناعة النيلون 66 قد تمت بالاجرائية الدفعية ، ومع ذلك فإن التماثر المستمر قد غدا متزايد الأهمية .

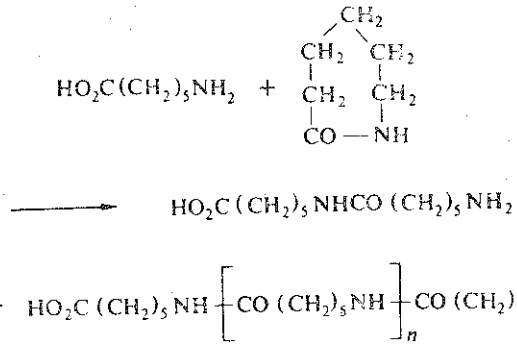
11 ـ 7 النيلون 6 Nylon 6

يصنع النيلون 6 من الكبرولكتام الذي يفضل على أحادي الحد البديل حمض ω ـ أمينو الكبروئيك ذلك لأن اللكتام أسهل وأيسر صنعاً

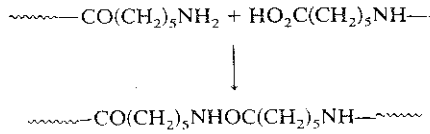
من الحمض الأميني ، وليس التماثر تماثراً بسيطاً مرحلي النمو من النمط الذي ناقشناه في هذا الفصل ، بل يشتمل على التفاعلات السلسلية والمرحلية معاً . ومع ذلك فإن دراسة النيلون 6 في هذا الفصل ملائمة هنا بسبب العلاقة البنيوية والتقنية ما بين النيلون 6 والنيلون 66 .

ينجز التماثر بحضور مقادير وساطية من الماء . وهذا يسبب المبادرة بحلمهة بعض الكبرولكتام إلى حمض ω — أمينو الكبروئيك :

وبعد ذلك تحدث سلسلة من تفاعلات الانتشار ينفتح فيها خاتم اللكتام بهجوم تقوم به زمرة الأمينو في الحمض الأميني أولاً ، ومن ثم في المتماثر :



وإن بامكان الجزيئات التي يبنيها هذا التفاعل أن تشارك في التشكل المرحلي للارتباطات الأميدية بالتفاعل ما بين زمر الأمينو وزمر الكربوكسيل :



من المعتقد أن تفاعل فتح الحلقة المتسلسل المرحلة الابتدائية من التماثر والمناقش سابقاً يؤدي إلى سلاسل تماثرية يتراوح وزنها الجزيئي ما بين 8000 و 14000 وتعاني هذه السلاسل بعد ذلك تفاعلات تكاثف مرحلية لتعطي متماثراً أعلى وزناً جزيئياً .

من المستحيل إنجاز تحول كامل في صنع النيلون 6 نظراً لأن المتماثر يكون متوازناً مع 10 ٪ تقريباً من أحادي الحد والمتماثر المنخفض الوزن الجزيئي ، وبما أنه لايوجد منتج تفاعل آخر فليس هناك طريقة عملية لإزاحة التوازن . ويزاح أحادي الحد غير المتفاعل والمتماثرات المنخفضة الوزن الجزيئي من المتماثر قبل الغزل بالاستخلاص بالماء مثلاً .

يستعمل كل من التماثر الدفعي والتماثر المستمر وتكون درجات حرارة التفاعل عادة حوالى 250° م .

11 ـ 8 راتنجات الفنول ـ فورم ألدهيد

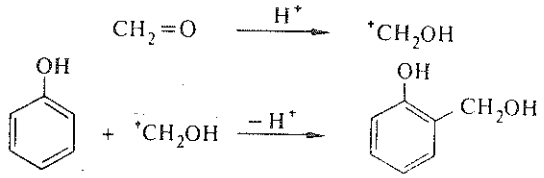
Phenol – Formaldehyde Resins

إن راتنجات الفنول ـ فورم ألدهيد هي من أقدم اللدائن الاصطناعية ، وقد بدأ تاريخها التجاري في العام 1906 عندما حصل بيكلاند Beckeland على أول براءة اختراع في هذه المواد . وهي لا تزال تتمتع بأهمية تجارية عظيمة على الرغم من أن استهلاكها أقل من استهلاك المتماثرات الأكثر منها تطوراً في الوقت الحاضر . ويعد صنع راتنجات الفنول ـ فورم ألدهيد المستهلك الرئيس للفنول .

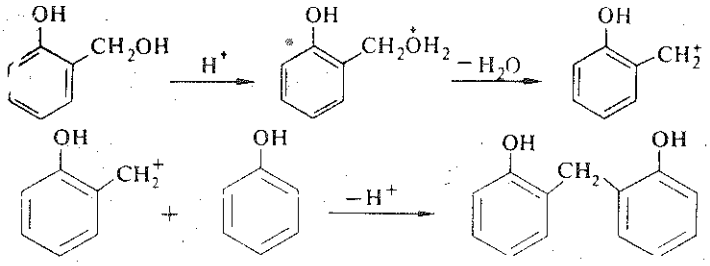
ويمكن صنع راتنجات الفنول ـ فورم ألدهيد بكلا الوساطتين الحمضية والاساسية .

الوساطة الحمضية : ACID CATALYSIS

يتفاعل الفورم ألدهيد بحضور الحموض مع الفنول بآلية سبق أن ناقشناها في المقطع 7 ـ 16 . وهكذا تعطي برتنة الأكسيجن في الفورم ألدهيد شرجبة تهاجم عندئذ الحلقة العطرية :

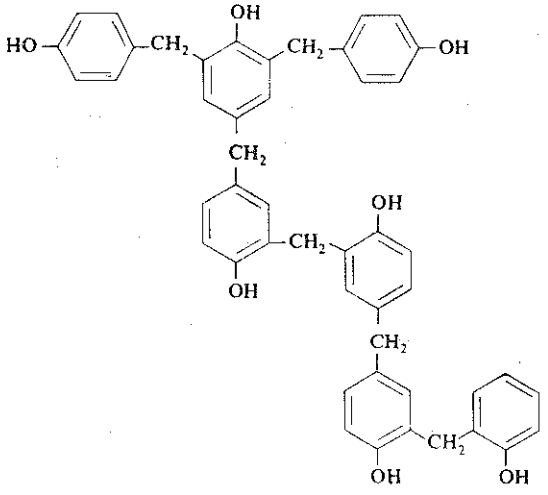


وسرعان ما تتفاعل زمر المتيلول المتشكلة وهذا يؤدي إلى تشكل جسور متيلنية ما بين النوى العطرية :



من السهل أن نلاحظ في هذا التفاعل أن الفورم ألدهيد ثنائي الوظيفة ، وأن الفنول ثلاثي الوظيفة لأنه يحتوي على ثلاثة مواقع فعالة اثنين أورتو وواحد بارا ، وبالتالي إذا استخدمت نسبة مولية من الفورم ألدهيد إلى الفنول تساوي 1 أو تزيد تشكل متماثر شبكي ثلاثي البعد .

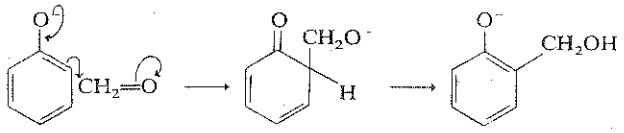
ويتشكل مع النسب المنخفضة متماثر منخفض الوزن الجزيئي لا يزال قابلاً للانصهار والانحلال . تدعى منتجات هذا النمط باسم **راتنجات النوفولاك** novolak resins : انها تحتوي على بنى من النمط التالي :



في صناعة راتنجات النوفولاك يتفاعل الفنول مع الفورم ألدهيد بنسبة مولية تقل نوعاً ما عن 1 (يستعمل محلول مائي من الفورم ألدهيد تركيزه 37 ٪) وذلك بتسخين المزيج إلى درجة حرارة التقطير المرتد بحضور حمض الكبريت أو حمض كلور الماء مثلاً حتى يبلغ التفاعل الدرجة المرغوب فيها . ويعدل الوسيط بعد ذلك ثم يزاح الماء من المنتج ، أولاً بالتقطير تحت الضغط الجوي وأخيراً تحت ضغط مخفف في درجة حرارة تصل الى 160° م . إذا رغب باستعمال محلول المنتج مثلاً مادة لاصقة أو طلاء سطحياً فيضاف المحل إلى المنتج بعدئذ . أما إذا أريد استعمال المنتج مادة صلبة فيفرغ من وعاء التفاعل ليجعل قشوراً أو يبرد ويكسر إلى قطع ليتحول إلى مسحوق (بودرة) . وإذا رغب في استعمال المادة في تطبيقات القولبة مزجت مع مادة مالئة هي عادة دقيق الخشب (أي الخشب المطحون طحناً ناعماً) .

الوساطة الأساسية BASE CATALYSIS

يمكن النظر إلى التفاعل بحضور وسيط أساسي على أنه يشتمل على هجوم نوكليوفيلي على الفورم ألدهيد تقوم به شاردة الفنوكسيد :



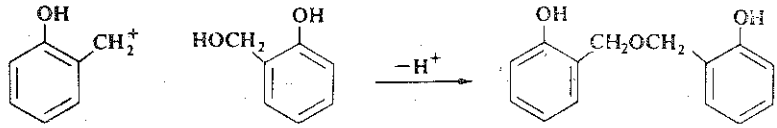
ويمكن أن تحدث تفاعلات لاحقة لزمر المتيلول لتشكل جسوراً متيلنيه ، إلا أنها في هذه الحالة وخلافاً لما يحصل في الحالة التي يستعمل فيها الوسيط الحمضي ، فإن هذه التفاعلات أبطأ كثيراً من التفاعلات الأولية التي تحدث مع الفورم ألدهيد . ومن الممكن اختيار الشروط المناسبة للحصول على منتجات تتألف من ضروب متيلول الفنول ومنتجات تفاعل أخرى منخفضة الوزن الجزيئي . يستعمل عادة ما بين 1.5 و 3 مولات من الفورم ألدهيد لكل مول من الفنول ، ويجرى التفاعل بحضور هيدروكسيد الصوديوم أو الكاسيوم أو الباريوم . تشبه الإجرائية هذه تلك المستخدمة في صنع راتنجات النوفولاك ، إلا أن التحكم هنا أكثر حراجة لأن مقدار الفورم ألدهيد المستعمل يكون بحيث يمكن انتاج متماثر شبكي ثلاثي البعد إذا ما سمح للتفاعل أن يسير بعيداً . يطلق على هذا النمط من المركبات راتنج الريزول **resol resin**

الارتباط المتصالب CROSSLINKING

إن راتنجات الفنول — فورم ألدهيد راتنجات حرارية التصلب فهي تتصالب في اثناء إجراء القولبة أو خلال إجراء التنهية الآخر معطية متماثراً شبكياً ثلاثي البعد .

ينجز تصالب الروابط في راتنجات الريزول باستعمال وسطاء حمضية.

تتشكل الجسور المتيلنية من زمر المتيلول بتفاعلات مماثلة لتلك التي تحدث خلال تشكل النوفولاك ، وتتشكل أيضاً روابط اتيرية ما بين الخواتم كما يتضح مما يلي :



ونظراً لأن ضروب متيلول الفنول والمتماثرات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة مركبات متعددة الوظيفة ، فإن هذه التفاعلات سرعان ما تقود إلى تشكل شبكة متصالبة الارتباط .

تتطلب راتنجات النوفولاك إضافة الفورم ألدهيد أو مصدر للفورم ألدهيد قبل أن يتمكن الارتباط المتصالب من الحدوث . وقد انتشر استعمال سداسي متيلن رباعي الأمين من أجل هذا الغرض :

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O \rightleftharpoons 6CH_2{=}O + 4NH_3$$

سداسي المتيلن رباعي الامين

عندما يسخن النوفولاك مع سداسي متيلن رباعي الأمين تتشكل جسور متيلنية ، من المعتقد أنها ناتجة من تفاعلات مماثلة لتلك التفاعلات المستعملة في تشكيل الريزول .

بلغ انتاج المملكة المتحدة في العام 1977 : 75000 طن

وبلغ انتاج الولايات المتحدة في العام 1977 : 661000 طن

11 ـ 9 اللدائن الأمينية Aminoplastics

يتضمن هذا النوع من اللدائن عدداً من المنتجات يعد أكثرها أهمية راتنجات البولة ـ فورم ألدهيد وراتنجات الميلامين ـ فورم ألدهيد . إن

تقنية هذه المواد مماثلة لتقنية راتنجات الفنول – فورم ألدهيد ، غير أنها تمتاز عن الأخيره بكونها عديمة اللون والرائحة وبأنها لا تفقد لونها عند تعرضها للضوء . وهي تستعمل بصورة رئيسة في صنع مواد القولبة مثلاً في صنع التجهيزات الكهربائية والأدوات المطبخية ، وفي صنع الصفائح كالفورمايكا مثلاً والمواد المحاكية لها . وتستعمل مواداً لاصقة في صنع الخشب المعاكس وألواح رقاقات الخشب المضغوطة ، وتستعمل في مواد تنهية النسج لمقاومة التلوث بالشحوم ، وفي صنع الورق العالي المقاومة للتبلل . وقد انتجت راتنجات البولة – فورم ألدهيد تجارياً للمرة الأولى في أوائل الثلاثينات ، أما راتنجات الميلامين – فورم ألدهيد فقد دخلت في الاستعمال في نهاية الثلاثينات .

إن كيمياء تشكل هذه المنتجات كيمياء معقدة وغير واضحة الفهم جيداً ، وتفاعلاتها تماثل تفاعلات صنع راتنج الفنول – فورم ألدهيد ، وهي تتألف من التفاعل بين الفورم ألدهيد ثنائي الوظيفة والبولة أو الملامين المتعدد الوظيفة لإعطاء منتجات متفرعة ، ولكنها غير متصالبة الارتباط ، ذات وزن جزيئي منخفض نسبياً يمكن أن تتفاعل لاحقاً لإعطاء بنية متصالبة الارتباط في أثناء القولبة أو في أثناء أي عملية تشكل . ومن المحتمل أن يكون تفاعل التماثر الرئيس هو تشكل مشتق متيلولي لزمرة الأمينو متبوع بتكاثف مع زمرة أمينو أخرى لإعطاء جسر متيلني مثل :

$$NH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2 + CH_2{=}O \longrightarrow NH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHCH_2OH$$

$$NH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHCH_2OH + NH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2 \longrightarrow NH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHCH_2NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2 + H_2O$$

تصنع الراتنجات بتفاعل البولة أو الميلامين مع محلول مائي للفورم

ألدهيد في درجات حرارة تتراوح ما بين 50 و 100° م ، أما الشروط الدقيقة المستعملة فتتوقف على المرحلة التي يرغب بوصول التفاعل اليها . ويستعمل للحصول على راتنج البولة — فورم ألدهيد نموذجياً نسبة مولية بين الفورم ألدهيد والبولة قدرها 1.6 : 1 وينجز التفاعل في pH = 7.5 ودرجة الحرارة 50° م . أما عند تحضير راتنجات الملامين — فورم ألدهيد فيستعمل مولان أو ثلاثة من الفورم ألدهيد لكل مول من الملامين ، وينجز التفاعل في pH = 9 وفي درجات حرارة أعلى نسبياً مثلاً 90° م . وإن التحكم الدقيق في pH أمر هام في كلتا الحالتين ، إذ يمكن أن يحدث في pH منخفض ارتباط متصالب معطياً منتجاً عديم الفائدة .

وعندما يصل المنتج إلى المرحلة المرغوب فيها من التماثر يبرد المزيج التفاعلي ، وتتوقف المعالجة اللاحقة على التطبيق الذي صنع المنتج من أجله . فإذا كان معداً للاستعمال مركب قولبة تشرب مادة ملء ليفية هي عـــادة السللولوز أو دقيق الخشب بالمحلول المائي للراتنج ، ومن ثم تجفف المادة. أما راتنج اللاملء المستعمل مادة لاصقة مثلاً ، فيمكن أن يجفف بالترذيذ لإعطاء مسحوق (بودرة) أو يمكن بيعه على شكل سائل (شراب) مائي .

صنع البولة والملامين MANUFACTURE OF UREA AND MELAMINE

تحضر البولة بتفاعل النشادر وثنائي أكسيد الكربون في درجة الحرارة 190° م وضغط يتراوح ما بين 100 جو و 200 جو :

$$2NH_3 + CO_2 \longrightarrow NH_2CONH_2 + H_2O$$

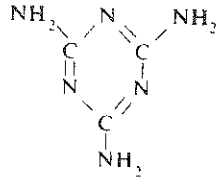
وهي تستعمل ، بصورة رئيسة ، في صناعة الاسمدة . **أما الميلامـــين** فكان يحضر حتى أوائل الستينات من ثنائي سيان ثنائي الأميد ، الذي

كان يحضر بادره من سيانامید الكلسيوم المشتق من كربيد الكلسيوم .

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{930\,^\circ C} \underset{\text{سيانامید الكلسيوم}}{CaNCN} \xrightarrow{H_2SO_4} CaSO_4 + \underset{\text{سيانامید}}{NH_2CN}$$

$$+ C$$

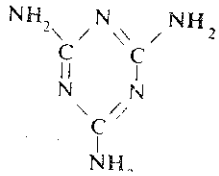
$$\xrightarrow[pH9]{80\,^\circ C} \underset{\text{ثنائي السيان ثنائي الاميد}}{NH_2C(=NH)NHCN} \xrightarrow{330\,^\circ C}$$



الملامين

يمكن ملاحظة التعقيد في هذه العملية التي تعتمد على مادة أولية غالية الثمن نسبياً ، والآن يحضر مقدار متزايد من الملامين انطلاقاً من البولة :

$$6NH_2CONH_2 \xrightarrow[\text{جو } 100]{330\,^\circ C}$$



$$+ 6NH_3 + 3CO_2$$

ويمكن تحويل غاز ثنائي أكسيد الكربون والأمونيوم ثانية إلى بولة ولا يستعمل الملامين على سلم كبير إلا في صنع المتماثرات .

بلغ انتاج المملكة المتحدة من الراتنجات الأمينية في العام 1977 : 133000 طن

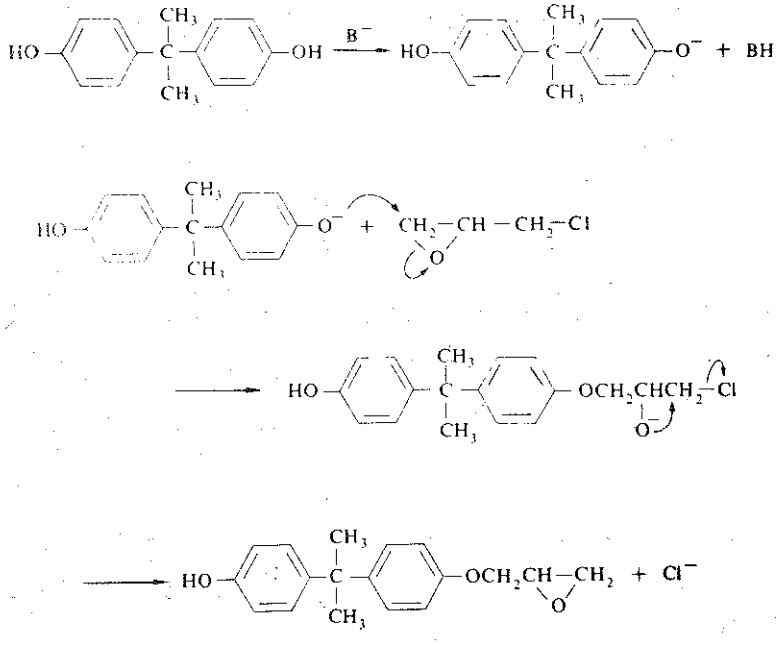
وبلغ انتاج الولايات المتحدة من راتنجات البولة — فورم ألدهيد في العام 1977 : 437000 طن

وبلغ انتاج الولايات المتحدة من راتنجات الملامين — فورم ألدهيد في العام 1977 : 91000 طن .

11 ـ 10 راتنجات الأبوكسي Epoxy Resins

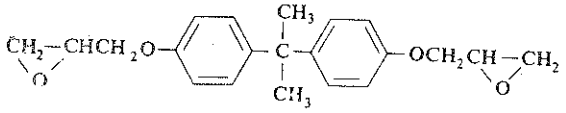
تشكل راتنجات الايبوكسي صنفاً هاماً من المتماثرات الحرارية التصلب . واكثر متماثرات هذا الصنف أهمية هي تلك التي يمكن تحضيرها بتفاعل الإپيكلوروهيدرين epichlorohydrin مع مثنى الفنول A ، وهي المتماثرات الوحيدة التي سنتعرض لدراستها .

ويجرى التفاعل بين الاپيكلورهيدرين ومثنى الفنول A بالوساطة الاساسية . وهي تشتمل في الخطوة الأولى على انضمام شاردة الفنوكسيد إلى الحلقه الابوكسيدية في الإپيكلور هيدرين ، يتبع ذلك حذف لكلوريد الهيدروجن وتشكل حلقة الإبوكسيد من جديد :

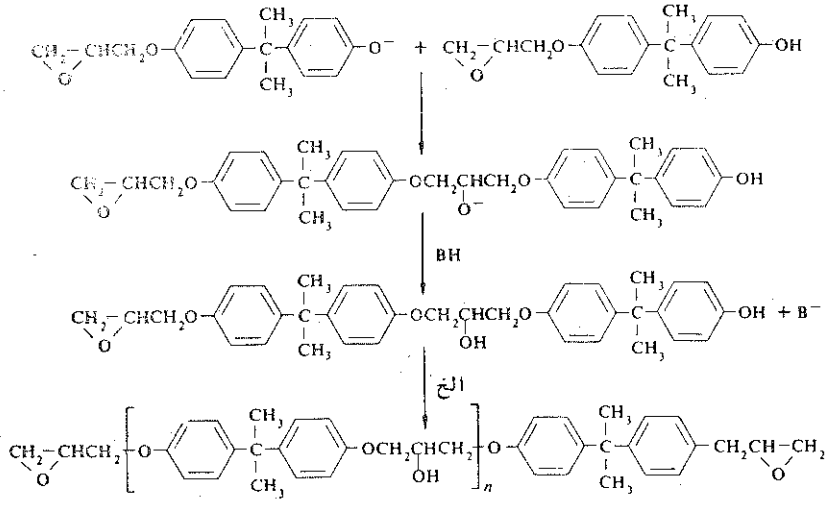


إذا استعملت زيادة كبيرة من الإپيكلورهيدرين ينتج أحادي حد هو ثنائي

غليسيديل الإيثر لمثنى الفنول A :



وعند استعمال نسب أصغر من الاپيكلورهيدرين فإن المركبات الغليسيديلية المتكونة أولاً تعاني لاحقاً تفاعلات تدريجية مع شوارد الاپوكسيد كما يتضح في الشكل 11 ـ 1 . وهكذا عند غياب التفاعلات الجانبية وعند استعمال زيادة من الاپيكلورهيدرين يكون المنتج الحاصل متماثراً خطياً ذا زمرة اپوكسيدية في كل من طرفيه :



الشكل 11 - 1 تشكل راتنج الابوكسي

تحضر راتنجات الاپوكسي نموذجياً بتفاعل مثنى الفنول A والاپيكلورهيدرين بحضور هيدروكسيد الصوديوم في درجات حرارة تتراوح مابين 50° و 110° م . إن للمنتجات التجارية وسطياً أوزاناً جزيئية تتراوح

ما بين 350 و 4000 . ويتراوح قوامها ما بين السوائل والأجسام الصلبة الهشة . يمكن تحويل هذه المنتجات إلى بنى متصالبة الارتباط تمتاز بخواص ميكانيكية جيدة ومقاومة كيماوية وذلك بتفاعلات متنوعة تشتمل على الزمر الايوكسيدية و / أو الزمر الهيدروكسيلية . فمثلاً يمكن تحقيق التماثر السلسلي النمو بكلا النوعين من المبادرات الشرسبية والشرجبية ، ونظراً لوجود زمرتي إيوكسي في كل جزيء فإن هذا يقود إلى تشكل متماثرات شبكية . كما يمكن استخدام التفاعل التدريجي لزمر الايوكسي و (أو) زمر الهيدروكسيل مع كواشف متعددة الوظيفة .

تجد راتنجات الايوكسي مجالاً واسعاً من الاستعمالات صغيرة الحمولة نسبياً ، فهي تستعمل مثلاً في الأطلية السطحية والمواد اللاصقة ، والمركبات الحافظة في التجهيزات الكهربائية وفي المواد الصفيحية وفي تغطية أرضيات الغرف .

بلغ استهلاك المملكة المتحدة في العام 1977 : 14000 طن

وبلغ انتاج الولايات المتحدة في العام 1977 : 118000 طن

11 - 11 متعددات الأورتان Polyurethanes

يستعمل الاسم « متعدد الأورتان » لوصف المنتجات الحاصلة بتفاعل ثنائيات ايزو السيانات مع المركبات متعددة الهيدروكسي . وهذا ليس وصفاً دقيقاً لطبيعة المتماثرات من حيث أن الوحدات البنيوية في السلاسل التماثرية في كثير من الحالات ليست وحدات أورتانية .

إن متعددات الأورتان مجموعة من المنتجات متناهية في تعدد الجوانب. وقد لاقت مجالات واسعة من التطبيقات ، منها مثلاً ، أطلية سطحية وألياف ومرنات حدود ومواد رغوية عازلة ، إلا أن استعمالها الرئيس في

الوقت الحاضر هو بمثابة مواد رغوية رخيصة تستعمل في الأثاث ومقاعد السيارات والأنسجة المبطنة بالمواد الرغوية foam – backed fabrics الخ . إن كيمياء متعدد الأورتان وتقنيته معقدة جداً ، ولن نعطي هنا إلا عرضاً مختصراً .

تتفاعل ضروب ايزو السيانات مع صف عريض من المواد الحاوية هيدروجناً فعالاً . فهي تعطي مع الأغوال ، مثلاً ضروب الأورتان :

$$RN{=}C{=}O + R'OH \longrightarrow RNH\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OR'$$

تعطي ضروب الغليكول وثنائيات ايزو السيانات تحت شروط مراقبة بدقة متماثرات خطية هي متعددات أورتان حقيقية . وهكذا فقد بين Bayer عام 1937 أن 1 . 4 – البوتيلن غليكول وثنائي – ايزو سيانات سداسي المتيلن يعطيان متماثراً خطياً ذا ألياف جيدة التشكل وذا خواص ميكانيكية جيدة :

$$HO(CH_2)_4OH + OCN(CH_2)_6NCO \longrightarrow \left[O(CH_2)_4O\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}NH(CH_2)_6NH\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\right]_n$$

يجد هذا التماثر في ألمانيا تطبيقاً محدوداً ، إلا أن كلفته المرتفعه بالمقارنة مع المتماثرات الأخرى ذات الخواص المماثلة كضروب النيلون مثلاً حالت دون انتشاره .

استمر العمل على تطوير التطبيقات المختلفة لمتعددات الأورتان في ألمانيا خلال الحرب ، فتطورت جمل الرغوة الجسيئة rigid foam واللاصقة والطلي السطحي . وما إن توفرت المعلومات عن هذه المنتجات بعد الحرب حتى تزايد الاهتمام بها في خارج ألمانيا وخاصة في الولايات

المتحدة . فقد طورت المواد الرغوية متعددة الأورتان الرخصة في أوائل الخمسينات ، ثم سرعان ما غدت أهم المنتجات متعددة الأورتان .

المواد الرغوية الرّخصة FLEXABLE FOAMS

يبدو انتاج المواد الرغوية متعددة الأورتان بسيطاً من حيث المفهوم ، إلا أن هناك صعوبات عظيمة جداً من الناحية العملية . فمن الناحية العملية تخضع المواد الأولية للتماثر في حين يولد في الوقت نفسه غاز ينفخ المتماثر إلى رغوة . وتبرز الصعوبات عند التحكم بالاجراءات الفيزيائية والكيماوية المختلفة وذلك للحصول على الرغوة ذات الخواص المرغوب فيها . إن التقنية الحاضرة حصيلة مقدار كبير من العمل التطويري قام به كل من منتجي المواد الأولية وصانعي المواد الغروية .

تصنع أغلب المواد الرغوية الرخصة الآن بطريقة الدفعة الواحدة one – Shot حيث يمزج معاً وبسرعة ثنائي – ايزو السيانات والمركب متعدد الهيدروكسي وعدد من المكونات الأخرى بسرعة ثم يترك المزيج يتدفق على حزام ناقل أو في قالب مناسب . تتكون الرغوة في ثوان معدودة ويبلغ المنتج كامل خواصه الفيزيائية في غضون ساعات . وفي الحالة التي يتدفق فيها المزيج على حزام ناقل تأخذ الرغوة شكل ألواح Slabstock يبلغ ثخنها عادة 60 سم وعرضها 2 م . وهذه تحول إلى الشكل المرغوب فيه بالقطع . أما القولبة فتعطي المنتج النهائي مباشرة ، إلا أنها أصعب من الناحية التقنية .

إن ثنائي – ايزو السيانات المستعمل هو غالباً مزيج ثابت من 4,2 – و 6,2 – ثنائي ايزسيانات التولوئن (TDI) (المقطع 9 ـ 5) . أما متعدد الأول (البوليول) المستعمل فهو غالباً متعدد (أوكسي بروبيلن) التريول أول الغليكول (المقطع 10 ـ 25) ، أو قد يكون متعدد استر أليفاتي ينتهي

بزمرة هيدروكسيلية وهو أندر استعمالاً . ويضاف الماء ، عادة ، لتأمين غاز ثنائي أكسيد الكربون الذي ينفخ المتماثر ويحوله إلى رغوة (انظر ماسيلي) . كما يمكن أن يضاف سائل خامل ذو درجة غليان منخفضة هو عادة ثلاثي كلور فلور المتان (ن . غ . 24° م)عميل نفخ اضافي . وبالاضافة إلى ذلك يستعمل عدد من الوسطاء للتحكم بسرعات التفاعلات المختلفة — الجارية ، كما تضاف عملاء تثبيت للرغوة كزيت السيليكون المنشط السطحي silicone oil surfactant وهناك عدد كبـــير من التفاعلات يمكن أن تحدث في مثل هذه الجمل ، وسنركز الاهتمام فقط على تلك التفاعلات التي يعتقد أنها على جانب كبير من الأهمية

يؤدي تفاعل زمر ايزو السيانات مع الزمر الهيدروكسيلية للبوليول إلى تكوين **ارتباطات أورتانية** .

$$\sim\!\sim\!\sim NCO + HO\sim\!\sim\!\sim \longrightarrow \sim\!\sim\!\sim NHC(=O)O\sim\!\sim\!\sim$$

ويعطي تفاعل الماء مع زمر ايزو السيانات حموض كربامیك متبادلة تفقد للتو ثنائي أكسيد الكربون وتتشكل أمينات أولية :

$$\sim\!\sim\!\sim NCO + H_2O \longrightarrow \sim\!\sim\!\sim NHCO_2H \longrightarrow \sim\!\sim\!\sim NH_2 + CO_2$$

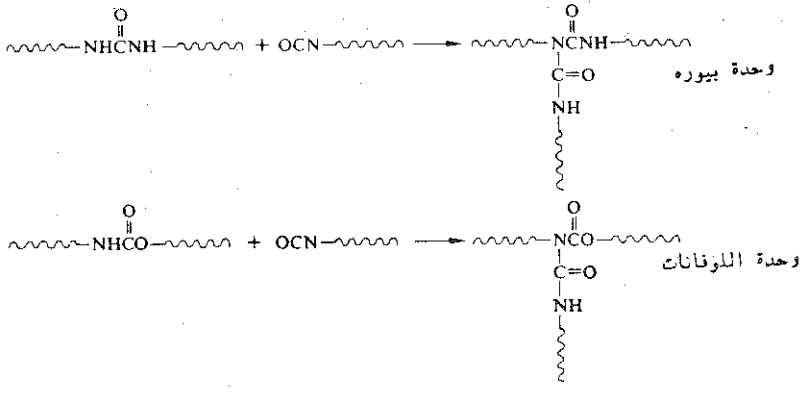
وسرعان ما تعاني الأمينات الأولية المتكونة بهذه الطريقة تفاعلاً لاحقاً مع ايزو السيانات لتعطي **ارتباطات بولة Urea linkages** :

$$\sim\!\sim\!\sim NH_2 + OCN\sim\!\sim\!\sim \longrightarrow \sim\!\sim\!\sim NHC(=O)NH\sim\!\sim\!\sim$$

يتحدد مقدار ثنائي أكسيد الكربون المتحرر ، ومن ثم كثافة الرغوة الناتجة بمقدار الماء المستعمل. يتطاير عميل النفخ الاضافي ،إذا كان موجوداً، بالحرارة

المنطلقة من التفاعل مقدماً بذلك مزيداً من الغاز لنفخ الرغوة . وإن استعمال مثل هذا العميل يسمح بالتخفيف من استعمال TDI الغالي الثمن نسبياً ، كما يحسن أيضاً من خواص الرغوة الناتجة .

يمكن للبولة والزمر الاورتانية المتكونة في التفاعلات التي نوقشت سابقاً أن تعاني هجوماً لاحقاً من الجزيئات المحتوية على ايزو السيانات لتشكل زمرة البيوره وزمر الألوفانات المتبادلة allophanate groups على الترتيب :



وتؤدي مثل هذه التفاعلات إلى حدوث تفرع المتماثر وقد تؤدي إلى الارتباط التصالبي في المتماثر .

وللحصول على رغوة ذات خواص مرغوب فيها يجب الحفاظ على التحكم في السرعات النسبية للتماثر ولانطلاق ثنائي أكسيد الكربون ، والتحكم كذلك في درجة الارتباط التصالبي الحاصل . وكما أشير سابقاً فإن الارتباط التصالبي يمكن أن ينتج من تشكل بنى البيوره والألوفانات كما يمكن تحقيق ذلك باستعمال تريول أو بوليول أعلى بمثابة مركب هيا روكسي وإن معظم صناعة المواد الرغوية الرخصة تعتمد الآن على متعددات (أوكسي بروبيلن) التريول التي يبلغ متوسط وزنها الجزيئي 3000 .

يمكن تحقيق التحكم في السرعات النسبية للتفاعلات المختلفة الجارية باستعمال وسطاء انتقائية يستخدم منها ، عادة ، مزائج من أمينات ثالثية ومركبات قصدير .

منتجات متعددة أورتان أخرى Other Polyurethane Products

تستعمل المواد الرغوية متعددة الأورتان الجسيئة ، مثلاً ، مواد عازلة وفي تطبيقات التقوية البنيوية . تحضر هذه المنتجات بطرق مشابهة لتلك التي استعملت في تحضير المواد الرغوية الرخصة ، إلا أنها تمتاز بارتفاع ارتباطها التصالبي . وقد تم تحقيق ذلك باستعمال بوليول أعلى وظيفية من تلك المستعملة في صنع المواد الرغوية الرخصة ، ومن مميزات المواد الرغوية المتعددة الأورتان الجسئية،التي تتفوق فيها على المواد الأخرى من هذا النمط كمتعدد الاستيرن المبسط مثلا،هي قدرتها على التحول إلى رغوة في مكان صنعها بحيث يمكن بسهولة ملء الفجوات ذات الأشكال المعقدة . وفي هذا النمط من الاستعمالات،يعد ضغط البخار العالي نسبياً لـ TDI السام محذوراً ، ولذا تستعمل – ايزوالسيانات الأقل تطايراً علماً أن أكثر المواد استخداماً هي 4،4′ – ثنائي ايزو سيانات ثنائي فنيل المتان (MDI) (المقطع 7 – 16) .

إن لمتعددات الأورتان تطبيقات متنوعة أخرى منها مثلاً استعمالها مرنات حاود وأطلية سطحية وألياف . وما التفاعلات المتورطة في تكوين هذه المنتجات إلا من النمط المناقش سابقاً ، باستثناء أن الماء لا يضاف إلى مزيج المتفاعلات نظراً لأن المنتجات المطلوبة ليست مواد رغوية ، وفي الحقيقة ينبغي استبعاد الماء تماماً في معظم التطبيقات غير الرغوية بحيث يتم تجنب انطلاق غاز ثنائي أكسيد الكربون .

بلغ استهلاك المملكة المتحدة في العام 1977 : 85000 طن .
وبلغ استهلاك الولايات المتحدة في العام 1977 : 866000 طن

الفصل الثاني عشر

خواص المتماثرات وتطبيقاتها

Properties and Application of Polymers

تركزت معظم المناقشة في هذا الكتاب على الكيمياء التي تتناول صنع الكيماويات . ومع ذلك يجب أن نذكر بأنه في الصناعة الكيماوية تتكون بعد سلاسل الاجراءات المختلفة منتجات يمكن استعمالها لغرض ما غير صنع كيماويات أخرى . وتقدم الصناعة الكيماوية هذه البضائع لتستخدم مثلاً محلات ومضادات تجمد في محركات السيارات وأصبغة وهكذا دواليك ، ونتيجة لذلك لا تعنى الصناعة الكيماوية بكيمياء صنع المنتجات فحسب بل بكيمياء تطبيقاتها أيضاً .

وطالما أن منتجات الصناعة تستعمل مثل هذا المجال المتباين من التطبيقات فلن تكون مناقشة القسم الاعظم من كيمياء هذه التطبيقات هنا ممكنة ، ولقد لمسنا بعض جوانبها في فصول سابقة . وسنناقش في هذا الفصل جوانب مختارة من كيمياء التطبيقات لأهم مجموعة فريدة من منتجات الصناعة الكيماوية العضوية ألا وهي المتماثرات .

12 - 1 تطبيقات المنتجات التماثرية Application of Polymer Products

تستعمل المتماثرات في مجال واسع جداً مـــن ضروب التطبيقات التي يمكن تصنيف أكثرها أهمية في خمس فصائل :

(آ) تطبيقات اللدائن

(ب) الألياف

(ج) الأطلية السطحية

(د) المواد اللاصقة

(هـ) التطبيقات المطاطية

ومعظم هذه الفصائل توضح نفسها بنفسها إلى حد ما . إلا أن أقلها وضوحاً هي الفصيلة (آ) . إن المصطلح « لدن plastic» في الحقيقة لم يعرف تعريفاً جيداً . ومن المحتمل أن تكون أسهل طريقة للتعريف هنا هي القول أن تطبيقات اللدائن على الأغلب هي تطبيقات المتماثرات التي لم تشملها الفصائل من (ب) إلى (هـ) . وهي تشتمل عادة على استخدام المتماثرات في صنع سلع مثل طاسات الاستحمام والدلاء والاسطوانات الموسيقية والرقاقات المستخدمة في أغراض اللف والتغليف ... الخ . تستهلك تطبيقات اللدائن النتاج الأكبر حمولة في المتماثرات الاصطناعية .

وفي عدد كبير من الحالات يمكن استخدام المتماثرات في أكثر من صنف واحد من التطبيقات . فالنيلون 66 والنيلون 6 ومتعدد (ترفتالات الإتيلن) مثلاً لها جميعاً تطبيقات لدائنية ، بالاضافة إلى استعمالها الرئيس أليافاً أما الرتنجات الابوكسيدية فهي تستعمل مواد لدنة وأطلية سطحية ومواد لاصقة .

إن الخواص التي يتطلبها المتماثر المشكل للألياف هي خواص نوعية إلى حد ما ، وهكذا لا يستخدم في هذا النمط من التطبيق إلا عدد صغير من المتماثرات . إن العلاقة ما بين بنية المتماثر وخواصه في المتماثرات المشكلة للألياف علاقة مثيرة للاهتمام . وسوف نناقش في هذا الفصل بعض جوانب هذه العلاقة الأخيرة . وبالمثل تشكل المتماثرات المرنة الحدود المستعملة في التطبيقات المطاطية مجموعة مترابطة نوعاً ما سنناقشها في مقطع مستقل .

أما استعمالات المتماثرات في تطبيقات الأطلية السطحية والمواد اللاصقة فهي معقدة ولها مجالات متخصصة ولن تناقش هنا .

12 - 2 المتماثرات الحرارية التلدن والحرارية التصلب

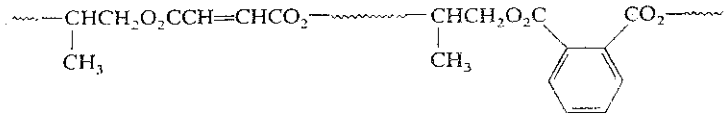
Thermoplastic and Thermosetting Polymers

تقسم المتماثرات المستعملة في التطبيقات اللدائنية إلى نمطين :

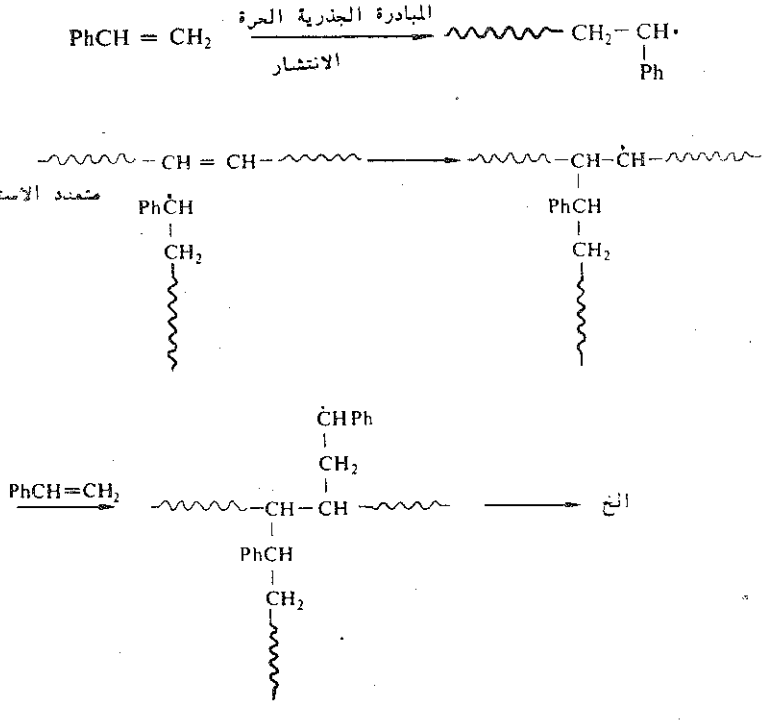
الراتنجات حرارية التلدن والراتنجات حرارية التصلب. إن المتماثرات الحرارية التلدن متماثرات خطية أو متفرعة ولكنها غير متصالبة الارتباط . وهي تعاني بتسخينها تغيراً فيزيائياً بحتاً هو تغير انصهار أو تليين ، وبتبريدها تتصلب ثانية . ويمكن إذا رغبنا تكرار الانصهار بالتسخين والتصلب بالتبريد إلى ما لا نهاية أو إلى أن يتفكك المتماثر . وما متعدد الإتيلن ومتعدد البروبيلن ومتعدد (كلوريد الفينيل) ومتعدد الإستيرن إلا أمثلة نموذجية على المتماثرات الحرارية التلدن .

وتعاني الراتنجات الحرارية التصلب بالتسخين أو بالمعالجات الأخرى تغيرات كيماوية تقود إلى ارتباط متصالب متحولة نتيجة لذلك إلى كتل غير صهورة وغير حلولة . وهذا التغير ليس عكوساً ، فما إن يتم إجراء التصالب حتى يمتنع المتماثر عن الانصهار .

يمكن استعمال أنماط مختلفة من التفاعل للحصول على الراتنجات حرارية التصلب متصالبة الارتباط ، وكنا قد صادفنا بعضاً منها في الفصل السابق . وخير مثال على ذلك ما تقدمه **متعددات الاستر غير المشبعة Unsaturated Polyesters** التي تعد المادة الأساسية في اللدائن الحرارية المقواة بألياف زجاجية . وهي عادة متماثرات منخفضة الوزن الجزيئي تصنع بتفاعل بـــلا ماء حمض المـــالئيك وبلا ماء حمض الفتاليك والبروبيلن غليكول :



وفي انتاج السلع اللدنة المقواة بألياف زجاجية يعطى الليـــف الزجاجي المغموس في مزيج من متعدد الاستر والإستيرن الشكل المطلوب ويخضع



إلى شروط التماثر الجذري الحر فيحدث تماثر تشاركي للاستيرن وللراتنج متعدد الاستر .

وبما أن كل جزيء من جزيئات متعدد الإستر يحتوي على عدد من الروابط المزدوجة كربون – كربون فسرعان ما يقود التماثر التشاركي إلى تشكل متماثر شبكي ثلاثي البعد .

ويمكن جعل المتماثرات الحرارية التصلب أصلب وأجسأ وأكثر مقاومة للحرارة من المتماثرات الحرارية التلدن .

12 – 3 طرائق صنع اللدائن Methods of Fabrication of Plastics

تختلف الطرق المستعملة في صنع السلع النهائية من المتماثرات الحرارية التلدن ومن المتماثرات الحرارية التصلب اختلافاً بيناً .

تشتمل أكثر الطرائق أهمية في صنع اللدائن الحرارية التلدن على صهر المتماثر وتليينه بالتسخين ، وإعطائه الشكل المرغوب فيه ببعض الوسائل ، ومن ثم تركه ليبرد ، أهمها تقنيات ثلاث هي : **القولبة بالحقن injection moulding** و**البثق extusion** و**القولبة بالنفخ blow moulding** .

ففي القولبة بالحقن يصهر المتماثر في اسطوانة مسخنة ، ثم يجبر على الدخول عبر ممر ضيق إلى القالب ذي الشكل المناسب . وما إن تبرد القطعة إلى درجة كافية ، بحيث يمكن تناولها دون أن تنشوه حتى يغدو ممكناً فتح القالب وإزاحة السلعة وإغلاق القالب لاستقبال الكتلة التماثرية التالية . وفي البثق يجبر المتماثر المصهور على الخروج باستمرار من قالب معين ، ويحدد شكل القالب المقطع العرضي لمنتج البثق . وهكذا يعطي القالب الدائري قضيباً اسطوانياً ، ويعطي القالب الحلقي أنبوباً ويعطي القالب الذي له شكل شق صفائح ، وهكذا دواليك ، أما في طريقة القولبة بالنفخ فيبثق أنبوب مثلاً

في قالب قاروري الشكل ، مثلاً ، لتتشكل القطعة المراد صنعها بضغط الهواء في داخل الأنبوب . إن جميع هذه الاجراءات تلائم جداً انتاج اعداد كبيرة من السلع على نطاق واسع .

يختلف الوضع عند تشكل الراتنجات الحرارية التصلب ، من حيث وجوب أخذ السلعة الشكل المرغوب فيه في الوقت الذي يأخذ فيه التفاعل الكيماوي مجراه . ويمكن في بعض الجمل التماثرية انجاز الشكل في درجات حرارة مرتفعة ، وفي بعض الحالات تحت الضغط ، ويتم الارتباط المتصالب في جمل تماثرية أخرى في الدرجة العادية . وعموماً ، يميل تشكل الراتنجات الحرارية التصلب إلى أن يكون عملية أكثر بطأ وتحتاج إلى جهد أكبر مما يحتاجه تشكل اللدائن الحرارية .

12 ـ 4 الخواص والبنية التماثرية

Polymer Properties and Structure

كما أشير سابقاً ، وكما لاحظ القارىء من خبرته الشخصية تبدي المتماثرات صفاً عريضاً من الخواص التي تختلف اختلافاً بيناً عن تلك الخواص التي تبديها المركبات العضوية أحادية الحد . فيمكنها مثلاً أن تكون صلبة وجسيئة ، لينة ورخصة ، رجوعة ، مشكلة للخيوط ، وهكذا دواليك . وما هذه الخواص الا نتيجة لقدّ الجزيئات التماثرية الكبير ، وللقوى مابين الجزيئية العالية والتشابك السلسلي التي يسببها هذا القد .

ولكل متماثر وزن جزيئي لا تبدو تحته الخواص الميكانيكية المفيدة . ويتراوح هذا الحد الأدنى في متعدد الاتيلن ، مثلاً ، ما بين 10000 و 15000 ، أما المتماثرات الأخفض وزناً جزيئياً فهي سوائل زيتية أو شموع .

إن العلاقة مابين بنية المتماثرات وخواصها الفيزيائية هي مسألة ذات

أهمية تقنية وفائدة نظرية عظيمتين وقد كانت موضوع بحث مستفيض ، وقد تطورت نظرية هذه العلاقة تطوراً كبيراً . وسنناقش باختصار بعض النقاط البارزة لهذه النظرية .

لنبدأ بالنظر ، على سبيل المثال ، إلى أبسط متماثر عضوي ألا وهو متعدد الاتيلن العالي الكثافة . إنه جوهرياً ألكان خطي عالي الوزن الجزيئي (إذا غضضنا النظر عما فيه من فروع صغيرة العدد وما فيه من زمر نهائية ، فهو لذلك قرين عالٍ لنظامي الهكسان مثلاً .

تعاني الجزيئات في عينة سائلة من نظامي الهكسان حركة حرارية عشوائية داخل العينة وهي مستقلة عن بعضها بعضاً باستثناء ما يحدث بينها من تصادمات وما يوجد بينها من قوى تجاذب ڤان در ڤالس . فإذا نقصت درجة الحرارة نقص متوسط الطاقة الحرارية للجزيئات وبطؤت الحركة الحرارية . ففي درجة الحرارة — 94 م تغدو الطاقة الحرارية للجزيئات غير كافية للتغلب على قوى التجاذب فيما بينها فتتراص في شبكة بلورية وتتصلب العينة .

لننظر الآن في عينة منصهره من متعدد الإتيلن . إن أول ما تجدر ملاحظته هو ما يلي : لما كانت جزيئات متعدد الإتيلن تكبر جزيئات الهكسان عدة مئات من المرات ، فإن قوى ڤان درڤالس بينها ستكون أكبر كثيراً منها بين جزيئات الهكسان . إن بامكان أي جزىء في العينة أن يكون في عدد كبير من الامتثالات وإن الامتثال الذي يميل فيه المرء إلى تصور الجزيئات التماثرية أي الامتثال الذي تكون فيه السلسلة ممتدة تمام الامتداد على شكل خط متعرج zig – zag نظامي هو في الحقيقة أمر غير محتمل جداً . يقضي الجزيء معظم الوقت ملتفاً على نفسه باحكام يزيد أو ينقص ، ويتغير باستمرار من تشكيل إلى آخر عبر الدوران حول الروابط كربون

– كربون . وبما أن الجزيئات كبيرة فستكون السلسلة على قدر كبير من التشابك . وهذا يفرض مقاومة على مجمل حركة الجزيئات بالنسبة لبعضها بعضاً مما يتمخض عن لزوجة عالية في المتماثرات المنصهرة .

فإذا انقصت الآن درجة حرارة عينة متعددة الاتيلن تدريجياً ، فإن السرعة الكلية والقطعية Segmental للحركية ستهبط حتى تصل إلى نقطة تتراص فيها الجزيئات في شبكة بلورية – ويتطلب مثل هذا التراص أن تكون الجزيئات في امتثال ممتد ، وما أسهل أن نرى ضآلة الامكانية التي تندمج فيها جزيئات متعدد الإتيلن في الشبكة بالطريقة نفسها التي تندمج فيها جزيئات الهكسان . إن ما يحدث هو أن تدخل أجزاء من الجزيئات في « مناطق بلورية » مرتبة في حين تبقى أجزاء أخرى من الجزيئات نفسها في «مناطق عديمة الشكل» . تدعى درجة الحرارة التي يحدث فيها ذلك بنقطة الانصهار البلوري (T_m) للمتماثر ، وفي درجة الحرارة هذه يتغير قوام العينة من السائل اللزج إلى التصلب . ويكون للمادة الصلبة الناتجة طبعاً ، خواص مختلفة تماماً عن خواص نظامي الهكسان الصلب ذلك أن هذا الأخير يكون ضعيفاً وهشاً على حين يكون متعدد الإتيلن متيناً وقاسياً وذا خواص ميكانيكية مفيدة .

المتماثرات البلورية وعديمة الشكل
CRYSTALINE AND AMORPHOUS POLYMERS

يطلق على المتماثرات التي تكون المناطق البلورية المرتبة فيها من النمط الذي نوقش سابقاً اسم المتماثرات البلورية . ويجب التشديد على أن المصطلح « بلوري » لا يحمل المعنى نفسه الذي يحمله عند تطبيقه على المواد أحادية الحد ، وأن بلورات هذا النمط التي شكلتها المركبات أحادية الحد التماثرية لا تتشكل تحت الشروط التي نوقشت سابقاً . ويتضمن المصطلح أن المتماثر المعني قادر على إظهار درجة ما من الترتيب البلوري من النمط الشبكي في

القطع الجزيئية . ويطلق على النسبة الكلية التي توجد في مثل هذه الترتيبات المنتظمة والتي يمكن تقديرها بانحراف الأشعة — X مثلاً الاسم « درجة البلورية degree of crestalinity » .

تتوقف درجة البلورية لعينة من متماثر على بنية المتماثر (انظر ماسيلي) وعلى تاريخ العينة المدروسة . وهكذا إذا بردت صهارة عينة المتماثر البلوري ببطء سهل ترتيب الجزيئات في الشبكة ، ومال المنتج ذو درجة البلورية العالية إلى التشكل ، وبالعكس فإن التبريد السريع يميل إلى إعطاء متماثر منخفض درجة البلورية أو في بعض الحالات إلى متماثر ليس فيه مناطق بلورية على الإطلاق .

تبدي جميع المتماثرات قطعاً ظاهرية البلورية ، وإن الشرط الضروري لذلك هو أن يكون للسلسلة التماثرية بنية منتظمة يمكن أن يتسع لها المجال في الشبكة البلورية ، أو أن يكون لقطعها Segments الطويلة على الأقل مثل هذه البنية . ومن الواضح أن يحقق متعدد الإتيلن العالي الكثافة هذا الشرط ، فهو يبدي درجات بلورية تصل إلى 90 ٪ . وإن لجزيء متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة شذوذات دورية على شكل فروع ، غير أن بَلْوَرة قطع السلسلة ما بين الفروع ممكنة الحدوث ، ويكون متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة متماثراً معتدل البلورية (البلورية فيه 55 ٪ تقريباً) . إن لمتعدد الإتيلن التجاري من ناحية أخرى بنية غير نظامية من حيث كونه متماثراً لارتيباً (انظر المقطع 10 ـ 10) ، أي تتوزع زمر الفينل على ذرات الكربون المتناوبة في السلسلة توزعاً عشوائياً ،في تشكيلين R و S . ونتيجة لذلك لا تستطيع الجزيئات أن ترزم في الشبكة البلورية ، ولذلك لا يكون متعدد الإستيرن التجاري بلورياً ، بل هو متماثر عديم الشكل amorphous polymer وتطبق المناقشة نفسها على غالبية المتماثرات الأخرى للاتيلنات الأحادية التبادل ، إلا عندما تصنع بالتماثر التجسيمي النوعية stereospecific

polymerisation كما هي الحال في متعدد البروبيلن .

إذا نظرنا إلى عينة من متماثر ذي بنية غير نظامية ، مثـــل متعدد الإستيرن ، وتركت العينة المنصهرة لتبرد ، فإنها تسلك مبدئياً السلوك نفسه الذي يسلكه متماثر قابل للتبلور ، أي ما إن تأخذ الحركات الحـــرارية للجزيئات بالتباطؤ حتى تتزايد لزوجة الصهارة . وبما أن الجزيئات لا يمكنها أن ترزم في شبكة بلورية ، فإن المتماثر لن يبدي نقطة انصهار بلورية ولن يعاني انتقالاً حاداً نسبياً إلى مادة صلبة . وما إن تهبط درجة الحرارة حتى تتناقص الحركات القطعية الحرارية والحركة الكلية للجزيئات تدريجياً ، ويتحول المتماثر نتيجة لذلك من سائل لزج إلى مادة مطاطية ، ومن ثم إلى مادة صلبة جلدية ، وأخيراً في المرحلة التي تتوقف فيها الحركات الحرارية الارتجاجية للجزيئات يتحول إلى مادة صلبة زجاجية . ويحدث هذا التغير الأخير فجأة نوعاً ما ، وتدعى درجة الحرارة التي يحدث فيها التغير درجة الحرارة الانتقالية الزجاجية glass transition temperature (T_g) للمتماثر . ويمكن ملاحظة أن خواص المتماثر العديم الشكل وبالتالي تطبيقاته المحتملة الكافية تتوقف على ما إذا كانت درجة الحرارة الـــتي يستخدم فيها المتماثر أعلى من درجة الحرارة الانتقالية الزجاجية أو أدنى منها . وهكذا يكون متعدد الاستيرن ($T_g = 100°$ م) لدناً صلباً وجسيئاً في درجة الحرارة المحيطة على حين يكون متعدد (أكريلات الاتيل) ($T_g = -70°$ م) ليناً ومطاطياً .

كما تبدي المتماثرات البلورية أيضاً درجات حرارة انتقالية زجاجية تتواكب مع المناطق عديمة الشكل في بنية المتماثر ، وتتوقف خواص المتماثر في أثناء الاستخدام على المستوي الذي تكون فيه هذه البنية . وهكذا في التماثر البلوري ذي درجة الحرارة الانتقالية الزجاجية الأدنى كثيراً من الدرجة

التي يستعمل فيها المتماثر تتواكب المناطق البلورية الصلبة الجسئية مع المناطق عديمة الشكل الرخصة ويميل المتماثر إلى أن يكون متيناً . أما المتماثر البلوري الذي تكون درجة الحرارة الانتقالية الزجاجية فيه فوق درجة الحرارة التي يستعمل فيها المتماثر ، فيميل إلى أن يكون أكثر هشاشة . وهكذا يكون متعدد البروبيلن (T_g = 25 – 35° م) أكثر هشاشة بكثير في درجة الحرارة المحيطة من متعدد الاتيلن العالي الكثافة (T_g = — 125° م) .

وبما أن القوى ما بين الجزيئية في المناطق البلورية أعلى مما هي عليه في المناطق عديمة الشكل فقد يتوقع أنه كلما كانت درجة بلورية المتماثر أعلى كانت شدته الميكانيكية أكبر ، ونقطة انصهاره أعلى . زد على ذلك أنه كلما كانت المناطق البلورية أشد رزماً فيتوقع أن تزداد كثافة المتماثر بازدياد درجة البلورية . وتبقى هذه التعميمات صحيحة في حالة متعدد الإتيلن كما تشير إلى ذلك معطيات الجدول 12 ـ 1 .

الجدول 12 – 1
خواص متعددات الإتيلن

الخاصة	متعدد الاتيلن المنخفض الكثافة	متعدد الاتيلن العالي الكثافة
الوزن النوعي	0.925 – 0.915	0.965 – 0.945
النسبة المئوية التقريبية للبلورية	55	80
درجة انصهار البلورات التقريبية (م)	109	130
نقطة التلين التقريبية (°م)	87	127
قوة الشد (باوند / انش^2)	2000 – 1250	4600 – 3000

12 ـ 5 تلدين المتماثرات Plasticisation of Polymers

إن اندماج المتماثرات بمواد قابلة للمزج بالمتماثرات المنخفضة الوزن الجزيئي نسبياً قد تؤثر في خواصها الفيزيائية . توزع جزيئات أمثال هذه

المضافات additives نفسها ما بين الجزيئات التماثرية فتحلحلها وبذلك تنقص قوى التجاذب فيما بينها . وإن الازدياد الناتج في زلوقية mobility الجزيئات التماثرية يؤدي مثلاً إلى انقاص درجة الحرارة الانتقالية الزجاجية ، وازدياد في الرخاصة وقابلية التمدد ونقصان في لزوجة الصهارة . تطلق على المضافات من هذا النمط الملدنات plasticisers وهي تستعمل استعمالاً واسعاً في تحوير الخواص الاجرائية والتطبيقية للمتماثرات .

إن أهم تطبيق للمدنات هو في متعدد (كلوريد الڤينيل) ، وان 70 ٪ من هذه المواد تستعمل لهذا الغرض . يعد متعدد (كلوريد الڤينيل) فريداً بين المتماثرات التجارية من حيث نطاق الخواص التي يمكن أن يبديها عندما يلدن ، ويتوقف ذلك على مقدار الملدن المستعمل . وتتراوح خواصه بين اللدن الصلب الجسيء (متعدد كلوريد الڤينيل غـــير الملدن) ، واللدن الرخص اللين جداً (محتوى الملدن 45٪ تقريباً) ، وهو في النتيجة متماثر مطاوع بصورة استثنائية . ويستعمل في مجال واسع من التطبيقات .

يستخدم عدد كبير من المواد الملدنة في متعدد (كلوريد الڤينيل) ، إلا أن أكثرها أهمية هي فتالات ثنائي الألكيل ، وخصوصاً ثنائي فتالات 2 ــ اتيل الهكسانول وايزو الأوكتانول (انظر المقطع 9 ـ 18) . ويكون لها في كثير من التطبيقات مجموعة مثلى من الخواص المختلفة المطلوبة في الملدن كالكفاءة الجيدة في التلدين وقابلية تطاير منخفضة وثبات جيد تجاه الحرارة والضوء والأكسدة ورخص في التكلفة .

ومن الاستعمالات الأخرى للمدنات استعمالها في نترات السللولوز وخلاته واللئى المتماثرة الأخرى وبخاصه متعدد (خلات الڤينيل) الذي يستعمل في الأطلية السطحية والمواد اللاصقة . وهي تستعمل غالباً بمقادير صغيرة نسبياً في عدد من المتماثرات الأخرى بمثابة مساعد اجرائي أكثر

مما تستعمل من أجل تغيير خواص المنتج في اثناء الاستعمال .

12 ـ 6 المتماثرات المتصالبة الارتباط Crosslinked Polymers

لقد أشارت المناقشة في المقطعين 12 ـ 4 و 12 ـ 5 إلى المتماثرات الخطية والمتفرعة . أما في حالة المتماثرات المتصالبة الارتباط أو الشبكية فالأمر مختلف من حيث أن الحركة الإجمالية للقطع المستقيمة من الشبكة التماثرية بالنسبة إلى بعضها بعضاً غير ممكنة ما لم تنبتر الرابطة . وهكذا لا تستطيع المتماثرات المتصالبة الارتباط الانصهار ولن تتدفق . وإن مدى حركة القطع يتوقف على كثافة الارتباط المتصالب Crosslinking . وتكون المتماثرات العالية الارتباط المتصالب قاسية وجسيئة ، أما المتماثرات الخفيفة الارتباط المتصالب فيمكن أن تكون لينة رخصة (انظر المتماثرات المرنة الحدود ، المقطع 12 ـ 12) . ويمكن للمتماثرات الخفيفة الارتباط المتصالب إبداء ظاهرة البلورية .

12 ـ 7 خسف المتماثرات التأكسدي

Oxidation Degradation of Polymers

من الهام أن تعاني المتماثرات تفاعلات خسف تأكسدية تؤدي إلى تغيرات رئيسة في خواصها سواء خلال عمليات التشكل أو في اثناء استعمال المنتج . والأكسدة هي تفاعل على جانب كبير من الأهمية . يمكن أن يحدث تفاعل الخسف التأكسدي في عدد من المتماثرات كالمطاط الطبيعي وضروب المطاط الاصطناعي ومتعدد الإتيلن ومتعدد البروبيلن ، إلى مدى ما خلال تشكلها و / أو عند استخدامها ، الأمر الذي ينتج منه تدهور في الخواص التماثرية . وإن طرائق منع مثل هـــذا الخسف التأكسدي على جانب كبير من الأهمية التقنية ، وقـد نوقشت في المقطع 12 ـ 8 .

لنتأمل أولاً ، على سبيل المثال ، أكسدة متعدد الاثيلن ومتعدد البروبيلن . يتعرض متعدد الاثيلن لهجوم الأكسيجن بسهولة ويسر وذلك في درجات الحرارة التي يتم فيها صنعه ، أو في درجة الحرارة المحيطة وذلك بتأثير الضوء . أما متعدد البروبيلن فأيسر وأسرع تعرضاً لهجوم الأكسيجن ، فتعريض ألياف متعدد البروبيلن غير المثبتة إلى الأكسيجن والضوء خلال شهرين يؤدي مثلاً إلى فقدها لخواصها المفيدة فقداناً تاماً .

تجري أكسدة متعدد الاثيلن ومتعدد البروبيلن في الهواء بتفاعلات تماثل إلى حد بعيد تلك التفاعلات التي تشتمل عليها الأكسدة الجذرية الحرة للألكانات في الطور السائل والتي نوقشت في الفصل الخامس . وهكذا يكون هيدرو فوق الأكسيد المنتج البدائي :

المبادرة :

$$\sim\!\sim CH_2CH_2CH_2 \sim\!\sim \xrightarrow{[-H\bullet]} \sim\!\sim CH_2\underset{\bullet}{C}HCH_2 \sim\!\sim$$

الإنتشار :

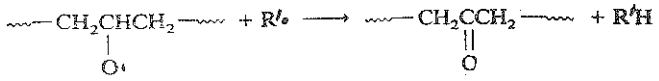
$$\sim\!\sim CH_2\underset{\bullet}{C}HCH_2 \sim\!\sim + O_2 \longrightarrow \sim\!\sim CH_2\underset{\underset{OO\bullet}{|}}{C}HCH_2 \sim\!\sim$$

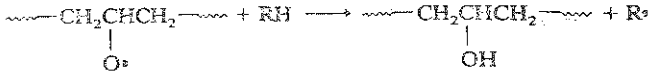
$$\sim\!\sim CH_2\underset{\underset{OO\bullet}{|}}{C}HCH_2 \sim\!\sim + RH \xrightarrow[\text{(متماثر)}]{} \sim\!\sim CH_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}HCH_2 \sim\!\sim + R\bullet$$

ويعطي فصم هيدرو فوق الا كسيد جذر ألكوكسي :

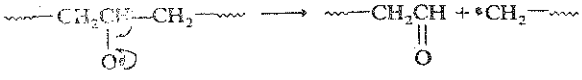
$$\sim\!\sim CH_2\underset{\underset{OOH}{|}}{C}HCH_2 \sim\!\sim \longrightarrow \sim\!\sim CH_2\underset{\underset{O\bullet}{|}}{C}HCH_2 \sim\!\sim + \bullet OH$$

تؤدي تفاعلات هذا الجذر اللاحقة إلى تشكيل زمرة كربونيلية أو زمرة هيدروكسيلية على السلسلة التماثرية :





قد لا يتوقع أن يكون لهذه التفاعلات تأثير كبير في الخواص الميكانيكية للمتماثر إلا إذا استمر التفاعل إلى مدى كبير . ومع ذلك فإن بامكان جذر الألكوكسي أيضاً أن يعاني انفصاماً بتا تنفصم به الرابطة كربون — كربون في السلسلة التماثرية :



وبما أن الخواص الميكانية المفيدة للمتماثر لا تظهر كما رأينا إلا فوق وزن جزيئي أصغري معين ، فإن مقداراً صغيراً من الانفصام السلسلي بامكانه أن يسبب تدهوراً جدياً في الخواص . كما يحدث أيضاً تشكل روابط متصالبة تنتج منها تغيرات في الخواص .

ولا تغدو تأثيرات الخسف التأكسدي جلية إلا عند مدى صغير للتفاعل . فمثلاً يفقد متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة — الذي تأكسد إلى حد غدا فيه محتوى الاكسيجن 1٪ تقريباً — معظم خواصه الميكانيكية الاصلية .

لقد أشير سابقاً إلى أن متعدد البروبيلن أسهل وأيسر أكسدة من

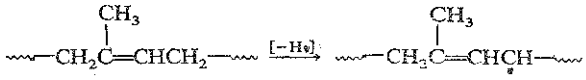
متعدد الإتيلن ويعزى ذلك إلى النسبة العالية لذرات الهيدروجن الثالثية التي جردت من السلسلة التماثرية تجريداً نسبياً :

إن متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة أكثر قابلية بكثير للأكسدة من متعدد الاتيلن العالي الكثافة . وقد اعتقد في البداية أن ذلك يعود إلى ذرات الهيدروجن الثالثية في الفروع على سلاسل متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة . ومع ذلك فقد اتضح الآن أن الاختلاف يعود بصورة رئيسة إلى انخفاض درجة البلورية في متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة : ففوق نقطة الانصهار يتأكسد كلا المتماثرين بالسرعة نفسها تقريباً . والبنية التماثرية العديمة الشكل يحتمل أن تسمح بنفوذ الأكسيجن بسهولة مبدية أقل إعاقة تجسيمية تجاه الهجوم من البنية البلورية .

ويعاني عدد من المتماثرات المشبعة الأخرى خسفاً تأكسدياً من النمط المناقش سابقاً . فضروب النيلون مثلاً تتأكسد بسرعة ظاهرة حرارياً وضوئياً . ومن جهة أخرى فإن متعدد الإستيرن مقاوم للأكسدة نوعاً ما . وهذا مستغرب نظراً لأنه يحتوي على ذرات هيدروجنية ثالثية هي في الوقت نفسه على ذرة كربون مرتبطة بخاتم بنزن ، ونتيجة لذلك قد يتوقع أن يكون أسهل تجريداً (انظر أكسدة الكومن) . ويظن أن زمر الفنيل الضخمة تحجب هيدروجنات السلسلة من الهجوم .

تميل المتماثرات المحتوية على روابط مزدوجة كربون — كربون والمسماة **بالمطاط الطبيعي** natural rubber إلى أن تكون عالية القابلية للخسف التأكسدي بسبب وجود ذرات هيدروجن أليليه — على السلسلة

التماثرية . ويحدث تجريد أمثال ذرات الهيدروجن هذه بسهولة ويسر أكبر من تجريد ذرات الهيدروجن من المتماثر المشبع :



وما لم تحم أمثال هذه المتماثرات بالمضافات فإنها سرعان ما تفسد في الهواء في درجات الحرارة المحيطة حتى في الظلام .

فمع متماثرات هذا النمط تكون التفاعلات التأكسدية أكثر تعقيداً بكثير من تفاعلات المتماثرات المشبعة نظراً لأن بامكان الروابط المزدوجة أن تتورط فيها ، مع أن الارتياب لا يزال يكتنف تفاصيل التفاعلات الحادثة .

وبالاجمال تؤدي أكسدة المطاط الطبيعي إلى الفصم السلسلي ، وما ينجم عن ذلك من فقدان المتماثر لشدته وليونته . وفي ضروب المطاط المحتوية على البوتاديين تسود تفاعلات الارتباط المتصالب مسببة بذلك جساءة المتماثر .

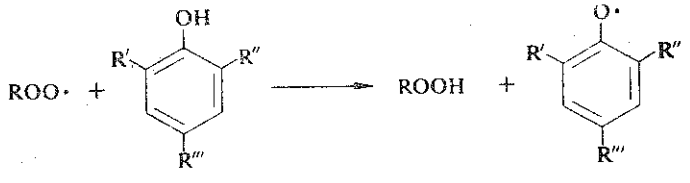
12 ـ 8 مضادات الأكسدة Antioxidants

يمكن انقاص الخسف التأكسدي للمتاثرات ولبعض المواد العضوية الأخرى كالغازولين وزيوت التزليق والمواد الغذائية ، مثلاً ، انقاصاً واضحاً باضافة كميات صغيرة نسبياً من أنماط مختلفة من المركبات العضوية إلى المادة المعنية ، ويعد استعمال أمثال مضادات الأكسدة antioxidants هذه على جانب كبير من الأهمية التكنولوجية . وتقع مضادات الأكسدة وفق اسلوب فعلها في مجموعتين رئيستين :

مضادات الأكسدة الكاسرة للسلاسل CHAIN – BREAKING ANTIOXIDANTS

تعمل مضادات الأكسدة الكاسرة للسلاسل والتي هي عادة فنولات أو أمينات عطرية بإنهاء السلاسل التفاعلية الحركية Kinetic reaction chains وبما أن كثيراً من الجزيئات التماثرية يمكنها أن تعاني الأكسدة في سلسلة حركية واحدة ، وبما أنه يحدث أيضاً تفرع سلسلي حركي (انظر المقطع 5 ـ 1) ، فإن بامكان مقدار صغير من مضاد الأكسدة أن ينقص مدى الأكسدة نقصاناً كبيراً .

تنشأ فعالية الفنولات من حيث كونها مضادات للأكسدة من حقيقة أن بامكان الهيدروجن الفنولي أن يتجرد بسهولة ويسر لإعطاء جذر فنوكسيدي مستقر طنينياً (راجع مثبطات التماثر ، المقطع 10 ـ 4) . ففي متماثر مؤكسد يحدث تجريد الهيدروجن الفنولي بجذور وسطية هي عادة جذور فوق أوكسي تماثرية :



ROO· = جذر فوق اوكسي تماثري

ويتوقف التأثير في مجمل التفاعل على التفاعلات المتتالية لجذر الفنوكسي . فإذا جرد ، مثلاً ، ذرة هيدروجن من جزيء تماثري ، فتكون مهمة الفنول عندئذ مجرد عميل نقل للسلسلة .

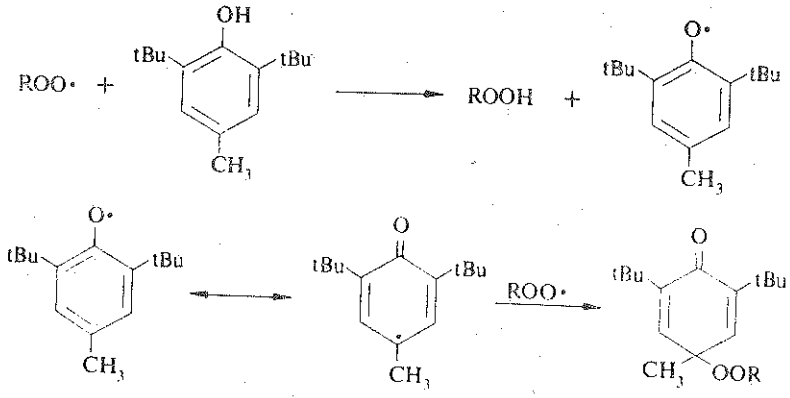
ولايقاف السلاسل الحركية ينبغي على جذور الفنوكسي أن تعاني تفاعلات لاحقة تقود إلى منتجات غير فعالة . ولا يزال الغموض يعتور تفاصيل أمثال هذه التفاعلات وإن كان يفترض بأنها تفاعلات تزاوج من

النمط التالي ($A^{\cdot}$= جذر فنوكسي) :

$$2A^{\cdot} \longrightarrow AA$$

$$A^{\cdot} + ROO^{\cdot} \longrightarrow AOOR$$

ولا تشتمل هذه التفاعلات بالضرورة الأكسيجن الفنوكسيدي وذلك لعدم توضع الالكترون غير المتزاوج . وهكذا يمكن توضيح تفاعل 6,2 — ثنائي ثالثي بوتيل — 4 — متيل الفنول مع جذر فوق أكسي على النحو التالي :

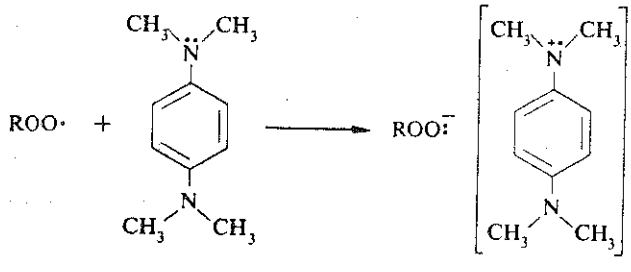


تتوقف فاعلية الفنول من حيث كونه مضاد أكسدة كاسراً للسلاسل على السهولة التي يعاني بها التفاعلات المختلفة الممكنة في الجملة المعنية . وهكذا عليه أن يتفاعل بسهولة ويسر مع الجذور فوق أوكسي التماثرية ، وعلى جذور الفنوكسي المتكونة أن تعاني تفاعلات تقود إلى منتجات غير فعالة ، أكثر مما تقود إلى تجريد هيدروجن من السلاسل التماثرية . وعليها ألا تعاني تجريد ذرة هيدروجن بالأكسيجن ، إذ لو حصل ذلك لأدى إلى مبادرة السلاسل التفاعلية :

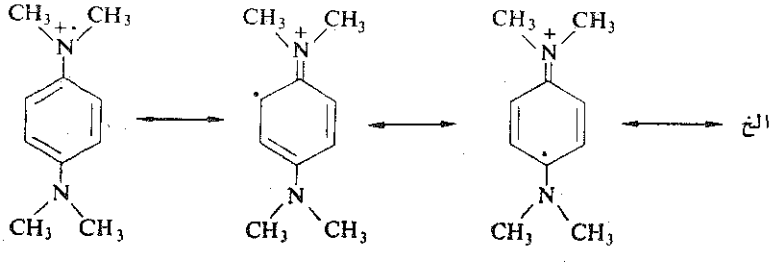
$$AH + O_2 \longrightarrow A^{\cdot} + HOO^{\cdot}$$

إن العلاقة بين البنية الفنولية والفعالية المضادة للأكسدة علاقة معقدة وليست مفهومة تماماً . وبعبارات عامة تزيد الزمر المانحة للالكترونات في المواقع أورتو — وبارا — بالنسبة إلى الزمرة (الزمر) الهيدروكسيلية الفعالية المضادة للأكسدة ، كما يزيدها الإعاقة التجسيمية لزمرة (أو زمر)الهيدروكسيل، تقوم به الزمر الضخمة في الموقعين أورتو . ولقد شاع استعمال الفنولات الثلاثية التبادل — 6,4,2 جداً مضادات للأكسدة .

من المحتمل أن يكون الاسلوب الرئيس في عمل مضادات الأكسدة الأمينية مماثلاً لاساوب عمل الفنولات . ومع ذلك فإن الفعالية المضادة للأكسدة في الأمينيات لا تتخرب كلياً بـ N — الألكة الكلية ، وإن N′, N — رباعي متيل — P — فنيلين ثنائي الأمين ، مثلاً ، هو مضاد للأكسدة فعال جداً . ولذلك فقد اقترح أن يكون لتشكل معقدات الانتقال الالكتروني ما بين مضاد الأكسدة وجذور فوق الأوكسي بعض الأهمية في حالة مضادات الأكسدة الأمينية :



وإن الشوارد الجذرية من النمط المشار إليه سابقاً عالية الاستقرار الطنيني :



هناك طريقة لانقاص سرعة الأكسدة بديلة لتلك المناقشة سابقاً ، وهي طريقة تمنع فيها مبادرة السلاسل التفاعلية بدلاً عن ايقاف التفاعلات بعد بدئها .

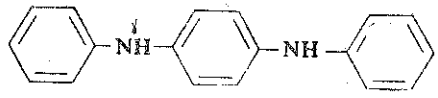
فما إن تبدأ أكسدة جذرية حرة بالهواء حتى تنتج معظم مبادرة السلاسل بفصم هيدروفوق الأكسيد (المقطع 5 ـ 1) . ويعمل أحد أصناف مضادات الأكسدة الوقائية على تفكيك هيدروفوق الأكاسيد إلى منتجات ليست بجذرية حرة ، وهكذا تمنع مشاركتها في تفاعلات المبادرة . وهناك مجموعة من مركبات الكبريت تستعمل لتحقيق هذه الغاية . ويبدو أن اسلوبها في التفاعل مع فوق الأكاسيد معقد وهو غير مفهوم .

وكما نوقش في الفصل الخامس ، هناك عدد من الشوارد المعدنية تحرض فصم هيدرو فوق أكاسيد إلى جذور ، ولها بالتالي تأثيرات وساطية عميقة في الأكسدات الجذرية الحرة بالهواء ، مثلاً :

$$ROOH + Co^{2+} \longrightarrow RO\cdot + Co^{3+} + OH^{-}$$

$$ROOH + Co^{3+} \longrightarrow ROO\cdot + Co^{2+} + H^{+}$$

إن إضافة مركبات تعقد الشوارد بقوة حتى عددها التساندي الأعظمي أو تثبت إحدى حالاتها التكافؤية على حساب الحالات الأخرى تمنع هذا التأثير وتعمل أمثال هذه المواد بمثابة مضادات أكسدة للمواد التي تحتوي على آثار من معادن كالكوبالت والحديد والنحاس . كما أنه لعدد من مضادات الأكسدة الأمينية المكسرة للسلاسل فعالية هامة في تخميل النحاس مثل N', N – ثنائي فنيل – P – فنيلين ثنائي الأمين (I) .



(I)

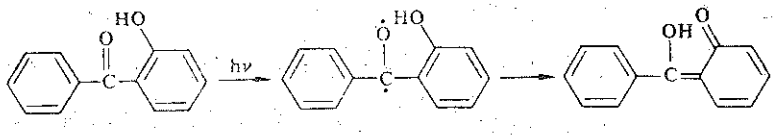
لقد أشير سابقاً إلى أن لتعريض المتماثرات إلى الضوء تأثيرات هامة في ترقية أكسدة المتماثرات . فتشعيعها يقود إلى انتاج جذور بفعل التحلل الضوئي مثلاً لزمر هيدرو فوق الأكسيد أو لزمر الكربونيل في المتماثر :

$$ROOH \xrightarrow{h\nu} RO\cdot + \cdot OH$$

$$R'\overset{O}{\overset{\|}{C}}R'' \xrightarrow{h\nu} \left[R'\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\cdot}{C}}R'' \right] \longrightarrow R'\dot{C}{=}O + R''\cdot$$

وتستطيع الجذور المتشكلة أن تبادر السلاسل التفاعلية بالطريقة العادية .

ويمكن منع هذا التأثير من الحدوث بأن نضيف إلى المتماثر مواد تمتص الضوء وتبدد الطاقة دون أن تنتج جذوراً قادرة على بدء سلاسل تفاعلية . وأكثر هذه العملاء رخصاً وكفاءة هو أسود الكربون . وهو كثيراً ما يستعمل حيثما يمكن السماح بالحصول على منتجات سوداء . أما إذا كان الأمر خلاف ذلك فأكثر المخملات ما فوق البنفسجية استعمالاً هي مشتقات 2 — هيدروكسي البنزوفنون . ويعتقد أنها تمتص الضوء منتجة ثنائي جذر diradical ، كما أشير سابقاً ولكن بدلاً من أن يتفكك ثنائي الجذر إلى جذرين فإنه يتماكب إلى كينون اينولي :



إن تكنولوجيا مضادات الأكسدة معقدة ، ويبقى تطوير مضادات الأكسدة وتصميم جمل مضادة للأكسدة يعد ضرباً من الفن . وبما أن هناك عدد من الأساليب المختلفة لفعالية مضادات الأكسدة هذه ، فقد لوحظت لها أفعال تداؤبية ، أي يمكن الحصول بمزائج من مضادات الأكسدة على أفعال أجود مما يمكن الحصول عليه باستعمال مكونات منفردة ، ولذا فغالباً ما تستعمل مزائج من مضادات الأكسدة . فمتعدد البروبيلن ، مثلاً ، يتثبت عادة باستعمال مضاد أكسدة كاسر للسلاسل ومضاد أكسدة مفكك لفوق الأكسيد ومخمل ما فوق بنفسجي . هناك بعض المضافات التي قد تكون ضرورية في ظروف خاصة ، فإذا اقتضى الأمر مثلاً استعمال متعدد البروبيلن وهو على تماس مع النحاس ، فيضاف أيضاً عميل مثبط للنحاس . تصل كميات المضافات المضادة للأكسدة إلى حوالي 0.5 ٪ ولحماية متعدد الاتيلن الذي يتأكسد بسرعة أقل يضاف إليه في أغلب التطبيقات مضاد أكسدة مكسر للسلاسل تتراوح كميته ما بين 0.02 و 0.1 .

وتتطلب ضروب المطاط غير المشبعة تحميلات أعلى من مضادات الأكسدة تصل الى رتبة 1 ٪ . ونتيجة لهذه التحميلات العالية المستعملة من مضادات الأكسدة والحمولة الكبيرة المستخدمة للمطاط ، فإن صناعة المطاط تعد أكبر مستهلك لمضادات الأكسدة في التطبيقات التماثرية .

12 ـ 9 خسف متعدد (كلوريد الڤينيل)

Poly (vinyl chloride) Degradation

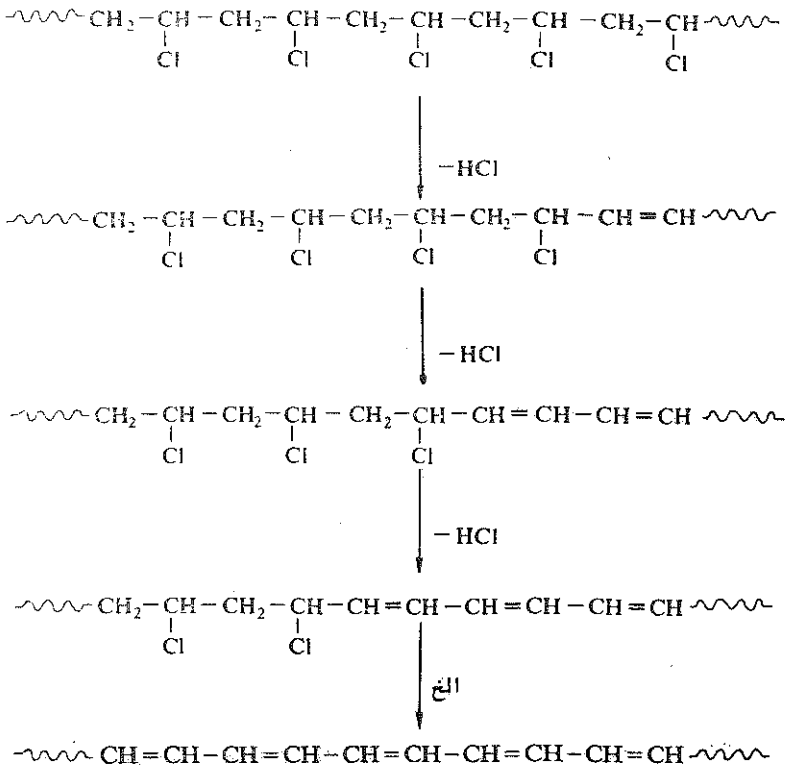
يعاني متعدد كلوريد الڤنيل في درجات حرارة تفوق 100° م تقريباً وتحت تأثير الضوء تفككاً يشتمل على انطلاق كلوريد الهيدروجن . وكان أول تأثير لوحظ على المتماثر هي تطور زوال لونه ، الذي قد يصل إلى

مستوٍ يصبح معه المتماثر غير صالح تقنياً في كثير من التطبيقات وذلك بعد فقدانه مقداراً صغيراً جداً من كلوريد الهيدروجن (0.1 ٪ أو أقل) . ويتطور تغير اللون في الهواء وفق الترتيب التالي : أصفر – برتقالي – بني – أسود . وبتقدم التفكك تتدهور الخواص الميكانيكية للمتماثر بصورة واضحة واذا حدث خسف متعدد (كلوريد الڤينيل) بسرعة استحال معها ايقافه غدت استعمالات المتماثر مقيدة إلى حد بعيد . وفي الحقيقة تضاف إلى متعدد (كلوريد الڤينيل) مثبتات تنقص هذا الخسف إلى الحد الأدنى أو تنقص أفعاله غير المرغوب فيها إلى حدها الأدنى .

لقد استعمل متعدد (كلوريد الڤينيل) تجارياً منذ 40 سنة ، ولا تزال المشكلة التي طرحها خسفة قائمة ، ويبدو مستغرباً للوهلة الأولى أن يلف الغم ض الآلية التي يتحلل وفقها هذا المتماثر . ومن المعتقد أن هناك سببين لهذا الغموض ، أولهما أن المشكلة معقدةوصعبة التقصي بسبب الصعو بات التي تعتور تحديد خواص المتماثر الأصلي والمتماثر المخسوف . ثانياً إن الموضوع لم يلق الاهتمام الكافي من قبل الكيميائيين الأكاديميين ، وإن معظم البحث على خسف متعدد (كلوريد الڤينيل) قد قام بها العاملون في الصناعة ومعاهد البحث . ومن الطبيعي أن هؤلاء العاملين لم يوجهوا جهودهم نحو الأبحاث الأساسية الطويلة الأمد للمشكلة بل ركزوا جل اهتمامهم على تطوير الجمل المثبتة للمتماثرات التي تزيد من فائدتها . وما أصابوه من نجاح يتضح من حقيقة أن متعدد (كلوريد الڤينيل) هو المتماثر الذي يحتل المرتبة الثانية من حيث حمولة الصنع ، وإن عملية تثبيت متعدد (كلوريد الڤينيل) دليل واضح على مقدرة التجريب المخبري .

ويفترض أن اللون الذي يتطور خلال الخسف يعود ، عموماً ، إلى انتاج متواليات بولييينية مترافقة-[-CH=CH-]- بفقدان كلوريدالهيدروجن .

وإن بنى هذا النمط التي تحتوي على جمل من الكترونات — π العالية عدم التوضع تبدأ باظهار اللون عندما يتراوح عدد الروابط المزدوجة المترافقة ما بين 5 و 7 . ويقدر طول المتواليات في متعدد (كلوريد الڤينيل) المخسوف ما بين 5 و 20 . ويشير تشكل هذه المتراليات الطويلة في المراحل الأولى من عملية نزع كلوريد الهيدروجن إلى أن فقدان كلوريد الهيدروجن من المتماثر ليس عملية عشوائية ، إذ لو كان الأمر كذلك لما ظهرت الروابط المزدوجة المترافقة إلا عند مراحل متقدمة من عملية الخسف ، بل إن فقدان كلوريد الهيدروجن من وحدات أحادية الحد متتالية يحدث في تفاعل يسمى



الشكل 12 – 1 نزع كلوريد الهيدروجن من متعدد (كلوريد الڤينيل)

« بالتفاعل المرتّق Zipper reaction » (انظر الشكل 12 ـ 1) . ولا تزال الآلية المفصلة للتفاعل المرتق غير واضحة المعالم تماماً .

التثبيت STABILISATION

يستخدم عدد كبير من المركبات مثبتات في متعدد (كلوريد الڤينيل) ويمكن تقسيمها إلى خمس مجموعات رئيسة كما أشير في الجدول 12 ـ 2 . ونظراً للارتياب الذي يكتنف آلية تفاعل الخسف ، فليس غريباً أن تكون معرفة الاسلوب الذي تعمل به المثبتات واهية غير واضحة .

الجدول 12 ـ 2

مثبتات متعدد (كلوريد الڤينيل)

الصنف	الأمثلة	
أملاح الرصاص والأصبنة	كربونات الرصاص الأساسية	$2pbco_3 . pb(OH)_2$
	شمعات الرصاص ثنائية الأساس	$(C_{17}H_{35}CO_2)_2Pb . 2PbO$
أملاح المعادن القلوية الترابية والأصبنة	شمعات الباريوم	$(C_{17}H_{35}CO_2)_2Ba$
أملاح الزنك والكادميوم والأصبنة	غارات الكادميوم	$(C_{11}H_{23}CO_2)_2Cd$
	شمعات الزنك	$(C_{17}H_{35}CO_2)_2Zn$
مركبات القصدير	ثنائي غارات ثنائي بوتيل القصدير	$(C_4H_9)_2Sn(O_2CC_{11}H_{23})_2$
	ثنائي غاريل مركبتيد ثنائي بوتيل القصدير	$(C_4H_9)_2Sn(SC_{12}H_{23})_2$
مركبات الابوكسي	زيت حبوب الصويا المحول إلى إبوكسيد	

ويبدو مؤكداً أن أحد العوامل المؤثرة في فعالية معظمها ، إن لم تكن كلها ، هو أنها تتحد مع كلوريد الهيدروجن المتحرر في عملية الخسف مانعة بذلك وساطة هذه المادة للتفاعل . ومع ذلك من المحتمل وجود عدد من العوامل الأخرى المؤثرة .

ويمكن أن يؤدي الاختيار الصحيح للجملة المثبتة إلى تثبيت متعدد (كلوريد الڤينيل) بكفاءة ضد الخسف خلال الاجرائية وفي أثناء وضعه قيد الاستعمال في أغلب التطبيقات . وتبدي المثبتات المفردة أحياناً فروقاً واضحة في فعاليتها ضد الحرارة والضوء . وهكذا تضفي كربونات الرصاص الأساسية ثباتاً جيداً للحرارة ، وثباتاً ردئياً للضوء . على حين تعطي غارات الكادميوم ثباتاً للضوء أجود مما تعطيه من ثبات للحرارة . ولقد أظهرت المثبتات تأثيرات تداؤبية بارزة في أغلب الأحوال وكثيراً ما تستخدم خلائط من المثبتات . وتتراوح نسب المواد المالئة من 10 أجزاء لكل 100 جزء من المتماثر لمركبات الرصاص و 0.5 ـ 2 جزء لكل 100جزء من المتماثر لمركبات القصدير العالية الفعالية ولكنها غالية الثمن .

12 ـ 10 الألياف الاصطناعية ـ مناقشة عامة

Synthetic Fibres – General Discussion

يتطلب المتماثر كي يكون مفيداً في صناعة الألياف الاصطناعية مجموعة من الخواص النوعية ، وبالتالي غدا عدد صغير من المتماثرات هاماً في هذا النمط من التطبيقات ، وقد أوردنا في الجدول 12 ـ 3 أكثر هذه المتماثرات أهمية .

ونظراً لأن مساحة المقطع العرضي لليف بالتعريف صغيرة جداً ، ولأن على الليف في الوقت نفسه أن يكون قوياً ، فإن أهم الخواص التي يجب أن تتوفر فيه ليكون مفيداً في تطبيقات الألياف هو أن يكون قادراً على إظهار قوة شد عالية جداً . لننظر إلى الليف الموضح ترسيمياً في الشكل 12 ـ 2 نجد فيه جميع الجزيئات في امتثال تام الامتداد ومتحاذية مع محور الليف بتوزع عشوائي على طوله . ولكي يستطيع الليف أن يتشوه تشوهاً دائماً أو أن ينقطع بتأثير قوة الشد ، فإن على جزيئات المتماثر أن تنزلق

الجدول 12 - 3

الألياف الاصطناعية الرئيسة وغيرها

	الليف	التكوين	الانتاج العالمي 1976 (بآلاف الأطنان)
	متعدد (ترفتالات الإتيلن)	$\left[OC-C_6H_4-CO_2CH_2CH_2O\right]_n$	3910
الاصطناعية	النيلون 66	$\left.\begin{matrix}+OC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH+_n \\ +OC(CH_2)_5NH+_n\end{matrix}\right\}$	2830
	النيلون 6		
	الأكريليك	متماثرات تشاركية اكريلونتريلية	1730
	متعدد البروبيلن	$\left[CH_2CH(CH_3)\right]_n$	700 تقريباً
الأخرى	القطن		12500
	الريون		3210
	الصوف		1200

جزيء تماثري ممتد =

الشكل 12 - 2 البنية الليفية المثالية

فوق بعضها بعضاً أو أن تعاني بتراً سلسلياً . وإذا كانت هناك قوى ما بين جزيئية عالية بين الجزيئات التماثرية فإن هذه القوى ستسبب مقاومة للانزلاق وسيكون للمتماثر قوة شد عالية وتقترب الألياف الاصطناعية التجارية من هذا النموذج المثالي ، إذ يمكن بمعالجة الألياف فيزيائياً تنسيق وضع الجزيئات لتصبح محاذية لمحور الليف . وسنناقش صنع ليف متعدد (ترفتالات الإتيلن) بمثابة مثال للطرق المستعملة .

يصنع متعدد (ترفتالات الإتيلن) **بالغزل الانصهاري melt spinning** شأنه في ذلك شأن الياف النيلون ومتعدد البروبيلن ومتعدد الإتيلن . تدفع صهاره متعدد الاستر في درجة حرارة تتراوح ما بين 270° و 280° م (T_m = 265° م) خلال المغزل الحاوي عدداً كبيراً من الثقوب، وسرعان ما تبرد دفوق المتماثر الرفيعة فتتصلب إلى الحالة عديمة الشكل مفضلة ذلك على التماثر البلوري الذي قد يحصل بالتبريد البطيء . وفي هذه الحالة تكون الجزيئات التماثرية مرتبة بصورة أقل أو أكثر عشوائية بالنسبة للجدائل التماثرية ، ويكون لهذه الجدائل خواص ميكانيكية فقيرة جداً لذلك تخضع إلى طريقة **السحب البارد Cold drawing** فتمتط في درجات حرارة أعلى قليلاً من درجة الحرارة الانتقالية الزجاجية للمتماثر العديم الشكل (T_g = 70° م) . وخلال هذا الاجراء الذي يزداد فيه طول الليف مرآت عديدة ويتناقص قطره تتحاذى الجزيئات التماثرية على طول الألياف مما يؤدي إلى حدوث البلورة . وبعد السحب بالبارد ترفع الألياف إلى درجة حرارة تقارب 220° م لاستكمال البلورة ولتحريرها من الاجهادات الجزيئية الداخلية . ويكون لليف الناتج قوة شد عالية . وتفوق درجة الحرارة الانتقالية الزجاجية لليف المسحوب 100° م ، أما نقطة انصهارها فهي نقطة الانصهار البلورية للمتماثر أي 265° م .

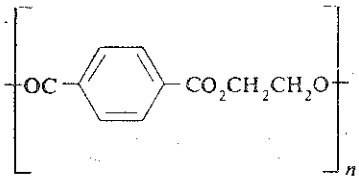
وتستعمل الطريقة نفسها استعمالاً واسعاً في الغزل الانصهاري للمتماثرات الأخرى ، على الرغم من وجود فروق في التفاصيل . فبعض المتماثرات، مثلاً ، تتبلور مباشرة من الصهارة ، ويؤدي سحبها بالبارد عندئذ إلى تحاذي المناطق البلورية وعديمة الشكل . أما المتماثرات الأخرى فلا تتبلور حتى بسحبها بالبارد . لكي يكون الغزل الانصهاري عملياً ، يجب أن يكون المتماثر ثابتاً في درجات الحرارة اللازمة لإبقائه منصهراً ، وفي بعض الحالات لا يتوفر مثل هذه الشرط . فمثلاً يتفكك متعدد

الأكريلونتريل قبل أن ينصهر ، لذلك تغزل أمثال هذه المتماثرات من محلولها ، إما ببثق المحلول في محل طيار في تيار من الهواء الحار ، **الغزل الجاف dry spinning** ، أو ببثق المحلول في حمام سائل يجعل المتماثر ينفصل عن المحلول ، **الغزل الرطب wet spinning** ، وفي كلتا الحالتين يخضع الليف إلى طريقة السحب .

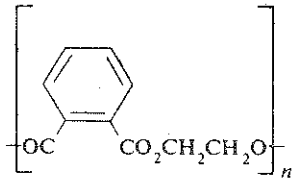
هناك عدد من الجوانب البنيوية التي يجب أن تتوازن كي تتشكل ألياف قوية من المتماثر ، وعلى المتماثر أن يكون خطياً . ولا يمكن جعل المتماثرات المتصالبة الارتباط متحاذية ، وتميل فروع المتماثر إلى التدخل في التحاذي . وهكذا فإن متعدد الإتيلن المنخفض الكثافة وهو متماثر عالي التفرع لا يعطي إلا أليافاً ضعيفة على حين يعطي متعدد الإتيلن العالي الكثافة وغير المتفرع أليافاً قوية عملياً .

إن لرخاصة السلسلة التماثرية أهمية خاصة ، لأنه كلما زادت رخاصة السلسلة عند تساوي الشروط الأخرى زادت السهولة التي تنقلب فيها جزيئات المتماثر إلى امتثالات عشوائية ملتفة . ويتوضح هذا التأثير بمقارنة متعدد الاتيلن العالي الكثافة المشكل للألياف مع متعدد (أكسيد الاتيلن) غير المشكل للألياف . إن أدخال ارتباط ايتري وهو ذو حاجز طاقي للدوران منخفض جداً في السلسلة يزيد في رخاصتها زيادة واضحة . وعلى العكس فان إدخال عناصر بنيوية مجسئة كالحلقات مثلا ، في المتماثرات يمكن أن يعطي منتجات ذات خواص محسنة لتشكل الالياف . ويعد متعدد (ترفتالات الاتيلن) مثالاً واضحاً على المتماثر المشكل للألياف والمحتوي على بني حلقية.

إن التناظر المحوري وغياب الفتلات أو اللـّيات من جزيئات المتماثر هما في صالح التحاذي . وخير مثال على ذلك هو مقارنة متعدد (ترفتالات الاتيلن) مع متعدد (فتالات الاتيلن) غير المشكل للالياف .



متعدد (تيرفتالات الاتيلن)



متعدد (فتالات الاتيلن)

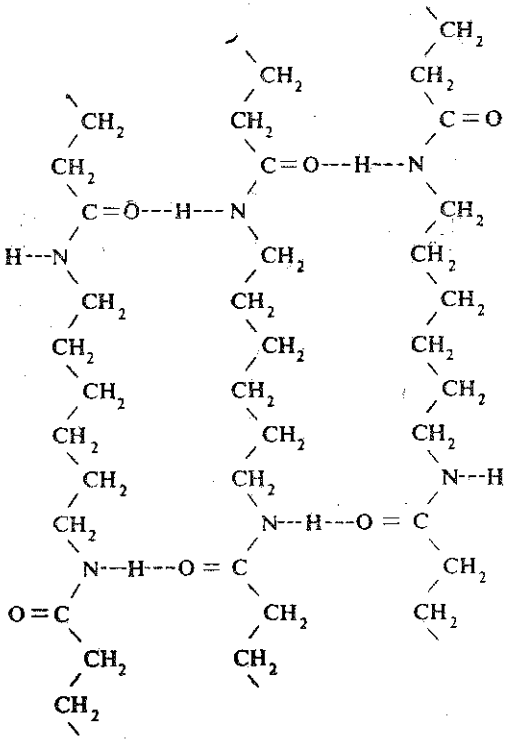
قد تكون قوى التماسك ما بين السلاسل التماثرية مجرد قوى ڤان درڤالس ، كما في حالتي متعدد الاتيلن ومتعدد البروبيلن ، غير أنه من المحتمل أن تشتمل غالباً على أفعال متبادلة ثنائي قطب – ثنائي قطب وارتباط هيدروجني . وهكذا في متعددات الاميد ، مثلاً ، يحدث ارتباط هيدروجني ما بين – جزيئي بين الزمر –NH– و C=O— . ويري الشكل 12 ـ 3 الطريقة التي يحدث فيها الارتباط في المناطق البلورية في النيلون 66 والنيلون 6 .

إن معظم المتماثرات المشكلة للالياف متماثرات بلورية ، غير أن بعض المتماثرات عديمة الشكل ظاهرياً مثل متعدد الأكريلونتريل تكون مشكلة للألياف . وفي هذه الحالات تكون القوى القطبية ما بين الجزيئات قوية قوة كافية تعطي معها خواص جيدة في تشكل الألياف ، حتى دون تشكل شبكة بلورية .

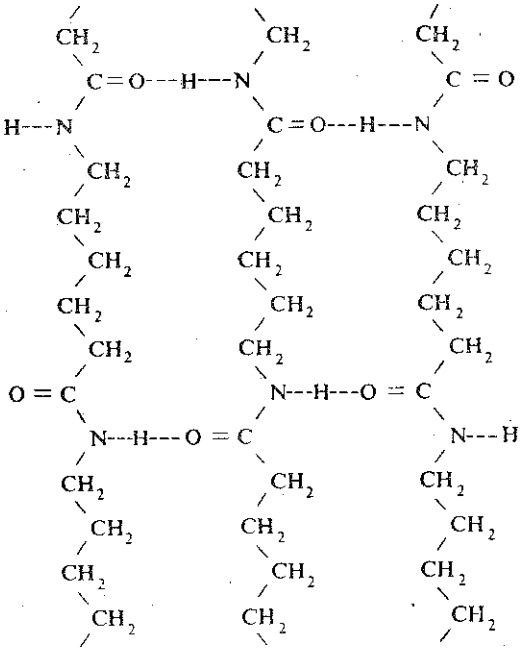
12 ـ 11 خواص الألياف الاصطناعية

Properties of Synthetic Fibres

إن المقدرة على تشكل ألياف قوية هي ، قطعاً ، الهدف الوحيد كي يكون المتماثر نافعاً في صنع الألياف الاصطناعية ، وهناك عدد من الخواص الأخرى المطلوبة تتوقف على نمط التطبيق الذي أعد له الليف . وإن المخرج الرئيس للألياف الاصطناعية هو في التطبيقات النسيجية . وإن كان هناك



النيلون 66



النيلون 6

الشكل 12 ـ 3 الارتباط الهيدروجني في المناطق البلورية في النيلون 66 والنيلون 6

عدد من التطبيقات الأخرى ، كصناعة الحبال وأشرطة الاطارات وشباك الصيد وغيرها .

إن الشروط الضرورية المطلوب توفرها في الألياف النسيجية شروط معقدة . إذ يجب أن يكون لها نقطة انصهار أو تلين عالية علواً كافياً لتكون قادرة على تحمل الغسل وخصوصاً الكي . ويجب أن تقاوم الخسف بالحلمهة في طرق الغسل العادية ، كما يجب أن تكون قادرة على مقاومة الخسف بفعل الضوء والحرارة والأكسدة وذلك لتستخدم في شروط الاستعمال المطلوبة. يجب أن تكون قابلة للصنع ، كما يفضل أن تكون قادرة بعض الشيء على امتصاص الرطوبة ، كالعرق مثلاً ، لأن ذلك يؤمن الراحة عند ارتدائها. ويجب أن لا تتأثر بالمحلات المستعملة في التنظيف الجاف . كما يجب أن تكون قابلة للتحويل إلى أقمشة جذابة الملمس والمظهر . تتعلق جميع هذه الخواص بخواص المتماثر الذي تصنع منه الألياف ، على الرغم من أن بعض هذه الخواص وخاصة ملمس النسيج الناتج ومظهره شديدة التأثر بطريقة الغزل وعمليات النسيج التي تشتمل عليها صناعة القماش .

أما الشروط التي يتطلبها استعمال الألياف في التطبيقات غير النسيجية فهي أقل حدة وصرامة .

نقطة الانصهار MELTING POINT

تتأثر نقطة انصهار المتماثر البلوري ونقطة تلين المتماثر عديم الشكل تأثراً كبيراً برخاصة الجزيئات التماثرية وقوى التجاذب ما بين الجزيئي .

وتوضح المقارنة بين متعدد (أديبات الإثيلن) ومتعدد (ترفتالات الاتيلن) تأثير الرخاصة السلسلية في نقطة الانصهار . فمتعدد (أديبات الاتيلن) . $-[-OC(CH_2)_4CO_2CH_2CH_2O-]_n-$ ، متماثر بشكل للألياف

إلا أنه ليس ذا قيمة تجارية في التطبيقات الليفية نظراً لأن نقطة انصهاره لا تزيد عن 50° م . إن ابدال زمرة P — الفنيلن الجسئيةبزمرة $-[-CH_2-]_4-$ الرخصة نسبياً يرفع نقطة الإنصهار إلى 265° م .

أما تأثير القوى ما بين الجزيئية فيتضح من مقارنة متعدد الاتيلن مع النيلون 66 . إن لمتعدد الإتيلن العالي الكثافة درجة إنصهار تبلغ حوالي 130° م أما النيلون 66 فيمكن عده متعدد اتيلن حلت فيه الزمر —NH— و —CO— محل الزمر المتيلنية وهو كما رأينـــا سابقاً شديد الارتباط الهيدروجني في المناطق البلورية لذا تبلغ درجة إنصهاره 264°م .

الثبات الكيماوي CHEMICAL STABILITY

توجد علاقة واضحة ما بين البنية الكيماوية ومقاومة الخسف . فمن الوضح أن الألياف المتعددة الإتيلن ، مثلاً ، ثابتة تماماً تجاه الحلمهة ، إلا أنها عرضة للهجوم المؤكسد وخاصة تحت تأثير الضوء . ومن جهة أخرى من المتوقع أن تكون ألياف متعدد (ترفتالات الاتيلن) وألياف النيلون حساسة للخسف المحلمه فهي تنخسف متحلمهة تحت بعض الشروط ، ومع ذلك فإن بنية الليف العالية التوجيه تقاوم بشدة نفوذ الكواشف فيها . وهي أقل قابلية للحلمهة من مثيلاتها الاحادية الحد . وإن ضروب النيلون مقاومة جداً تأثير القلويات ، غير أنها سرعان ما تتحمله بالحموض ، على حين يقاوم (ترفتالات الإتيلن) الحموض بشدة ، لكنه يتأثر بالقلويات .

قابلية الصبغ DYEABILITY

إن قابلية الصبغ ، أي قدرة الألياف على التلون الدائم بمعالجتها بمحلول أو معلق مائي لمادة صباغية dyestuff هي في منتهى الأهمية في ليف النسيج ، إذ أن نقصان مثل هذه القابلية قد يحد كثيراً من استخدام الليف لأنه يحد من جاذبيته .

والشروط الأساسية التي يجب توفرها في الصبغ الناجح للألياف هي (آ) أن تكون المادة الصباغية (أو سلفها في بعض الجمل الصباغية) قادرة على النفاذ إلى داخل الليف ، (ب) أن تكون المادة الصباغية بعد نفاذها إلى داخل الليف قادرة على الرسوخ في مكانها . وإن الارتباط بالليف يشتمل على تشكل روابط مشتركة أو شاردية ما بين المادة الصباغية وجزيئات المتماثر أو قد ينتج من الارتباط الهيدروجني وقوى ڤان درڤالس وعموماً يتم الحصول على صبغ أثبت أي أكثر ديمومة ، إذا تشكلت روابط شاردية أو مشتركة على عكس ما يحصل عند ارتباط الصباغ بالروابط الهيدروجنية أو قوى ڤان درڤالس . تمنح المراكز القطبية والفعالة الأليـــاف البروتينية والسللولوزية ميزة الانصباغ السهل واليسير بتشكيله واسعة من الأصبغة . أما الألياف الاصطناعية فأمرها أكثر صعوبة ومن هنا نشأت الضرورة إلى تطوير جمل صباغية جديدة ، وفي بعض الحالات الى تحوير المتماثرات المشكلة للألياف لصبغها صبغاً مرضياً .

إن ضروب النيلون هي أكثر الألياف الاصطناعية الرئيسة قابلية للصبغ . فدرجات الحرارة الانتقالية الزجاجية لضروب النيلون منخفضة (حوالى 50° م) بحيث تكون السلاسل التماثرية في المناطق العديمة الشكل في درجة حرارة الصبغ (100° م) زلوقة تستطيع معها جزيئات الصباغ النفاذ بسهولة ويسر إلى داخل الألياف . وإن الزمر الأ مينية عند نهايات السلاسل تؤمن مواقع تتشكل عليها أملاح مع المواد الصباغية الحاوية زمراً حمضية سلفونية :

$$\text{صباغ}-SO_3H + H_2N\sim\sim \longrightarrow \text{صباغ}-SO_3^-\ \overset{+}{H_2N}\sim\sim$$

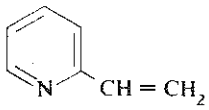
كما تقدم الزمر الأميدية المتكررة مراكز للارتباط الهيدروجني مع جزيئات المواد الصباغية .

عندما أدخل متعدد (ترفتالا الاتيلن) أول مرة اعتورت صبغه صعوبات أحدها أن لليف متعدد (ترفتالات الاتيلن) درجة حرارة أنتقالية زجاجية تزيد عن 100° م ، مما يجعل المناطق العديمة الشكل في الليف في الحالة الزجاجية في درجات حرارة الصبغ العادية ، مما يحول دون سهولة نفاذ الجزيئات الصباغية إلى داخل الألياف . ويمكن التغلب على هذه المشكلة بانجاز الصبغ في درجة حرارة تفوق درجة الحرارة الانتقالية الزجاجية للمتماثر (مثلاً في 120° م إلى 130° م) كما تجرى عملية الصبغ تحت الضغط أو تنجز في درجات حرارة الصبغ العادية بحضور « حامل carrier » .

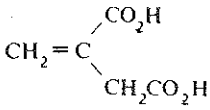
والحوامل هي مركبات تنحل في المتماثر وتعمل ملدناً مؤقتاً للمتماثر منقصة درجة حرارته الانتقالية الزجاجية ورافعة زلوقية السلاسل التماثرية في المناطق العديمة الشكل . إن ثنائي الفنيل وصفصافات (ساليسيلات) المتيل من المواد التي تستخدم حوامل في صبغ متعدد(ترفتالات الاتيلن). لا يحتوي متعدد (ترفتالات الاتيلن) على مراكز يمكن استخدامها في ربط المواد الصباغية بالليف بروابط شاردية أو مشتركة .

يبدي ليف متعدد الأكريلونتريل مشاكل صباغية مماثلة للمشاكل الصباغية التي يبديها متعدد (ترفتالات الاتيلن) . إن له درجة حرارة انتقالية زجاجية تتراوح ما بين 100° م و 110° م ولا يحمل زمرة يمكنه استعمالها بسهولة في تشكيل روابط مع جزيئات المواد الصباغية . ومع ذلك أمكن في هذه الحالة حل المشاكل بتحوير الخواص التماثرية بالتماثر التشاركي فألياف الأكريليك تصنع ، عادة ، من متماثرات تقابلية terpolymers تحتوي على الأكريلونتريل بنسبة تتراوح ما بين 85 و 94 ٪ بالاضافة إلى أحادي حد يقدم مراكز صباغية وأحادي حد آخر ينقص درجة الحرارة الانتقالية الزجاجية للمتماثر . ومن الأمثلة على أحاديات الحد التشاركية التي يمكن استعمالها في تخفيض T_g نذكر متاكريلات وأكريلات وخلات

الڤينيل . ويعد 2 — ڤينيل البيريدين (I) ، وحمض الايتاكونيك (II) من بين أحاديات الحد التشاركية التي نوه عنها في براءات اختراع على أنها مفيدة في تقديم مراكز صباغية :



(I)



(II)

وتعطي المتماثرات المحتوية على ڤينيل البيريدين أو أحاديات حد تشاركية أساسية أليافاً يمكن صبغها بمواد صباغية حمضية ، على حين يمكن صبغ المتماثرات المصنوعة من متماثرات تحتوي على أحاديات حد تشاركية حمضية مثل حمض الإيتاكونيك باصبغة أساسية .

إن لمتعدد البروبيلن بنية لا قطبية ، وبالتالي لا يمكن صبغة بالجمل الصباغية التقليدية . وما أمكن صبغة حتى فترة قريبة كان بعملية **التصبيغ الكتلي mass pigmentation** ، أي بمزج الصِّبغ المسحوق سحقاً ناعماً مع المتماثر قبل غزله ، ومع ذلك فإن طرائق الصبغ التي تشتمل على جمل صباغية جديدة و / أو للتحوير التماثري أصبحت الآن متيسرة . ويبدو أن أنجح تقريب شائع هو مزج متعدد البروبيلن قبل غزله مع متماثر آخر يحتوي على زمر أساسية ، وهكذا يتم الحصول على ليف يمكن صبغة بأصبغه حمضية . وتجرى الآن أبحاث عظيمة في هذا المجال ، ويمكن توقع تطورات هامة مستقبلاً .

امتصاص الرطوبة MOISTURE ABSORPTION

أشير سابقاً إلى أن لمقدرة الليف على امتصاص الرطوبة تأثيراً كثيراً على الشعور بالراحة عند ارتداء الأقمشة المصنوعة من هذا الليف . وإن الأقمشة المصنوعة من ألياف منخفضة المقدرة على امتصاص الرطوبة تعطي

شعوراً بالتصاق العرق . ويساعد امتصاص الرطوبة على انقاص نمو الكهربية الراكدة ، وقد يكون المأخذ الرئيس على الألياف الاصطناعية اذا ما قورنت بالألياف الطبيعية هو قابليتها المنخفضة في امتصاص الرطوبة (انظر الجدول 12 – 4) .

الجدول 12 – 4

امتصاص الألياف للرطوبة

الليف	النسبة المئوية الوزنية لامتصاص الرطوبة (في رطوبة نسبية تبلغ 65 % ودرجة حرارة 21° م)
القطن	8.5
الصوف	16
الحرير	11
النيلون 6	4.5
النيلون 66	4.5
ألياف الاكريليك	2.5 – 1.3
متعدد (ترفتالات الاتيلن)	0.8 – 0.4
متعدد البروبيلن	0

مصدر المعطيات :

Synthetic Fibre – Forming polymers, I. Goodman , R.I.C. lecture Series 1967, No. 3. By permission of Dr . Goodman

وتتوقف مقدرة الليف على امتصاص الماء إلى حد كبير على قابلية المتماثر على تشكيل روابط هيدروجنية مع الماء . فضروب النيلون المحتوية على زمر أميدية عالية القطبية قادرة على تشكيل روابط هيدروجنية تعد ماصات جيدة نسبياً ، أما متعدد البروبيلن فلا يمتص الماء إطلاقاً .

12 – 12 المتماثرات المرنة الحدود – فكرة عامة

Elastomeric polymers General

تتصف المتماثرات المرنة الحدود التي تجسد خصائص المطاط الطبيعي بمعاناتها للتمدد العكوس الواسع المدى تبطبيق حمولات صغيرة نسبياً . وإن قابليتها للتمدد ورجوعيتها تجعلانها قيمة في تشكيله واسعة من التطبيقات .

إن إظهار المتماثرات لخواص مرونة الحد يتوقف على ميل الجزيئات الطويلة السلسلة الرخصة إلى أن تكون في امتثالات ملتفة عشوائياً ، تكون فيها المسافة الوسطى ما بين نهايات الجزيئات أقل كثيراً مما هي في امتثالها التام الامتداد .

لننظر في جزيء فريد من مثل هذه الجزيئات التي تعاني حركة حرارية عشوائـــية في قطعها thermal segmental motion . فإذا أمكن الامساك بنهايتي هذا الجزيء وجعله يمتد بتطبيق بعض القوة عليه حتى يغدو في امتثال تام الامتداد فإنه عند تحرير النهايتين تجعل الحركة الحرارية للقطع الجزيئية الجزيء ينقلب عائداً إلى امتثاله الملتف ، وتجعل المسافة الوسطى ما بين النهايتين تنقلب راجعة الى قيمتها السابقة . لننظر الآن في شريط من متماثر مؤلف من جزيئات رخصة مرتبطة ببعضها بعضاً في شبكة وذلك بعدد صغير نسبياً من الارتباطات المتصالبةبحيث تكون فيها قطع طويلة من السلسلة التماثرية بين الارتباطات المتصالبة . فإذا شدت نهايتا الشريط ، فإن قطع السلاسل التماثرية ما بين الارتباطات المتصالبة تنفرد مقتربة من الامثال التام الامتداد ، كما وصف سابقاً ، ويمتد الشريط . وعندما يتحرر الشريط فإن الحركة الحرارية للسلاسل التماثرية تجعله يعود الى امتثالاته الملتفة ، وتعود القطعة التماثرية الى شكلها الأصلي . وتمنع الارتباطات المتصالبة الازاحة الكلية للجزيئات التماثرية التي قد تسبب التشوه الدائم لقطعة المتماثر .

ولذلك هناك شرطان أساسيان يجب توفرهما في المتماثر المرن الحدود أولهما أن تكون له سلاسل رخصة تعاني بسهولة حركة حرارية في قطعها في درجة حرارة الاستعمال ، وهذا يتضمن ألا يكون المتماثر بلورياً * ، وأن تكون درجة حرارته الانتقالية الزجاجية أدنى بشكل ملحوظ من درجة حرارة الاستعمال . وثانيهما أن على بنية المتماثر أن تكون بحيث يمكن أن تنتج شبكـــة طفيفة الارتباط المتصالب ذات قطع سلسلية طـــويلة ما بين الارتباطات المتصالبة .

12 ـ 13 مرنات الحدود التجارية الرئيسة

Major Commercial Elastomers

هناك تشكيلة واسعة من المتماثرات تستعمل تجارياً مرنات حدود . ويري الجدول 12 ـ 5 أكثر هذه المتماثرات أهمية وذلك وفقاً للمقادير المستعملة منها .

لقد استعمل المطاط الطبيعي ، مقرون متعدد الايزوبرن — 4,1 ، تجارياً بمقادير لابأس بها منذ أوائل القرن التاسع عشر ، ولا يزال يشكل نسبة كبيرة من استهلاك المطاط وبحلول الثلاثينات ظهرت تكنولوجيا اجرائية جيدة التكامل تعتمد على المطاط الطبيعي ، وعموماً ، وجّه البحث المتكامل الى المطاط الاصطناعي لانتاج مواد تتلائم وهذه التكنولوجيا القائمة. وهكذا تحتوي غالبية مرنات الحدود الاصطناعية الكبيرة الحمولة على روابط مزدوجة كربون — كربون يمكن تحويلها بعد ذلك إلى بنى متصالبة الارتباط بالطرائق المستخدمة في المطاط الطبيعي .

---

* يتبلور — عند التمدد — عدد من مرنات الحدود بما فيها المطاط الطبيعي ، فالامتثالات المتمددة للسلاسل هي في صالح تشكل الشبكة البلورية وعندما يتحرر التوتر تنصهر المناطق البلورية .

الجدول 12 - 5

مرنات الحدود التجارية الرئيسة

مرن الحدود	البنية	تاريخ دخوله الأسواق	المستهلك في العام 1977 (بآلاف الأطنان) الولايات المتحدة	العالم
المطاط الطبيعي	$\left[CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2 \right]_n$ مقرون متعدد الايزوبرن-4,1		825	3041
متعدد الكلوروبرن	$\left[CH_2-C(Cl)=CH-CH_2 \right]_n$	1931	113	385
ضروب مطاط النتريل	متماثرات البوتاديين – الأكريلونتريل التشاركية العشوائية	1937	76	183
ضروب المطاط SBR	متماثرات البوتاديين – الإستيرن التشاركية العشوائية	1937	1452	3517
مطاط البوتيل	متماثرات الإيزوبوتن – الإيزوبرن المحتوى بالايزوبرن 0.6 - 3.5% التشاركية العشوائية	1943	136	366
متعدد البوتاديين	$\left[CH_2-CH=CH-CH_2 \right]_n$ مقرون متعدد البوتاديين-4,1 متعدد البوتاديين (المقرون- 4,1 والمفروق- 4,1 والمفروق- 2,1)	1960 1961	418	845
متعدد الايزوبرن	مقرون متعدد الايزوبرن-4,1 الاصطناعي	1961	76	263
ضروب مطاط الاتيلن - البروبيلن	متماثر الإتيلن – البروبيلن التشاركي العشوائي متماثر الا تيلن – البروبيلن – الديئن الثلاثي العشواي	1962 1963	136	257

لقد كانت أولى ضروب المطاط الاصطناعي العامة الاستخدام والتي كانت تصنع على سلم كبير هي المتماثرات التشاركية للاستيرن – البوتاديين والتي يطلق عليها عموماً اسم ضروب مطاط SBR والتي لا تزال كما يبدو من الجدول 12 ـ 5 أكثر ضروب المطاط الاصطناعي التي أنتجت أهمية .

تكاملت ضروب SBR بعد فشل المحاولات المبكرة لتحضير متماثرات مفيدة من البوتاديين وحده بالتماثر الاستحلابي . ومع ذلك تكاملت في السنوات الأخيرة طرائق لتحضير متماثرات بوتاديين متجانسة ذات خواص فائقة الجودة . وغدت أهمية أمثال مرنات الحدود هذه في نمو سريع الاضطراد . وتجدر الاشارة إلى أنه على حين يعد مقرون متعدد البوتاديين – 4,1 مرن حدود فإن مفروق متعدد البوتاديين – 4,1 الأسرع تحاذياً aligned يعد متماثراً بلورياً تبلغ نقطة انصهاره 145° م . وبصورة مماثلة فإن مفروق متعدد الايزوبرن – 4,1 (الطبرخي gutta percha) متماثر بلوري ، على حين أن مفروق متعدد الايزوبرن – 4,1 (المطاط الطبيعي) مرن حدود .

وتمتاز ضروب مطاط متعدد الكلوروبرن ومطاط النتريل الحاملة لمتبادلات قطبية بمقاومة جيدة للانحلال أكثر من ضروب المطاط الفحمي الهيدروجني وتعد هذه الخاصة أساساً لكثير من التطبيقات .

تقدم ضروب مطاط الاتيلن – البروبيلن المتكاملة حديثاً مثالاً هاماً عن تأثير البنية في الخواص الفيزيائية للمتماثرات . إن متعدد الاتيلن ومتعدد البروبيلن العالي الكثافة متماثرات بلورية تكون فيها السلاسل التماثرية متماسكة بشدة داخل شبكات بلورية ، ولهذا فهي لا تتمتع بخواص مرنات الحدود . ويعطي التماثر التشاركي لكميات متساوية من الاتيلن والبروبن متماثراً ذا بنية على درجة عالية من عدم الانتظام تحول دون تبلورها ، ولذلك تكون

حركة قطع السلاسل التماثرية ممكنة ويكون المتماثر مرن حدود . ولا يمكن للمتماثرات من هذا النمط أن تكون متصالبة الارتباط بالطرائق التقليدية وذلك نتيجة غياب الروابط المزدوجة كربون — كربون ، ومع ذلك فإن دمج بعض الروابط المزدوجة في التماثر باستعمال ديين بمثابة أحادي حد تشاركي ثان يعطي متماثراً يمكن معالجته بالوسائل التقليدية .

12 ـ 14 ڤلكنة (بركنة) مرنات الحدود

Vulcanisation of Elastomers

للأسباب التي أشير اليها سابقاً تلزم عادة درجة معينة من الارتباط المتصالب لكي يبدي المتماثر خواص مرونة حدود جيدة ، ويتم ذلك **بالڤلكنة*** **Vulcanisation** . إن مدى الارتباط المتصالب المطلوب في مرن حدود ما هو أقل كثيراً مما يتطلبه الراتنج الحراري التصلب ، وتحتوي نتاجه ڤلكنة نموذجية على 100 وحدة أحادية حد بين الروابط المتصالبة . أما إذا زادت درجة الارتباط المتصالب عن ذلك فإنها تحول ضروب المطاط إلى مواد قاسية جسئية . وتجرى الڤلكنة بعد إعطاء المتماثر الشكل المرغوب فيه .

الڤلكنة الكبريتية Sulphur Vulcanisation

اكتشف غودير Good year في الولايات المتحدة في العام 1839 وهانكوك Hancock في المملكة المتحدة في العام 1842 الڤلكنة الكبريتية ، وهي الطريقة الرئيسة المستعملة .

كانت الڤلكنة تنجز أصلاً بمجرد تسخين مزيج من المطاط والكبريت

---

* الڤلكنة مصطلح يطبق نوعياً على مرنات الحدود ، وهو لايستعمل لوصف الارتباط المتصالب في المتماثرات الأخرى .

إلا أن هذه العملية بطيئة وقد استعملت المضافات منذ أوائل بواكير تاريخ تكنولوجيا الفلكنة بغية زيادة سرعة الفلكنة . وقد كانت أولى المضافات مركبات غير عضوية مثل كربونات الرصاص ، إلا أن التكنولوجيا المطاطية الحديثة مكنت منذ مطلع هذا القرن من اكتشاف تأثيرات واضحة لمختلف المركبات العضوية في تفاعل الفلكنة . وقد قاد هذا الاكتشاف إلى تطوير مجموعة من المركبات صممت خصيصاً لزيادة سرعة الفلكنة . وقد أطلق عليها أسم **مسرعات الفلكنة Vulcanisation accelerators** ويري الجدول 12 ـ 6 أكثر أصناف هذه المسرعات أهمية .

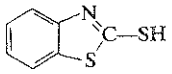
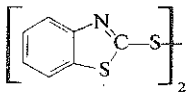
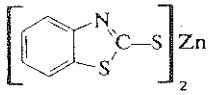
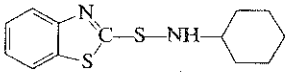
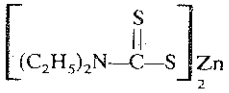
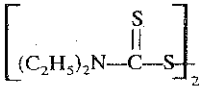
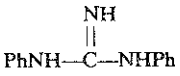
والآن تستعمل المسرعات غالباً في الفلكنة الكبريتية . فهي بالاضافة إلى قيامها بزيادة سرعة الفلكنة فهي تسمح بالتحكم بخواص نتاجة الفلكنة أكثر مما تسمح به الفلكنة غير المسرعة.وهناك في الاستعمال التجاري ما لا يقل عن 50 مسرعاً ، وأكثر هذه المسرعات أهمية تلك التي اشتقت من من البنزتيازول وتشكل ما يزيد عن 65 ٪ من الاستهلاك الكلي .

تتطلب معظم المسرعات مزجها بأكسيد الزنك لزيادة فعاليتها ، كما يضاف إليها عادة حمض دسم كحمض الشمع (الاستياريك) مثلاً . ويمكن أن تكون الجملة المفلكنة للمطاط الطبيعي المستعمل في تلبيس الإطارات مؤلفة على النحو التالي :

كبريت	2.5 جزء من مئة من المطاط
حمض شمع	3.0 جزء من مئة من المطاط
أكسيد زنك	5.0 جزء من مئة من المطاط
مسرع (مسرعات)	0.5 جزء من مئة من المطاط

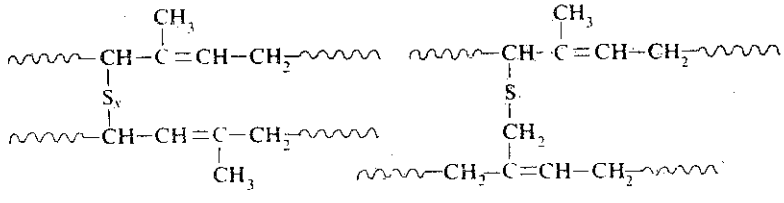
الجدول 12 – 6

بعض الأصناف الهامة لمسرعات الفلكنة

الصنف		الأمثلة
المسرعات البنزوتيازولية		2 – مركبتو البنزوتيازول (MBT)
		2′,2-ثنائي تيومثي البنزوتيازول (MBTS)
		بنزوتيازوليل مركبتيد الزنك (ZMBT)
		N – حلقي هكسيل بنزو تيازول –2– السلفناميد
ضروب ثنائي ثيوالكربامات		ثنائي تيوكربامات الزنك (ZDC)
ضروب التيورام		رباعي–إتيل ثيورام ثنائي السلفيد (TET)
ضروب ثنائي أريل الغوانيدين		ثنائي فنيل الغوانيدين (DPG)

وغالباً تستعمل مزائج من المسرعات للحصول على التأثيرات المرغوب فيها في الخصائص الاجرائية و / أو في خواص نتاجه الفلكنة . تنجز الفلكنة عادة في درجات حرارة تتراوح ما بين 100 و 160° م ، وذلك يتوقف على المطاط المستعمل ، وعلى نمط التطبيق .

إن كيمياء الفلكنة الكبريتية المسرعة وغير المسرعة معقدة وصعبة الدراسة ولا تزال غير مفهومة تماماً . وفيما يلي مثال على تكنولوجيا معروفة كادت أن تكتمل كلياً على أسس تجريبية [راجع ثبات متعدد (كلوريد الفينيل)]. يقوم تأثير الفلكنة الكبريتية على إدخال روابط متصالبة أحادية الكبريتيد أو متعدد الكبريتيد في المتماثر عند ذرات الكربون المجاورة للروابط المزدوجة كما في المثال التالي :



الفلكنة بعوامل أخرى VULCANISATION WITH OTHER AGENTS

على الرغم من أن الفلكنة الكبريتية هي أهم طريقة من طرائق الفلكنة ، فإن عدداً من الجمل المفلكنة الأخرى تستعمل في بعض التطبيقات الخاصة. وفيما يلي مناقشة موجزه لبعض الأمثلة على ذلك .

إن أكثر الجمل المفلكنة غير الكبريتية الشائعة الاستعمال هي الفلكنة بفوق الأكاسيد ونذكر على سبيل المثال فوق أكسيد ثنائي الكوميل ـ فوق الأكسيد العضوي الذي يضاف إلى المطاط . وعند درجة حرارة الفلكنة يتفكك فوق الأكسيد إلى جذور تجرد ذرات الهيدروجن من جزيئات

المتماثر . وهكذا تجري ثلكنة المطاط الطبيعي على النحو التالي :

$$ROOR \longrightarrow 2RO\cdot$$

$$RO + \sim\sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim\sim$$

$$\longrightarrow ROH + \sim\sim \overset{\cdot}{C}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim\sim$$

تعاني الجذور التماثرية المتكونة تفاعلات تزاوج معطية ارتباطات متصالبة كربون — كربون :

$$\sim\sim \dot{C}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim\sim \qquad \sim\sim CH-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim\sim$$

$$\longrightarrow$$

$$\sim\sim \dot{C}H-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2\sim\sim \qquad \sim\sim CH-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2\sim\sim$$

وهذه الطريقة أغلى ثمناً وأقل ملائمة من الثلكنة الكبريتية ، وهي غير شائعة كثيراً في ضروب المطاط غير المشبعة . ومع ذلك لا تتوقف على حضور عدم الاشباع في المتماثر ، وهي تقدم بذلك طريقة لثلكنة المتماثرات المشبعة مثل مطاط الإتيلن — البروبيلن .

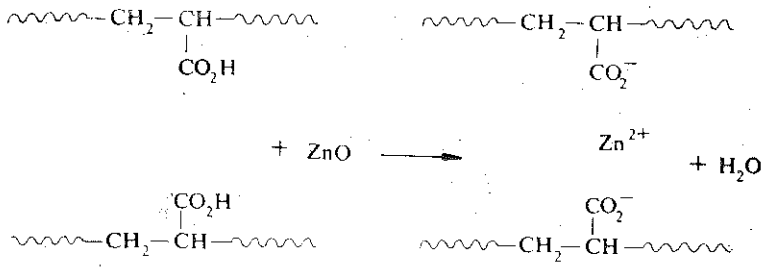
وهناك جمل ثلكنة غير كبريتية أخرى تستعمل مع متماثرات معينة . فمثلاً تشتمل ثلكنة متعدد الكلوروبرن على تفاعل ذرات الكلور الألليلية الموجودة بنسبة صغيرة في وحدات أحادي الحد — 2,1 في بنية المتماثر .

$$\sim\sim CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}\sim\sim$$
$$CH=CH_2$$

وحدة كلوروبرن — 2 , 1

إن عملاء الفلكنة المستعملة هي أكسيد الزنك وأكسيد المغنزيوم معاً بالاضافة إلى بعض المضافات العضوية . ولا تزال طبيعة التفاعلات التي تحدث غير واضحة تماماً .

لقد صنع عدد من ضروب المطاط الخاصة تحمل زمراً كربوكسيلية على السلسلة التماثرية ، وذلك بدمج أحادي حد تشاركي حمضي ، مثل حمض الأكريليك في المتماثر . ويمكن فلكنة هذه الضروب بمعالجتها بأكاسيد معدنية تقود إلى تكوين ارتباطات متصالبة ملحية معدنية :



ويمكن انجاز هذا النمط من الفلكنة في درجة الحرارة المحيطة ، علماً بأن ضروب المطاط هذه المسماة مطاط الكربوكسيلات مفيدة في مواد اللثي اللاصقة المفلكنة بالبارد كما في تعضيد السجاد مثلاً .

Further Reading and Sources of Information

GENERAL TEXTS

Chemicals from Petroleum, A.L. Waddams, 4th edn, John Murray, London, 1978.

(By far the best general discussion of the petrochemical industry available. Chemistry is discussed in purely descriptive terms with no reference to reaction mechanisms.)

Basic Organic Chemistry: Part 5—Industrial Products, J.M. Tedder, A. Nechvatal and A.H. Jubb, John Wiley and Sons, London, 1975.

(A wide-ranging book made up of material from 30 contributors.)

The Chemical Economy, B.G. Reuben and M.L. Burstall, Longman, London, 1973.

The Petrochemical Industry, A.V.G. Hahn, McGraw-Hill, New York, 1970.

REFERENCE SOURCES, AND TEXTS AND ARTICLES ON SPECIFIC TOPICS

Encyclopaedia of Chemical Technology, R.E. Kirk and D.F. Othmer, 2nd edn, Interscience, New York, Vol. 1 (1963) to Vol. 22 (1970). 3rd edn in preparation.

(An invaluable large and comprehensive work which provides a first port of call for information on any topic.)

Faith, Keyes, and Clark's Industrial Chemicals, F.A. Lowenheim and M.K. Moran, 4th edn, John Wiley and Sons, New York, 1975.

(This gives details of processes, applications and US manufacture of most of the major organic chemicals.)

Acetylene: Its Properties, Manufacture and Uses, S.A. Miller, Benn, London, 1965.

Ethylene and its Industrial Derivatives, S.A. Miller, Benn, London, 1969.

Propylene and its Industrial Derivatives, E.G. Hancock, Benn, London, 1973

Benzene and its Industrial Derivatives, E.G. Hancock, Benn, London, 1975.

Chemical Reaction Engineering, O. Levenspiel, 2nd edn, Wiley, New York, 1972.

Some Aspects of Technological Economics, D.F. Ball, Chemical Society, London, 1974. (Monographs for Teachers No. 25.)

Chemical Industry: Social and Economic Aspects, F.R. Bradbury and B.G. Dutton, Butterworths, London, 1972.

Research in the Chemical Industry, A. Baines, F.R. Bradbury, and C.W. Suckling, Elsevier, London, 1969.

Chemistry and Industry, D.G. Jones, Clarendon Press, Oxford, 1967.

An Introduction to Technological Economics, D. Davies and C. McCarthey, John Wiley and Sons, London, 1967.

Modern Petroleum Technology, G.D. Hobson and W. Pohl, 4th edn, Applied Science Publishers Ltd, London, 1973.

Our Industry Petroleum, 5th edn, British Petroleum Co Ltd, London, 1977.

Advances in Petroleum Chemistry and Refining, K.A. Kobe and J.J. McKetta, Jr., Interscience, New York. Vol. 1, 1958—Alkylation and Catalytic Reforming. Vol. 3, 1960—Isomerisation. Vol. 5, 1962—Catalytic Cracking. Vol. 6, 1962—Thermal Cracking. Vol. 8, 1964—Hydrocracking. Vol. 9, 1964—Thermal Cracking, Steam Reforming.

'A chemical view of refining', L.F. Hatch, *Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner*, **48**(2), 77 (1969).

Catalyst Handbook, Imperial Chemical Industries Ltd., Wolfe Scientific Books, London, 1970—Steam Reforming.

Atmospheric Oxidation and Antioxidants, G. Scott, Elsevier, Amsterdam, 1965.

Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons, N.M. Emanuel, E.T. Denisov, and Z.K. Maizus, Plenum Press, New York, 1967.

Homogeneous Catalysis, Advances in Chemistry Series No. 70, American Chemical Society, Washington, DC, 1968.

Oxidation of Organic Compounds, Vols. 1 and 2, Advances in Chemistry Series Nos. 75 and 76, American Chemical Society, Washington, DC, 1968.

'Make petrochemicals by liquid-phase oxidation', H.W. Prengle and N. Barona, *Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner*, **49**(3), 106 (1970).

Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins, L. Reich and S.S. Stivala, Dekker, New York, 1969.

'Catalysis and inhibition of oxidation processes', R.J. Sampson, *Chemistry and Industry*, (4), 147 (1975).

Chlorine—Its Manufacture, Properties and Uses, J.S. Sconse, Reinhold, New York, 1962.

The Manufacture and Uses of Fluorine and its Compounds, A.J. Rudge, Oxford University Press, London, 1962.

Bromine and its Compounds, Z.E. Jolles, Benn, London, 1966.

Friedel–Crafts and Related Reactions, G.A. Olah, Vol. 2, Interscience, New York, 1964.

Sulphonation and Related Reactions, E.E. Gilbert, Interscience, New York, 1965.

'Chemistry of aromatic nitrations' L.F. Albright, *Chemical Engineering*, **73**(8), 169 (1966).

'Processes for nitration of aromatic hydrocarbons', L.F. Albright, *Chemical Engineering*, **73**(9), 161 (1966).

Mechanistic Aspects of Aromatic Sulphonation and Desulphonation, H. Cerfontain, Interscience, New York, 1968.

Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Interscience, New York. Vol. 1 (1964) to Vol. 16 (1972).

Organic Polymer Chemistry, K.J. Saunders, Chapman and Hall, London, 1973.

Introduction to Polymer Chemistry, D. Margerison and G.C. East, Pergamon Press, Oxford, 1967.

Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, R.W. Lenz, Interscience, New York, 1967.

Organic Chemistry of Macromolecules, A. Ravve, Dekker, New York, 1967.

Plastics Materials, J.A. Brydson, 2nd edn, Iliffe, London, 1969.

Principles of Polymerisation, G. Odian, McGraw-Hill, New York, 1970.

Polyurethanes: Chemistry and Technology, J.H. Saunders and K.C. Frisch, Vols. 1 and 2, Interscience, New York, 1961.

Degradation and Stabilisation of Polymers, G. Geuskens, Applied Science, London, 1975.

The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances, L. Bateman, Elsevier, London, 1963.

Plasticisation and Plasticiser Properties, Advances in Chemistry Series No. 48, American Chemical Society, Washington, DC, 1968.

Chemical Reactions of Polymers, E.M. Fettes, Interscience, New York, 1964.

Polymers: Structure and Bulk Properties, P. Meares, Van Nostrand, London, 1965.

Synthetic Fibre-forming Polymers, I. Goodman, Royal Institute of Chemistry Lecture Series, No. 3, Royal Institute of Chemistry, London, 1967

Organic Polymers, T. Alfrey and E.F. Gurnee, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1967.

JOURNALS

Listed below are some of the journals which provide information on processes, products and general technological and economic developments in the chemical industry.

British Chemical Engineering
Chemical Age
Chemical Engineering
Chemical and Engineering News
Chemical Engineering Progress

Chemical and Process Engineering
Chemical Technology
Chemistry in Britain
Chemistry and Industry
Chemical Week
European Chemical News
Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner
Oil and Gas Journal

Of these journals, *European Chemical News* and *Chemical and Engineering News* are particularly recommended as regular reading for the student who wishes to remain abreast of current developments in the chemical industry.

دليل المصطلحات العلمية

أنكليزي - عربي

A

Acetal resins 10–24	الراتنجات الاسيتالية
Acetaldehyde	الأسيت ألدهيد (ألدهيد الخل)
by–product in Vinyl acetate manufacture 5–11	منتج ثانوي في صنع خلات الڤينيل
from acetylene 2–6 , 8–6	من الأستيلن
from ethanol	من الإتانول
from ethylene 2–14 , 5–11	من الإتيلن
from lower alkanes, by oxidation, 5–11	من الألكانات الدنيا بالأكسدة
oxidation 5–3	الأكسدة
Uses , 2–3 , 5–3 , 5–11 , 6–14	الاستخدامات (الاستعمالات)
Acetaldol	الأسيتا لدول
Acetate rayon 8–11	ريون الخلات (حرير الخلات الصنعي)
Acetic acid	حمض الخل
manufacture 2–3 , 2–6 , 2–14 , 5–3 , 5–5 ,	الصنع
production data 5–5	معطيات الإنتاج
uses 5–3 , 5–12 , 5–14 , 5–16 , 6–15 , 7–5 , 8–11, 11–3 , 11–6	الاستخدامات (الاستعمالات)
Acetic anhydride 5–3 , 8–11 , 10–24	بلا ماء حمض الخل
Acetone	الأسيتون
by fermentation 2–3	بالتخمر
co – product of acetic acid 5–5	المنتج المرافق لحمض الخل

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Y

Z

الفهرس

رقم الصفحة