الصناعات البتروكيمياوية

تحتل الصناعات البتروكيميائية في عالمنا اليوم مكانا مرموقا نظرا للاستخدامات المتعددة لها. حيث أصبحت توفر العديد من المنتجات الضرورية كبديل رخيص للعديد من المنتجات الطبيعية ممكنا ولكن بصعوبة مثل صناعة الألياف الصناعية والمطاط والأسمدة والأدوية، ب الإضافة إلى صناعة المنظفات والمبيدات الحشرية وغيرها. وهي جميعا بدورها تسهم بشكل واضح في رفاهية الإنسان.

ويمكن تعريف البتروكيميائيات بأنها المركبات الكيميائية التي يتم الحصول عليها من النفط أو الغاز الطبيعي أو مشتقاته من المواد الهيدروكربونية المؤلفة للنفط والغاز الطبيعي والتي تستخدم في الصناعات الكيميائية. ويكمن نجاح الصناعات البتروكيميائية في اعتمادها على وفرة الغاز الطبيعي والنفط - المادة الخام- بنقاوة عالية وأسعار منخفضة.

مصادر الصناعات البتروكيميائية

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

أولا: الغاز الطبيعي

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

ثانيا: النفط الخام

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

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

ثالثا: المنتجات النفطية المحولة

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

المنتجات البتروكيميائية

تنقسم المنتجات البتروكيميائية إلى مجموعتين رئيستين تبعا لطبيعة المادة الأولية الداخلة في عملية التصنيع:

١. **المنتجات العضوية**

وتتكون أساسا من عناصر أخري مثل الأكسجين ومن أمثلتها الإيثانول والأسيتون

٢. **المنتجات غير العضوية**

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

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

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

المركبات الأليفاتية الأساسية في الصناعات البتروكيميائية

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

البرافينات

تنقسم المركبات البرافينية إلى نوعين: **البرافينات الدنيا** وهي عبارة عن مركبات غازية - عند الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة- مثل الميثان و الإيثان و البر وبان و البيوتان أو سائلة ذات درجات غليان منخفضة مثل البنتان. والنوع الثاني هو **البرافينات العليا** وهي عبارة عن مزائج سائلة تحتوي على ٦ الى ١٨ ذرة كربون أو صلبة تحتوي على ١٩ الى ٤٠ ذرة كربون.

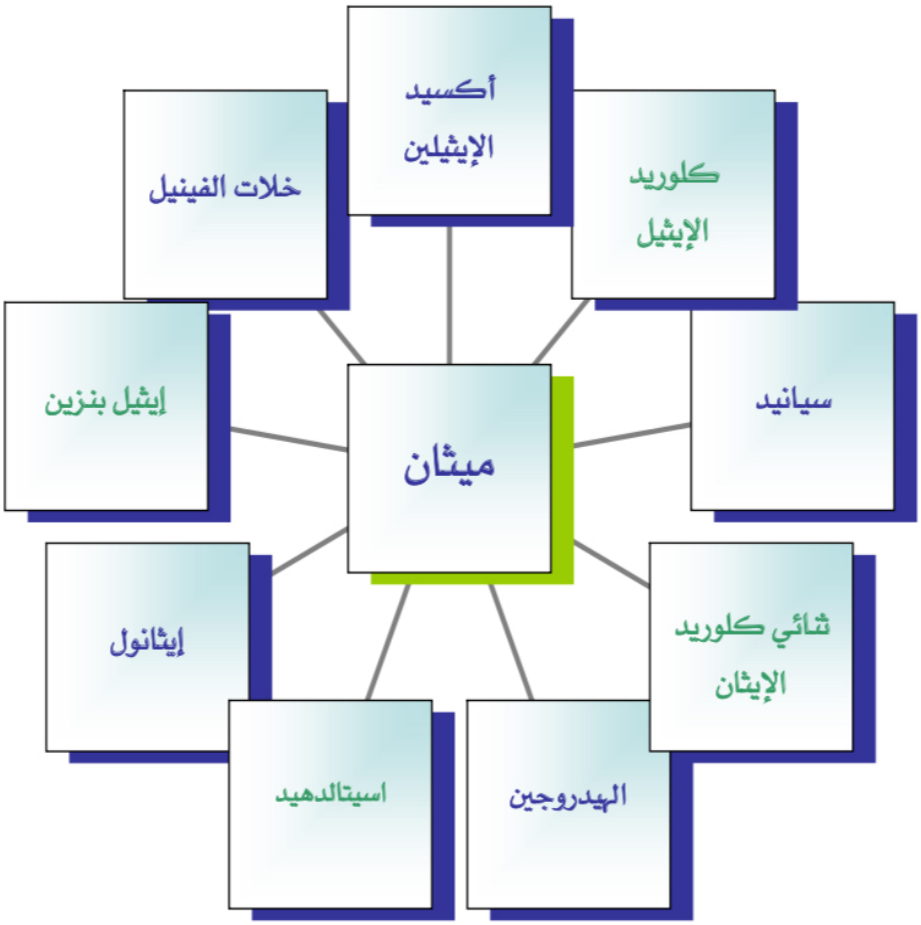
ومن خصائص البرافينات أنها لا تذوب في الماء ولكنها تذوب بصعوبة في السوائل القطبية كالإيثانول والأسيتون. وتزداد كثافتها ودرجات حرارة غليانها وانصهارها مع ازدياد عدد ذرات الكربون. وللمركبات البرافينية أنماطا مختلفة من التفاعلات الكيميائية مثل تفاعلات الاستبدال كالهلجنة (الفلورة ، الكلورة، البرومة ، اليوددة) والتي تتم بفعل الضوء أو الحرارة أو بوجود محفزات، أو تفاعلات النترجة والأكسدة ونزع الهدروجين وغيرها من التفاعلات الثانوية الأخرى.

وسنقوم بالتعرف على أهم البرافينات والتي تعد مواد أساسية في الصناعات البتروكيميائية على النحو التالي:

الميثان (CH_4)

الميثان (CH_4) مركب هيدروكربوني، برا فيني، مشبع، ثنائي العنصر، يحتوي على ذرة كربون واحدة ترتبط مع أربع ذرات هيدروجين برابطة أحادية بسيطة. ويمكن الحصول على الميثان من مصادر مختلفة من أهمها: الغاز الطبيعي بنوعيه: الحر والمصاحب، حيث تتراوح نسبة الميثان فيه من 50% إلى 90% ونواتج التقطير الإتلافي للمواد العضوية خاصة الفحم الحجري.

يستخدم الميثان في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية - الوسيطة والنهائية المستخدم في الصناعات البتروكيميائية وذلك عن طريق عدة تفاعلات منها الكلورة. ونزع الهيدروجين والمعالجة الحرارية (شكل ١)،



شكل ١: المركبات التي تنتج من الميثان

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

يتم فصل الميثان من الغاز الطبيعي بطريقة الامتصاص والتبريد إلى درجات حرارة منخفضة من $34^{o}C$ إلى $45^{o}C$ حيث يتم الامتصاص في مذيب يسمى (زيت الامتصاص) كالهكسان.

ويستخدم الميثان في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية –الوسيطة والنهائية- المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية مثل كلوريد الميثيل (CH_3Cl)، غاز الاصطناع (CO/H_2)، رباعي كلوريد الكربون (CCl_4)، والميثانول (CH_3OH)، والنشادر (NH_3).

الإيثان (C_2H_6)

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

البروبان (C_3H_8)

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

البيوتان (C_4H_{10})

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

النفثا وزيت الغاز

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

الميثانول (CH_3OH)

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

في عام ١٩١٣م توصلت شركة باسف (BASF) الألمانية إلى إنتاج الميثانول من أول أكسيد الكربون والهيدروجين لتبدأ مرحلة جديدة لإنتاجه بكميات كبيرة.

وفي بداية الستينات طورت شركة (ICI) الإنجليزية طريقة لصناعة الميثانول من تفاعل غاز الاصطناع الخالي من الكبريت والمحتوى على كمية كبيرة من أول أكسيد الكربون مع الهيدروجين في وجود "محفزات" من أكاسيد نحاس ذات انتقائية عالية.

إنتاج الميثانول

ينتج الميثانول في الوقت الحاضر على نطاق واسع من التحويل الوسيطي لغاز الاصطناع باستخدام مزائج غازات مضغوطة تتكون من الهيدروجين+ أول أكسيد الكربون + ثاني أكسيد الكربون بوجود محفزات معدنية غير متجانسة.

يتم تصنيف طرق إنتاج الميثانول صناعيا إلى:

١. طريقة الضغط المرتفع (الشكل١).
٢. طريقة الضغط المتوسط (الشكل٢).
٣. طريقة الضغط المنخفض (الشكل٣).

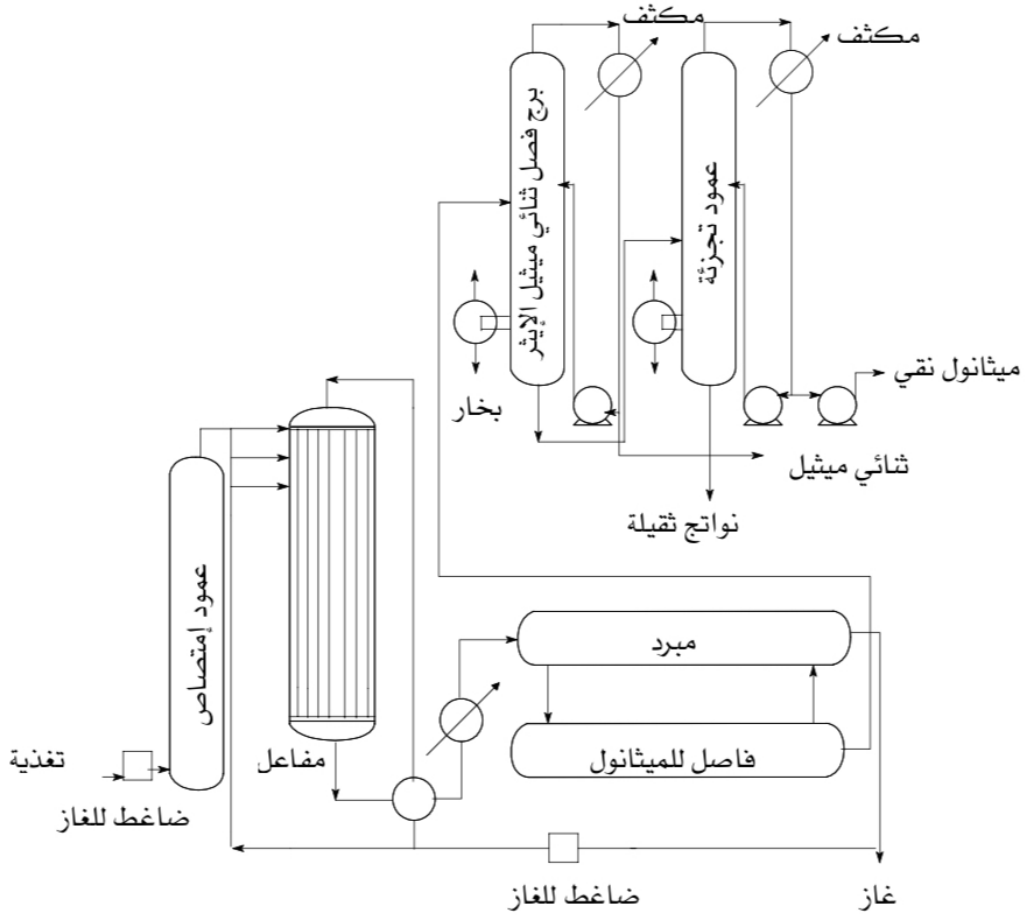
وتتضمن هذه الطرق الخطوات الأساسية التالية:

- إنتاج غاز الاصطناع بطريقة إعادة التشكيل البخاري للغاز الطبيعي مع إضافة ثاني أكسيد الكربون لموازنة الهيدروجين الفائض.
- ضغط الغازات.
- التصنيع في المفاعل الوسيطي.
- التنقية بالتقطير.

طريقة الضغط المرتفع

تعد هذه الطريقة أول طريقة صناعية تجارية لصناعة الميثانول من غاز الاصطناع. يبين شكل ١ الطريقة الصناعية لإنتاج الميثانول تحت ضغط عالي، حيث يتم إجراء التفاعل في الطور الغاز وعند درجة حرارة $320\text{-}380^oC$ وتحت ضغط يتراوح بين atm 250-350، وفي وجود عامل حفاز من اكسيد الزنك

وأكسيد الكروم ($ZnO-Cr_2O_3$) وزمن تلامس قصير جدا (١- ٢ ثانية) لمنع حدوث تفاعلات جانبية، ثم تبرد الغازات الناتجة عن التفاعل وتكثف لفصل الميثانول.



شكل ٢: إنتاج الميثانول بطريقة الضغط المرتفع

طريقة الضغط المتوسط

يبين شكل ٢ الطريقة الصناعية لإنتاج الميثانول تحت ضغط متوسط، حيث يتم إجراء التفاعل عند درجة حرارة 350^oC وتحت ضغط يتراوح بين 100-250 atm ، وفي وجد عامل حفاز من أكسيد الكروم وأكسيد الزنك. والميثانول المنتج بهذه الطريقة ذو نقاوة عالية.