الحل الحراري لتكوين الالكينات والالكاينات ومشتقاتها

تجري عمليات الحل الحراري للحصول على الاثيلين او البروبلين او البيوتينات او الاستلين . ان نواتج الحل الحراري تعتمد على الظروف المستخدمة في العملية وعلى المواد الاولية الداخلة في عمليات الحل الحراري وفي ضوء هذ الظروف يمكن تحديد نسب النواتج في المزيج الناتج بدرجة عالية .

١- الحل الحراري لتكوين الالكينات :-

يعتبر الايثان والبروبان والنفثا من المواد الاولية المستخدمة لصناعة الالكينات ، عند استخدام الايثان كمادة اولية يتكون معظم الناتج من الاثيلين والهيدروجين مع كمية قليلة من الميثان والهيدروكربونات الاعلى .اما عند استخدام البروبان والبيوتان كمادة اولية فالناتج يحوي نسبة اقل من الاثيلين ، اما عند استخدام النفثا كمادة اولية يتكون عندها الناتج من مزيج معقد من النواتج مثل البروبين والبيوتين والبيوتادايين والكازلين ذو العدد الاوكتاني المرتفع.

يعتبر الاثيلين من المشتقات البتروكيمياوية الوسطية والتي تعتبر من المواد اولية الاساسية للعديد من المشتقات البتروكيمياوية النهائية مثل :-

أ- صناعة البولي الاثيلين الذي يستهلك حوالي ٤٠% من الانتاج الكلي للاثيلين.

ب- صناعة الستايرين وكلوريد الفاينيل.

ت- صناعة الكحول الاثيلي وداي كلوريد الاثيلين .

اما اهم استخدامات البروبلين هي كالآتي:-

أ- يدخل في انتاج الكازولين بواسطة عمليات الالكة.

ب- يستخدم في انتاج البولي بروبلين.

ت- انتاج الاكريلونتريل .

ث- انتاج اوكسيد البروبلين.

ج- صناة الكحول الايزوبروبيلي.

ح- انتاج الكيومين.

الحل الحراري لتكوين الاستيلين:-

هنالك عد طرق لانتاج الاستيلين منها :-

❖ **كربيد الكالسيوم**:- يمكن انتاج الاستيلين من مركبات لاعضوية مثل كربيد الكالسيوم الذي يمكن الحصول عليه من حرق اوكسيد الكالسيوم مع فحم الكوك عند درجة حرارة 2000 درجة مئوية :

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

ومن ثم تفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء مكون الاستيلين :-

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

لوحظ ان هذه الطريقة لانتاج الاستيلين غير اقتصادية للاسباب الاتية :-

- تحتاج الى درجة حرارة عالية .
- المواد المتفاعلة عبارة عن مواد صلبة مما يجعل التعامل معها اكثر كلفة.
- تعدد مراحل التفاعل .
- فقدان ثلث كمية الكاربون المستخدم بهيئة اول اوكسيد الكاربون .

ولهذه الاسباب فقد حلت العمليات المعتمدة على النفط ومشتقاته كمادة اولية لانتاج الاستيلين محل طريقة كربيد الكالسيوم .

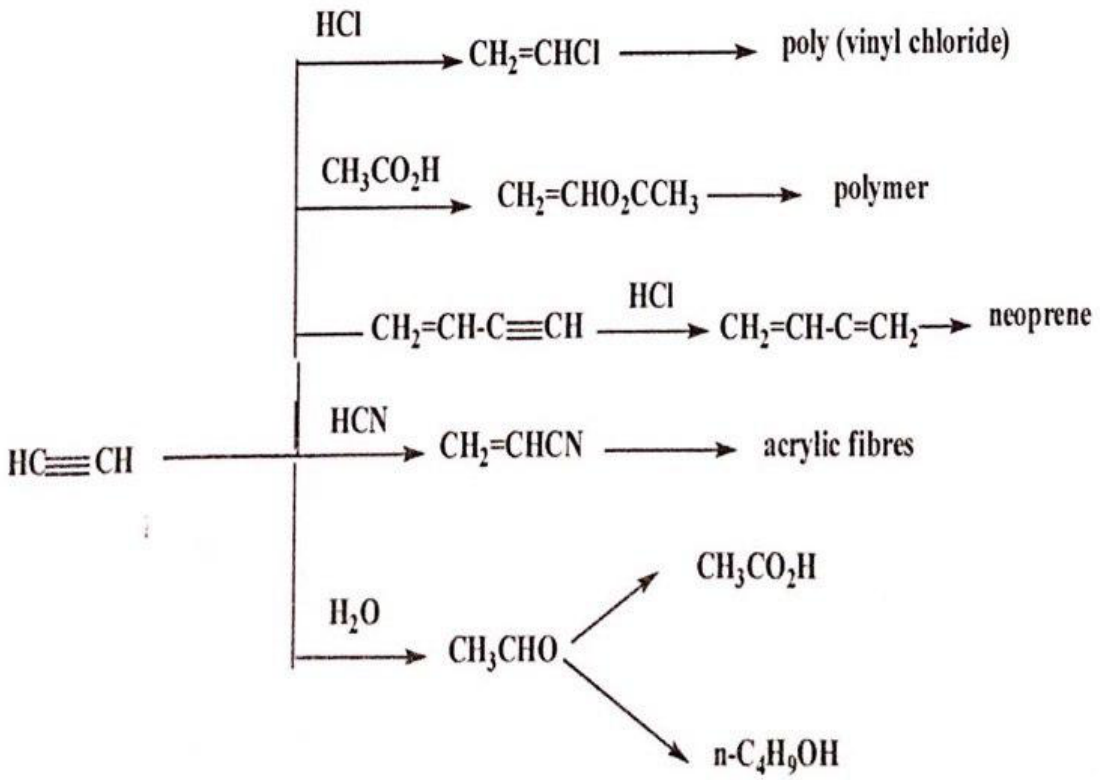
❖ **انتاج الاستيلين بواسطة عملية الحل الحراري للهيدروكربونات البارافينية :-**

تعتمد هذه العملية اساسا على تفاعلات الحراري التي تحدث مثلا للبيوتان كما في التفاعل الاتي :-

$$C_4H_{10} + H_2O \longrightarrow HC\equiv CH + C_2H_4 + CO + H_2$$

يرافق هذه العملية تكوين نواتج عرضية مثل الاثيلين واول اوكسيد الكاربون والهيدروجين وتعرف هذه العملية احيانا **بعملية الحل الحراري المتجددة .**

والمخطط الاتي يوضح اهم المنتجات البتروكيمياوية التي يمكن انتاجها من الاستيلين



- انتاج كلوريد الفاينيل.
- المستخدم في انتاج PVC.
- صناعة الاكريلات
- انتاج حامض الخليك.
- البيتانول .

الحل الحراري لتكوين البيوتاداايين :-

يتكون البيوتاداايين والبيوتينات كنواتج عرضية لعمليات الحل الحراري لتكوين الاثيلين والبروبيلين، وهناك عدة طرق لانتاج البيوتاداايين ، والذي يعتبر من المركبات شديدة الفعالية لاحتوائه على اصرتين مزدوجتين متبادلتين لذلك يستخدم بصورة واسعة في انتاج المطاط الصناعي (ستايرين-بيوتاداايين) وانواع اخرى من المطاط ، ومن اهم هذه الطرق هي:-

عملية الازالة الهيدروجينية تحت الظروف المؤكسدة :- يتم في هذه الطريقة انتاج البيوتاداايين من عملية ازالة الهيدروجين من البيوتان والبيوتين ، وتعتبر هذه الطريقة من العمليات المطورة ثنائية المرحلة : ففي المرحلة الاولى يتم انتاج البيوتين من البيوتان الاعتيادي ،اما المرحلة الثانية يتم بها تحويل البيوتين الى البيوتاداايين بواسطة عملية ازالة الهيدروجين التأكسدية :-

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_2{=}CH_2CH_2CH_3 \xrightleftharpoons{-H_2} CH_2{=}CH_2CH_2{=}CH_2$$

يستخدم العامل المساعد المتكون من مزيج من (اوكسيد البزموث واوكسيد الالمنيوم او مزيج من اوكسيد القصدير واوكسيد الانتيمون) وتحدث العملية في درجة حرارة بين ٤٥٠-٥٥٠ درجة مئوية وتبلغ الحصيلة الانتاجية لهذه العملية حوالي ٩٠%.

الطرق الصناعية لانتاج بعض مشتقات الالكينات والالكاينات:-

تعتبر الالكينات والالكاينات من المواد الاولية الاساسية لانتاج العديد من البتروكيمياويات ومنها:-

١- **صناعة الكحول الاثيلي :** ينتج الكحول الاثيلي بطريقتين

- **انتاج الكحول الاثيلي من استرة الاثيلين والتحلل المائي:-** تتلخص هذه الطريقة بامتصاص الاثيلين بواسطة حامض الكبريتيك لتكوين مزيج من كبريتات الاثيل الاحادية والثنائية والتي يتم تحليلها مائيا لتكوين الكحول الاثيلي وحامض الكبريتيك المخفف :

$$CH_2=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5OSO_2OH$$

$$2CH_2=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5OSO_2\,OC_2H_5$$

$$C_2H_5OSO_2OH + C_2H_5OSO_2\,OC_2H_5 + 3H_2O \longrightarrow 3C_2H_5OH + 2H_2SO_4$$

اما الكحول الاثيلي الخام فتتم معادلته بواسطة محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم ، وتبلغ الحصيلة الانتاجية لهذه العملية ٩٠-٨٦% ، ولكن لهذه الطريقة مساوئ منها :-

- ☒ تكون كميات كبيرة من حامض الكبريتيك حوالي ٥٠% والتي بدورها تحتاج الى عمليات تركيز مكلفة اقتصاديا لاعادة استخدامه مرة اخرى .
- ☒ وايضا لكون الحامض يمتلك الطبيعة الاكالة ، اي مسبب للتأكل والتي بدورها تزيد من تكالف العملية

- **الكحول الاثيلي من الاثيلين باضافة الماء بوجود عوامل مساعدة :** حيث يستخدم حامض الفوسفوريك كعمل مساعد ويجري التفاعل عند درجة حرارة 300 درجة منوية وضغط 70 جو وبوجود كميات كبيرة من الماء ، وحسب التفاعل الاتي :-

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} C_2H_5OH$$

٢- **البولي اثيلين :-** حيث يستخدم الجزء الاكبر من الاثيلين المنتج عالميا لتصنيع مادة البولي اثيلين بنوعيها الواطئ وعالي الكثافة عن طريق بلمرة الاثيلين .

$$nCH_2=CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

تعتمد نوعية البوليمر الناتج على ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة وكذلك العوامل المساعدة المستخدمة ، ويمكن المقارنة بين النوعين من خلال الجدول الاتي:-

ت	البولي اثيلين واطئ الكثافة	البولي اثيلين عالي الكثافة
١-	كثير التفرع وغير بلوري	بوليمر خطي وذوبلورية عالية
٢-	كثافة واطئة	كثافة عالية
٣-	يمتاز بالمرونة العالية وقابلية الشد العالية	يمتاز بالمرونة وقابلية الشد القليلة
٤-	يستخدم ضغط عالي وحرارة بين 150- 300 درجة منوية	يستخدم ضغط واطئ وحرارة بين 180 درجة منوية
٥-	تستخدم عوامل مساعدة مثل البيروكسيدات	تستخدم عوامل مساعدة مثل الكيلات وهاليدات معدنية
٦-	ينصهر عند درجة حرارة 93	ينصهر عند درجة حرارة 135
٧-	يستخدم في صناعة افلام البولي اثيلين الرقيقة	يستخدم في صناعة عبوات التعبئة المختلفة