ألمحاضرة 5 ألصف ألثالث (الكيمياء ألصناعية) ليوم ألخميس 2021/2/11

ألاوليفينات أو الالكينات

مقدمة

ألاوليفينات أو الالكينات عبارة عن هيدرو كاربونات غير مشبعة تحتوي في تركيبها على اصرة كاربون- كاربون المزدوجة (C=C) التي تعتبر المجموعة الفعالة للالكينات وعلى أساسها تعاني الاوليفينات مختلف ألتفاعلات العضوية، وتوجد الاوليفينات على نوعين :

- ألاوليفينات المستقيمة وصيغتها التركيبية العامة C_nH_{2n}

- ألاوليفينات الحلقية و صيغتها التركيبية العامة C_nH_{2n-2}

أن ابسط ألاوليفينات المحتوية على اصرة مزدوجة هو الاثيلين $CH_2=CH_2$.

والاولفينات مواد اساسية ذات اهمية بالغة في الصناعة يمكن تقسيمها الى ثلاثة مجاميع :

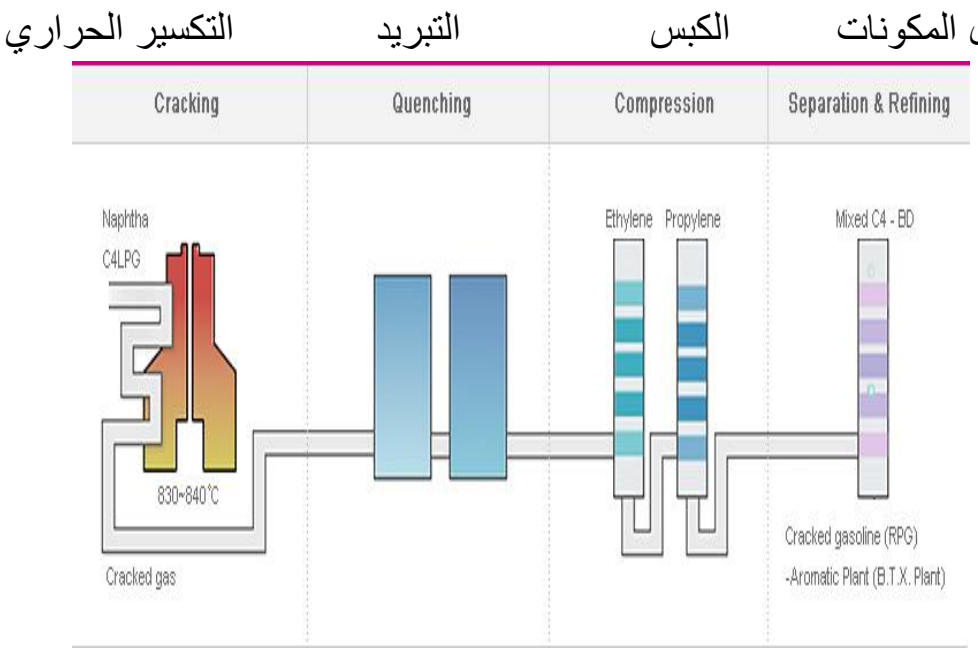
1-الاولفينات الواطئة ويمثل العدد الكاربوني فيها(2-4) ذرة كاربون.
2-الاولفينات المتوسطة ذات العدد الكاربوني (5-8)
3-الاولفينات الثقيلة يكون فيها العدد الكاربوني (9-18) ذرة كاربون.
تعتبر الاولفينات الواطئة والمتوسطة مواد أولية أساسية للصناعات البتروكيميائية, فتستخدم في انتاج الكحولات و صناعة الملدنات و انتاج المطاط الصناعي polyisopren وفي صناعة بعض انواع الراتنجات (risnes) كما يستخدم الهكسين ذو العدد الكاربوني 6 في ألبلمرة ألمشتركة copolymerization مع الاثيلين لانتاج البولي أثيلين polyethylene واطئ الكثافة الخطي .
اما الاولفينات العالية أو الثقيلة فتتمتع باهمية خاصة حيث تستخدم كمواد أولية أساسية في أنتاج الكليل بنزين المستخدم في صناعة المنظفات كما تستخدم في انتاج زيوت التزييت التخليقية synthetic lubricating oils و في الصناعة النسيجية و مواد التجميل .
ولكل من ألأولفينات المذكوره طريقة ومسلك للأنتاج مصدره الرئيسي الهيدروكاربونات و المشتقات النفطية ألتي سيتم التطرق اليها ضمن هذا الفصل.

الاوليفينات الواطئة

تمثل الاولفينات الواطئة المركبات الهيدروكاربونية ذات العدد الكاربوني (2-4) وتشمل الاثيلين و البروبلين والبيوتيلينات (الأيزوبيوتلين، 1-بيوتلين، 2-بيوتلين) بألأضافه الى البيوتادائين، وهي مواد ذات طبيعة غازية أستخداماتها الصناعية واسعه جدا.

تنتج الاولفينات الواطئة، بصورة عامة، من ألمشتقات ألنفطية ألخفيفة أو الغاز الطبيعي بعمليات تدعى الانحلال الحرارياً و التكسير الحراري pyrolysis، و يمكن أنتاجها بالتكسير الحراري المحفزأيضا (أي بوجود حفاز) catalytic cracking في مجمعات أنتاجيه تتكون من ثلاث وحدات رئيسية كما في الشكل (1-1):

- الانحلال الحراري الذي ينتج عنه غازات ألأنحلال الحراري.
- تبريد عالي و ضغط (كبس) غازات الانحلال الحراري.
- فصل مكونات النواتج بضمنها ألأثيلين.



شكل (1-1) مخطط يمثل مراحل ألأنتاج بألتكسير الحراري.

تجري عملية الانحلال الحراري pyrolysis في افران انبوبية تسخن تسخين عالي بمشاعل أرضية عمودية أو جانبية حيث تبدء عملية التكسير الحراري.
و لأهميتها ألأقتصادية الكبيرة في الصناعات البتروكيميائية، سنتناول بعض طرائق أنتاجها على المستوى الصناعي.

1-2-1أنتاج الأثيلين Ethylene Production

يدخل غاز ألأثيلين في ألعديد من ألصناعات ألبتروكيميائية مثل صناعة البولي أثيلين عالي الكثافه (HDPE) و واطئ الكثافة (LDPE) المستخدم في الزراعة المحمية، وصناعة كلوريد الفنيل الذي يصنع منه ال (PVC) و الأثيلين كلايكول و البولي ستايرين. و يبلغ مجمل ماينتج حاليا من غاز ألأثلين في العالم 156 مليون طن سنويا.

و ينتج ألأثيلين من عمليات ألأنحلال الحراري pyrolysis أوتسمى أيضا التكسير البخاري steam cracking أوبطريقة التكسير الحراري المحفز catalytic cracking (بوجود حفاز)، للغاز الطبيعي وبالتحديد من غازي الايثان أوالبروبان. وكذلك من ألنفثا الخفيفة الناتجة من عمليات تصفية ألنفط الخام وألمشتقات النفطية (الهيدروكاربونية) ألاخرى وفي كل الاحوال يعتمد ألانتاج على توفر تلك المواد وأسعارها.
وسنتناول في أدناه طرائق ألأنتاج من ألأيثان و النفثا الخفيفة:

1-2-1-أ أنتاج ألأثيلين من غاز ألأيثان

يعد غاز ألأيثان المادة ألأولية المثالية لأنتاج ألأثيلين بعملية التكسير الحراري pyrolysis وتتم هذه العملية في افران انبوبية ضمن ظروف تشغيلية محددة للوصول الى أعلى نسبة تحويل لأنتاج ألأثيلين وتقليل النواتج العرضية.

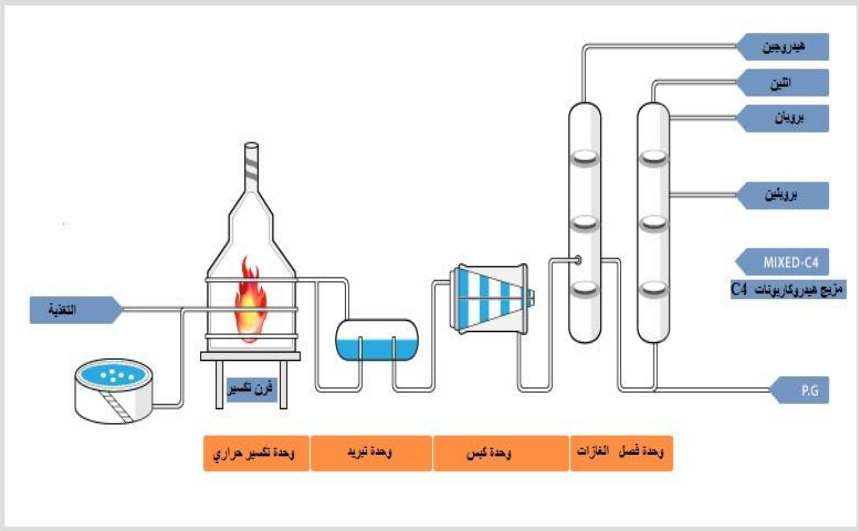
كيميائيا تتضمن عملية التكسير الحراري نزع الهيدروجين (dehydrogenation) من ألأيثان وتحويله الى أثيلين كما في المعادلة:

$$CH_3CH_3 + \text{حراره} \longrightarrow + H_2 + CH_2=CH_2$$

تبدء عملية ألأنتاج بتسخين أولي لغاز ألأيثان بواسطة المبادلات الحراريه، ليتم بعد ذلك أضافة بخار ماء لتخفيف غازألأيثان و ألسيطره على الضغط في ألأفران ألأنبوبية (المفاعلات)، و

تقليل تكون الكاربون بحيث تكون بنسبة ألأضافة 0.25 كغ بخار ماء/0.40كغ أيثان. يسخن خليط الغازات بعد ذلك بصوره مباشرة بواسطة المشاعل ألأرضية المسخنة للأفران الى درجات حرارة (800-870)ْ م، و زمن تلامس (0.2-0.3) ثانيه (زمن التلامس يعني زمن تعرض الخليط الى الحرارة أو التسخين).

تصل نسبة التحول خلال هذه العمليه الى 80% أثيلين أي أن أنتاج طن واحد من ألأثيلين يحتاج الى (1.24) طن من ألأيثان مع ظهور نواتج عرضية ليست بالمهمة عدى غاز الهيدروجين. الشكل (1-2) يمثل مخطط لأنتاج ألأثيلين.



شكل (1-2) مخطط أنتاج ألأثيلين من ألأيثان

1-2-1- ب أنتاج ألأثيلين من ألنفثا الخفيفة

تستخدم النفثا الخفيفة مادة أولية في صناعة ألأثيلين في عمليات الانحلال الحراري pyrolysis أو التكسير البخاري steam cracking، حيث تسخن النفثا تسخين أولي من خلال تبريد نواتج التكسير الحراري بواسطة المبادلات الحرارية، ثم تمزج مع بخار ماء وتسخن الى درجة الحراره (300)ْم في منطقة تيارات الحمل (الهواء الساخن الناتج من عادم تسخين الأفرن) و تدفع بضغط 5 بار الى الأفران الأنبوبية المصنوعه من سبائك خاصه و توجد على جدران او وسط هذه الأفران مشاعل حرارية للتسخين ورفع درجة حرارة مزيج النفثا و بخار الماء الى 800ْم في منطقة الاشعاع داخل الأفرن ويتم ألحفاظ على هذه ألحرارة من خلال مسيطرات أوتوماتيكية.

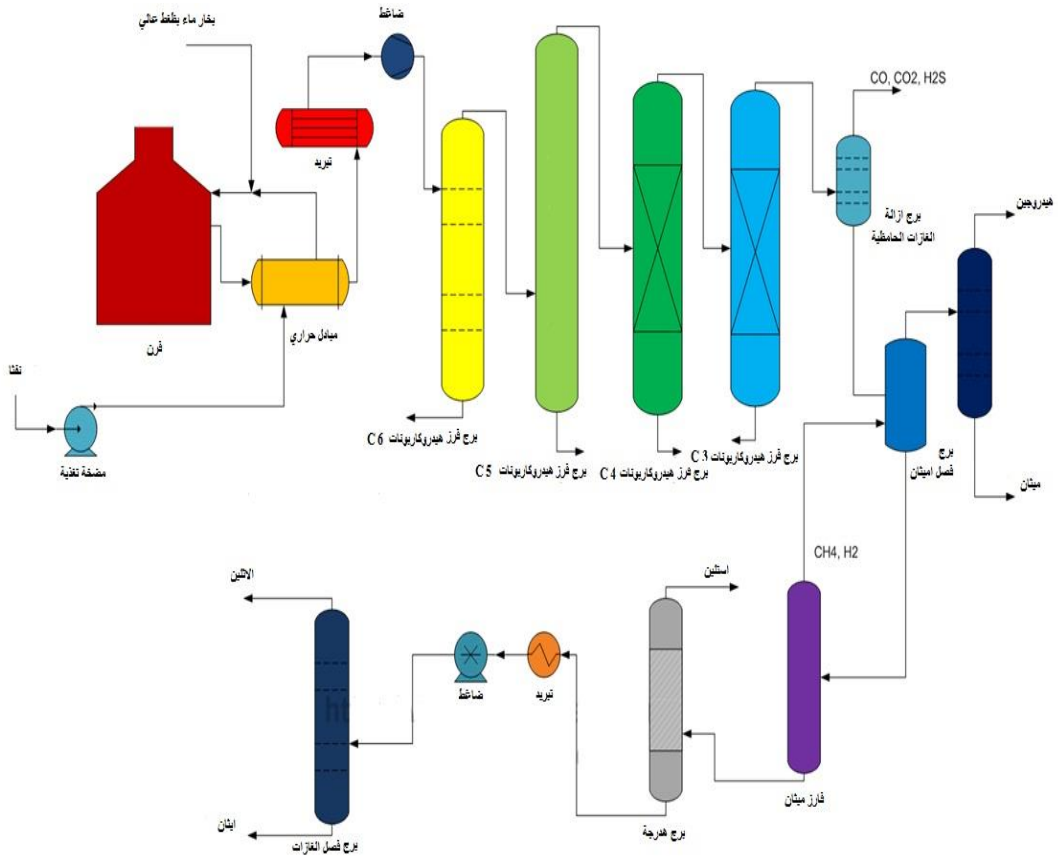
تتضمن ظروف التكسير الحراري للنفثا التسخين الى 800م واضافة بخار الماء، لتخفيف النفثا ومنع تكون الكاربون الذي يمكن ان ينتج من التكسيرالحراري، بنسبة(0.6كغ بخار ماء/كغ نفثا)و زمن تلامس (0.8-1.0) ثانيه.
يلي ذلك تبريد نواتج غازات ألأنحلال ألحراري من خلال المبادلات ألحراريه لانتاج بخار ماء ولأستفادة منه في العملية ألأنتاجية. تكون هذه الغازات حاوية على هيدروكاربونات ذات عدد كاربوني C_2 الى C_4، بألأضافة الى بعض المركبات العضوية الاخرى كنواتج عرضية مثل أثيل البنزين أوزيت الوقود و الهيدروجين. وتتأثر نسب و كميات النواتج العرضية بزمن التلامس ودرجة الحرارة والضغط وسعة جريان الغازات المتفاعلة.و يتطلب انتاج طن واحد من الاثيلين الى 3.5 طن من النفثا الخفيفه.ألشكل (1-3) يمثل مخطط لأنتاج ألأثيلين من النفثا.

1-2-1-ج مرحلة تنقية ألأثيلين و فصل النواتج

تجرى عملية تنقية ألأثيلين و فصل ألنواتج بنفس ألأسلوب بغض ألنظر عن مصدر ألأنتاج ألأيثان او ألنفثا الخفيفة. يتم في هذه المرحلة تبريد سريع او ما يسمى (oil quenching) (لمنع أو تقليل تكون ألنواتج العرضية) لنواتج غازات ألأنحلال الحراري الخارجة من الفرن بواسطة ألمبادلات الحرارية، وتكوين بخار ماء بضغط واطئ لأستعماله في الوحدات ألأنتاجية.

تحول غازات ألأنحلال الحراري الى سوائل بعملية الكبس تحت ضغط 30 جو تليها عملية فصل للمكونات الكاربونيه C_3, C_4, C_5, C_6 بعملية التقطير التجزيئي في عمود التنقية الاولي، حيث يتم الحصول على سوائل زيت الوقود و الكازولين. تفصل بقية المكونات المتطايرة من عمود التنقية الاولي وتبرد مع الضغط الى 5-6 ميكا باسكال.

يلي ذلك عمليات فصل غاز الهيدروجين و ألغازات الحامضية التي تكونت خلال عملية التكسير الحراري مثل CO_2, CO, H_2S, SO_2. أما بقية الهيدروكاربونات ذات العدد الكاربوني C_2, C_3 التي تشمل ألميثان و ألأيثان والبروبان و ألأثيلين و ألبروبلين تحول الى سوائل بالضغط و التبريد العالي ويفصل كل غاز على حده بنازع أو فارز separator ويكون غاز ألأثلين أكبر نسبة منها، يرسل بعدها الى الخزن بخزانات كروية. و الشكل (1-3) يمثل مخطط التكسير الحراري للنفثا الخفيفة.



شكل (3-1) مخطط صناعة ألأثيلين بعملية ألتكسير الحراري للنفثا.

وهناك طريقة حديثة لصناعة ألأثيلين في البرازيل تعتمد على الأيثانول الحيوي bioethanol المنتج من عمليات تخمير مخلفات قصب السكر حيث ينتج الأثيلين بعملية سحب الماء dehydration من بخار الايثانول بأستعمال حفاز أو عامل مساعد يحتوي على مزيج من أوكسيد المغنيسيوم والاولومينا و السليكا في درجة حرارة 330-470مْ.

$$C_2H_5OH(g) \text{ ---------- } C_2H_4(g) + H_2O(g)$$

ألموضوع ألتالي للأطلاع

2-2-1أنتاج ألبروبلين Propylene Prodution

تعتبرنواتج وحدات ألأنحلال الحراري (ألتكسير ألبخاري) بصورة عامة مصدر أساسي لأنتاج ألبروبلين، الأن الكميات المنتجة أصبحت غير كافية لتغطية الكميات المطلوبة عالميا (ألأنتاج العالمي من البروبلين 108 مليون طن عام 2011) و لذلك أتجهت ألأنظار لتطوير طرائق و مصادر أخرى نستعرض في أدناه أهمها:

1-ألتكسير المحفز (بوجود حافز).

أهتمت وحدات ألتكسير المحفز في أنتاج وقود المحركات الا أن زيادة الطلب على ألبروبلين عالميا أدى ألى تطوير تلك الوحدات بأستخدام حفازات أكثر كفائة و اضافة وحدات أضافية لفصل وتنقية ألبروبلين كمنتج بتروكيميائي.

أعتمدت عملية تطويرألتكسير المحفز على تحضير حفازات ذات أنتقائية عالية مكونة من مادة الزيولايت مضافا اليها مواد أخرى لزيادة كفائة عملها مع أختيار ظروف تشغيلية مناسبة من حرارة و زمن تلامس ونسبة بخار ماء عالية ومفاعل نوع الطبقة الثابته (fixed bed) و أصبحت هذه الظروف أفضل مما في الوحدات التقليدية. و قد قامت شركة (UOP) بتطوير طريقة ألتكسير المحفز المعمق تضمنت ازالة الهيدروجين من البرافينات و بألتحديد من البرافين المقابل ألبروبان، مما أدى الى زيادة كبيرة لأنتاج ألبروبلين.

تتم عملية ازالة أو نزع الهيدروجين من البروبان مباشرة بأستعمال حفاز ذو أنتقائية عالية وخفض نسبي لدرجات الحرارة و من أكثرالحفازات المستعملة البلاتين المعزز بالخارصين أو القصديرالمحمول على ألألومينا أوبأستخدام أكاسيد الكروم المحمولة على ألألومينا أيضا.

$$CH_3CH_2CH_3 \text{---------} CH_2=CHCH_3 + H_2$$

غاز بروبان غاز بروبلين

ولكون التفاعل أعلاه يحتاج الى حرارة، تستخدم طريقة ثانية تدعى نزع الهيدروجين المؤكسد يستهلك فيها جزء من البروبان لغرض التسخين و تزويد التفاعل بالحرارة الا أن هذه الطريقة

تصاحبها مشاكل تؤدي الى تفاعلات أكسدة جانبية وتكوين مركبات عرضيه. وحصيلة هذه الطريقة من ألبروبلين تصل الى 25%و هنالك مصنع في المملكة العربية السعودية لأنتاج ألبروبلين من البروبان.

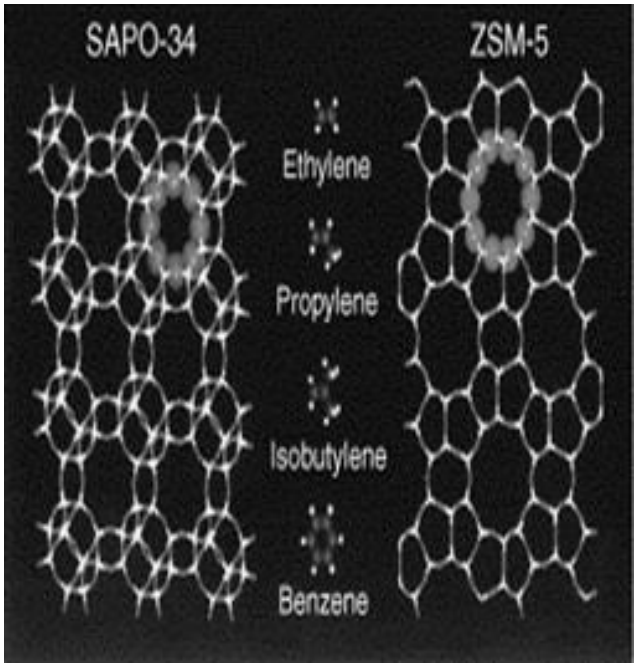
2-أنتاج ألبروبلين من الميثانول.

تعتبر هذه الطريقة من الطرائق الحديثة لأنتاج ألبروبلين وتتلخص بتفاعل الميثانول بوجود حفاز الزيولايت ليتحول أولا الى ثنائي مثيل ايثر CH_3OCH_3 مع أستمرار التفاعل وتكوين الاوليفينات ومنتجات عرضية أخرى.

$$2CH_3OH \text{ ---------- } CH_3OCH_3 + H_2O$$

لهذه الطريقة مسلكان يعتمد كل منهما على نوع الحفاز المستخدم والشركة المنتجة.

يسخدم نوعان من حفاز الزيولايت، أحدهما ذي أقطار مسامات صغيرة ضمن حدود 3.8) A) يعرف بالاسم التجاري (SAPO-34) و الثاني ذي أقطار متوسطة يعرف (ZSM-5) كما في الشكل (1-4).



شكل (1-4) يمثل التركيب المسامي لنوعين من حفاز ألزيولايت(ZSM-5) و(SAPO-34).

تعتمد شركة لورجي (Lurgi) مسلك أستخدام الحفاز (ZSM-5) ومفاعل الطبقة الثابته في وحدات أنتاج مؤلفة من ثلاث مفاعلات، حيث يضخ الميثانول الى المفاعل الاولي لأنتاج المثيل ايثر و الماء، ثم بعد ذلك ينساب الخليط المتكون من الميثانول الايثر و الماء، بعد دفع بخار ماء اليه، الى المفاعلات الثلاثة على التوالي لضمان نسبة تحول عالية اكثر من 99% ويعد البروبلين الناتج الرئيسي فيها. تبرد النواتج ويعزل الماء ويفصل البروبلين بنقاوة تصل الى 95%. تعمل هذه الطريقة في ضغط (1.3-1.6) بار وبنسبة بخار ماء (1-0.5)كغم لكل كغم ميثانول و درجة حرارة(400-450)مْ. حصيلة هذا المسلك من البروبلين71%.