البتروكيماويات والصناعات البتروكيماوية
Petrochemicals
&
Petrochemical Industries

إعداد

د. محمد النويهي أ.د. سالم الذياب

قسم الكيمياء – كلية العلوم - جامعة الملك سعود

المرجع

كتاب الصناعات البترولية والبتروكيماوية
للدكتور سالم بن سليم الذياب

محتوى مقرر 342 كيم

الجزء الاول

البتروكيماويات و الصناعات البتروكيماوية

❖ مقدمة
- مكونات النفط
- تنقية المنتجات البترولية
- الكيماويات البترولية و البتروكيماويات
- مراحل إنتاج البتروكيماويات

❖ البتروكيماويات
- البتروكيماويات من الميثان
- البتروكيماويات من الإيثان
  - البتروكيماويات من الايثلين
- البتروكيماويات من مقطرات البترول الأخرى
  - البتروكيماويات من البروبلين
  - البتروكيماويات من البوتان
  - البتروكيماويات من النافثا [البتروكيماويات من (البنزين – التولون - الزايلين)]

PETROLEUM

What is petroleum?

- Petroleum is a compound of two Latin words: petra (rock) + oleum (oil).
- Petroleum also is called *crude oil*, *crude*, *black gold*.
- Bitumen (tar) is a solid or semisolid form of petroleum.
- Biocrude comes from plants or municipal wastes.
- There are hundreds of different crude oils with a wide range of physical and chemical properties; *properties vary with location, depth, and age of the oil field*.

3

PETROLEUM

OPEC, Embargos, and Conservation:

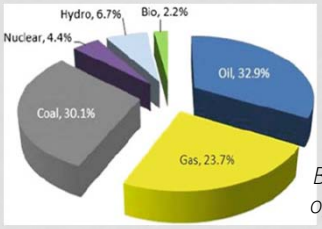
- The Organization of Oil Exporting Countries (OPEC) was founded by five countries *Iran*, *Iraq*, *Kuwait*, *Saudi Arabia and Venezuela* in 1960.
- OPEC now includes 13 members: *Algeria*, *Angola*, *Ecuador*, *Indonesia*, *Iran*, *Iraq*, *Kuwait*, *Libya*, *Nigeria*, *Qatar*, *Saudi Arabia*, *the United Arab Emirates*, and *Venezuela*.
- The organization-especially Saudi Arabia, which is the richest in reserves-strives to stabilize oil prices by acting as a "swing" producer, raising production when prices are high and cutting production when prices are low.

4

PETROLEUM

Economics:

- Petroleum is an important source of energy.



BP statistical Review of world energy 2015

- Petroleum is a raw material from which we produce *lubricants*, *petrochemicals*, *construction materials*, and *thousands of consumer products*.
- Large-scale petroleum production began in the late 1850s, and by 1970, oil had overtaken coal as the world's leading source of energy.

5

PETROLEUM

- Petroleum refineries provide precursors for petrochemicals,

Table 2 Major petrochemicals and uses

Petrochemicals	Used to make . . .
Alcohols	
Methanol	MTBE, acetic acid, formaldehyde . . .
Acetic acid	Vinyl acetate ⇒ plastics, latex paints. Cellulose acetate . . .
Cellulose acetate	Yarns, sheet plastic, films, lacquers
Formaldehyde	Resins, butanediol, inks, nylon
Ethyl alcohol	Gasoline, solvents, personal care products, ethyl chloride, ethyl acetate . . .
Ethyl acetate	Solvent (e.g., nail polish remover)
Isopropyl alcohol	Solvents, personal care products
Higher alcohols	Solvents, plasticizers, detergents
Aromatics	
Benzene	Styrene, cumene, cyclohexane, maleic anhydride . . .
Toluene	Polyurethane, gasoline
Xylenes	Polyester fibers, resins, plasticizers, gasoline
Aromatics derivatives	
Cyclohexane	Nylon precursors
Cumene and phenol	Phenolic resins, epoxy, and polycarbonate resins

6

PETROLEUM

Table 2 Major petrochemicals and uses

Petrochemicals	Used to make . . .
Olefins	
Ethylene	Polyethylene, ethylene dichloride, ethylene oxide
Ethylene dichloride	Polyvinyl chloride (PVC) ⇒ plastics
Ethylene oxide	Polystyrene, ethylene glycol . . .
Ethylene glycol	Antifreeze, polyethylene terephthalate (PET) ⇒ plastic bottles
Propylene	Polypropylene, propylene oxide ⇒ propylene glycol . . .
Propylene glycol	Antifreeze, polyesters, pharmaceuticals, hand sanitizers
Butenes	Maleic anhydride . . .
Butadiene	Complex polymers, including synthetic rubbers
Alpha olefins	Polymers, surfactants, synthetic lube oil and additives, fatty acids
Other	
Acrylonitrile, acrylic acid	Polymers, including transparent polymers (Plexiglass, Lucite)
Aldehydes and ketones	Acetic acid, acetone, other solvents
Ethylbenzene and styrene	Polystyrene
Isobutane	Methylmethacrylate resins
Maleic anhydride	Polyesters, resins, plasticizers, dicarboxylic acids, nylon precursors

7

PETROLEUM

Appearance:

- Some crude oil is as clear as vegetable oil and other crudes are green, brown, or black.
- Some flow like water, while others don't flow at all unless they are heated.
- Bitumen and tar are black and gooey.

Chemical Composition:

- Petroleum is not a single substance.
- Petroleum is a complex mixture of countless organic molecules derived from ancient microorganisms.
- Most of the molecules are hydrocarbons.
- Some contain *sulfur*, *nitrogen*, *oxygen*, or *trace elements*.
- Raw crude oil contains inorganic matter, such as *water*, *salt*, *inorganic sulfur*, and *dirt*.

8

PETROLEUM

Molecular Composition:

- Saturated hydrocarbons can be acyclic paraffins (alkanes) or cyclic paraffins (naphthenes).
- Olefins are very rare in natural petroleum.

  They are mainly products from thermal cracking in refineries.
- Hydrocarbon Ring Compounds (Naphthenes and Aromatics).
- Heteroatom compounds contain sulfur, nitrogen, oxygen, and trace elements
  - Sulfur is found primarily as H_2S, mercaptans, sulfides, disulfides, thiophenes, benzothiophenes, and polybenzothiophenes.
  - Nitrogen is present primarily pyrroles, pyridines, quinolines, indoles, and carbazoles.
    - ✓ Amides and oxazoles contain both nitrogen and oxygen.
    - ✓ Amines are not found in raw crudes.
  - Oxygen compounds include naphthenic acids, carboxylic acids, phenols, cresols, and furans.

9

PETROLEUM

Light Crude oil

- It has low density and flows freely at RT.
- It has low viscosity, low specific gravity and high API gravity due to the presence of a high proportion of light hydrocarbon fractions.
- It generally has a low wax content as well.
- It receives a higher price than heavy crude oil on commodity markets because it produces a *higher percentage of gasoline and diesel fuel* when converted into products by an oil refinery.

Heavy crude oil or extra heavy crude oil

- It is any type of crude oil which does not flow easily.
- Its density or specific gravity is higher than that of light crude oil.
- It has more negative impact on the environment than its light counterpart since its refinement requires the use of more advanced techniques an the use of contaminants.

10

PETROLEUM

Petroleum Refining Processes

Crude Oil Preprocessing

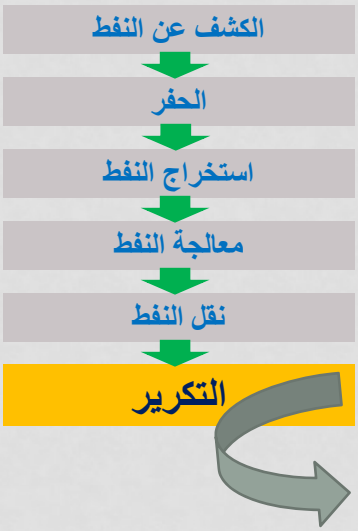
- Crude oil comes from the ground mixed with a variety of substances: gases, water, salt, and dirt.
- These must be removed before the crude can be transported effectively and refined without undue fouling and corrosion.
  - In refineries, crude desalting units provide subsequent cleanup (*treated with hot water*).

    Salts can deactivate catalysts and induce corrosion in major equipment.
  - Generally, the crude oil floats on the water.
  - The water is withdrawn from the bottom and is disposed at the well site.
  - Gases are withdrawn from the top and piped to a natural-gas processing plant or reinjected into the reservoir to maintain well pressure.
  - Crude oil is pumped either to a refinery through a pipeline or to storage to await transportation by other methods.

11

الانشطة المتعلقة بالصناعة البترولية

تعتمد الصناعات البترولية على عدد كبير من الأنشطة التي تتطلب أجهزة متخصصة وعمالة مدربة. وتشمل تلك الأنشطة العمليات التالية:



وأهم ما يميز هذه الصناعة هي الصناعة القائمة على تكرير النفط للحصول على المنتجات البترولية

المنتجات البترولية

تكرير النفط هو العمليات الضرورية التي يمكن بها معالجة الزيت الخام، واستخلاص المركبات العديدة المرغوب فيها منه، وتحويلها إلى منتجات صالحة للاستهلاك، إذ ليس من الممكن استعمال زيت البترول الخام بالصورة التي يوجد بها باطن الأرض. والمقصود بالتكرير تكسير الزيت الخام إلى مكوناته وجزيئاته الأصلية وإعادة ترتيبها لتكون مجموعات تختلف عن الموجودة في الزيت الخام، أي تصنيعها إلى منتجات نهائية صالحة للاستخدام.

تشمل:

- **الغازات** (الميثان والايثان والبوبان والبوتان)
- **مقطرات خفيفه** (ايثر بترولي وجازولين ونافثا)
- **مقطرات متوسطة** (كيروسين والديزل)
- **مقطرات ثقيلة** (زيوت التزييت والتشحيم والشموع والاسفلت)

مكونات النفـط
-
الكيماويات البترولية
-
البتروكيماويات

مكونات النفط

نوع المنتج		عدد ذرات الكربون	درجه مئوية	الاستخدامات
غازات طبيعية	- ميثان، ايثان - بروبان، بوتان	2-1 4-3	-162 ، -89 -42، 0	وقود وصناعه بتروكيماويه
مقطرات خفيفة	- ايثر بترولي - الجازولين - نافثا (البجروين)	6-5 10-5 12-6	60-35 175-35 200-65	مذيبات ومنظفات وقود السيارات مذيب ووقود محركات وصناعات بتروكيماويه
مقطرات متوسطة	- كيروسين (بارافين) - زيت الغاز أو (الزيت الخفيف) أو (وقود الديزل)	18-10 25-12	325-150 360-210	وقود المحركات النفاثة ومكائن الحراثة ووقود للمنازل وقود لمحركات (الديزل) وأغراض التدفئة المنزلية
مقطرات ثقيلة (زيت الوقود) (المازوت)	- زيوت تزييت - شموع - قار او زفت (بتومين أو اسفلت)	50-23 40-20 أكثر من	700-370 560-350 أعلي من 700	زيوت معدنيه ثقيلة ووقود للسفن وزيوت تزييت وتشحيم شمع برافين وفازلين أسفلت الطرق والمواد العازلة للمياه

النافثا

هي احد منتجات تكرير النفط الرئيسيه فتقطر عند درجه حرارة تتراوح مابين 65 الى 200°م وتتكون جزيئاتها من عدد من ذرات الكربون تتراوح ما بين 6 الى 12 ذرة كربون ويمكن تقسيم النافثا الى نوعين هما :

أ) النافثا الخفيفة:

تسود في هذا النوع **الهيدروكربونات ذات السلاسل المفتوحه وتستخدم لانتاج الاوليفينات وانتاج الجازولين.**

وتنتج باستخدام طريقه التكسير البخاري خاصه في البلدان التي تفتقر الى انتاج الاولوفينات من الغاز الطبيعي.

ب) النافثا الثقيله:

وهذه تسود فيها **الهيدروكربونات الحلقيه وتستخدم في انتاج المركبات الاروماتيه.**

و تنتج بعمليات تسمى "تهذيب النافثا" باستخدام مواد محفزه مثل / البلاتين بحيث تتحول مركبات الكربون الهيدروجينيه الخطيه والحلقيه على حد سوا الى مركبات اروماتيه مثل البنزين والتولوين والبارازايلين والميتازايلين والاورثوزايلين.

الغاز الطبيعي

هو أحد مصادر الطاقة البديلة عن النفط من المحروقات عالية الكفاءة قليلة الكلفة قليلة الانبعاثات الملوثة للبيئة.

الغاز الطبيعي مورد طاقة أوليّة مهمة للصناعة الكيماوية.

يتكون الغاز الطبيعي من العوالق ، وهي كائنات مجهرية تتضمن الطحالب والكائنات الأولية التي ماتت وتراكمت في طبقات المحيطات والأرض، وانضغطت البقايا تحت طبقات رسوبية. وعبر آلاف السنين قام الضغط والحرارة الناتجان عن الطبقات الرسوبية بتحويل هذه المواد العضوية إلى غاز طبيعي

الميثان – المُكون الرئيسى للغاز الطبيعى.

NATURAL GAS

- Natural gas is a naturally occurring mixture of simple hydrocarbons and nonhydrocarbons that exists as a gas at ordinary pressures and temperatures.
- Natural gas consists principally of methane (CH_4) and ethane (C_2H_6), with fractional amounts of propane (C_3H_8), butane (C_4H_{10}), and other hydrocarbons, pentane (C_5H_{12}) and heavier.
- Natural gas containing the first two of these compounds, hydrogen sulfide and carbon dioxide, is termed "sour" and the contaminants are referred to as "acid" gases.
- Natural gas that contains low enough concentrations of the acid gases to meet sales specifications is termed "sweet."
- Natural gas that contains only traces of other compounds is dry gas.
- If natural gas contains significant amounts of ethane, propane, butanes, and higher hydrocarbons, it is called wet gas.

17

تنقية القطفات البترولية بالهدرجة

- يستخدم الهيدروجين H_2 لتنقية القطفات البترولية كا النافثا من المركبات الكبريتية أو النيتروجينية أو الاوكسيجينية بتحويلها الى :- كبريتيد الهيدروجين أو أمونيا أو ماء على التوالي كما تتحول المركبات الأليفاتية غير المشبعة الى برافينات.
- تتم العملية تحت ضغط جوي عال وعند درجة حرارة 250-400 درجة مئوية بإستخدام عامل مساعد مثل اكاسيد الكوبالت والمولبيدنيوم المحمولة على اكسيد الالومنيوم

الصناعات البتروكيماوية

هي العمليات التي يتم من خلالها تحويل مكونات النفط أو الغاز الطبيعي أو مشتقاتهما (كمواد خام) لعدد كبير من المواد الكيميائية العضوية وغير العضوية والتي تسمى بالبتروكيماويات أو المنتجات البتروكيماويه.

البتروكيماويات

هى المواد الكيميائية (أوالكيماويات) التي يتم إنتاجها من مكونات النفط والغاز الطبيعي , وعددها محدود وتسمى البتروكيماويات الاساسية وتعتبر القاعدة الاساسية للصناعات البتروكيماوية الأخرى (الوسطية والنهائية) وتنتمي أساساً إلى ثلاث مجموعات هي :

1) الاولوفينات (التي تضم الإيثلين والبروبلين وغيرها)
2) المركبات الاروماتية (التي تضم البنزين والتولوين و الزايلين)
3) المركبات الأوكسجينية (كالميثانول و الإيثانول)

مراحل إنتاج البتروكيماويات

يمر تصنيع البتروكيماويات بعدة مراحل

- مرحلة البتروكيماويات الأساسية

تحويل المواد الخام (ميثان – إيثان – بروبان – البوتان - النافثا) إلى بتروكيماويات أساسية (الميثانول – النشادر – الايثيلين – البروبلين – البوتاداايين – البنزين – الزايلين)

- مرحلة البتروكيماويات الوسطية

تمثل حلقة الوصل بين البتروكيماويات الأساسية و معظم البتروكيماويات النهائية مثل (فورمالدهيد – ميلامين - أكسيد الإيثيلين – اثيلين جليكول - ايثانول – أحادي كلوريد الفاينيل - حمض ترفثاليك ....

- مرحلة البتروكيماويات النهائية

مثل بوليمرات (اللدائن – والالياف الصناعية – والمطاط) – الميلامين فورم الدهيد ....

و تمثل البتروكيماويات الاساسية والبتروكيماويات الوسطية والنهائية المواد الخام الأساسية للصناعات التحويلية (الاستهلاكية)

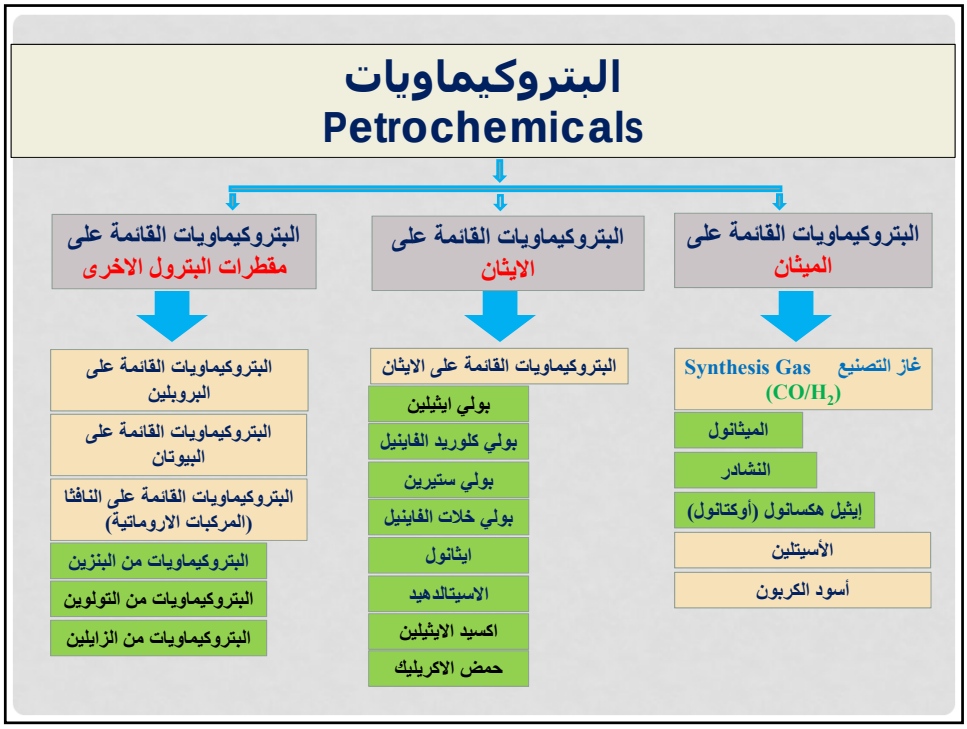
الصناعات التحويلية
Down Stream Industries

الصناعات التحويلية - Down Stream Industries

هي العمليات الصناعية التى تستخدم البتروكيماويات ومشتقاتها لانتاج منتجات استهلاكية ومن تلك الصناعات – صناعة { الغزل و النسيج - الدهانات - المواد اللاصقة – الأصباغ (الملونات) - أغشية التناضح العكسى (تحلية المياه)- المنظفات الصناعية}

وانتاج **الملابس - أدوات الطبخ - مواد التنظيف وغيرها** , علاوة على ذلك تشكل منتجات الشركات البتروكيماوية أساساً لصناعة أجزاء كثيرة من **الحاسبات الآلية ومختلف الأجهزة الإلكترونية**، كما تسهم **الأسمدة** في زيادة إنتاج المحاصيل الغذائية في مختلف أرجاء العالم. وتدخل كذلك في صناعة **قطع غيار السيارات - أنابيب المياه - المعدات الطبية - المركبات الفضائية - الثلاجات والغسالات** , كما تستخدم في **مشاريع البناء** حول العالم وتساعد في تشغيل السيارات ومكيفات الهواء وغير ذلك من المجالات ما يجعلها أساسية للحياة اليومية .

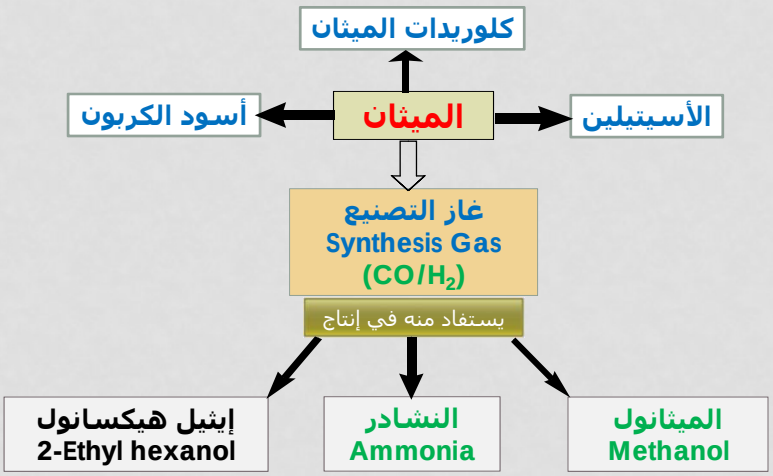
البتروكيماويات
Petrochemicals


البتروكيماويات
Petrochemicals
البتروكيماويات القائمة على الميثان
البتروكيماويات القائمة على الايثان
البتروكيماويات القائمة على مقطرات البترول الاخرى
غاز التصنيع Synthesis Gas (CO/H_2)
الميثانول
النشادر
إيثيل هكسانول (أوكتانول)
الأسيتلين
أسود الكربون
البتروكيماويات القائمة على الايثان
بولي ايثيلين
بولي كلوريد الفاينيل
بولي ستيرين
بولي خلات الفاينيل
ايثانول
الاسيتالدهيد
اكسيد الايثيلين
حمض الاكريليك
البتروكيماويات القائمة على البروبلين
البتروكيماويات القائمة على البيوتان
البتروكيماويات القائمة على النافثا (المركبات الاروماتية)
البتروكيماويات من البنزين
البتروكيماويات من التولوين
البتروكيماويات من الزايلين

البتروكيماويات من الميثان
Petrochemicals from Methane

Petrochemicals from Methane البتروكيماويات من الميثان

- الميثان هو أصغر الجزيئات العضوية CH_4
- الميثان يتوفر بكثرة في الغاز الطبيعي إذ يمثل حوالي 90% .



Synthesis Gas (CO/H_2) غاز التصنيع

البتروكيماويات من الميثان

ينتج غاز التصنيع بشكل رئيسي من الميثان بالطرق الآتية:

1) طريقة الإصلاح البخاري Steam Reforming

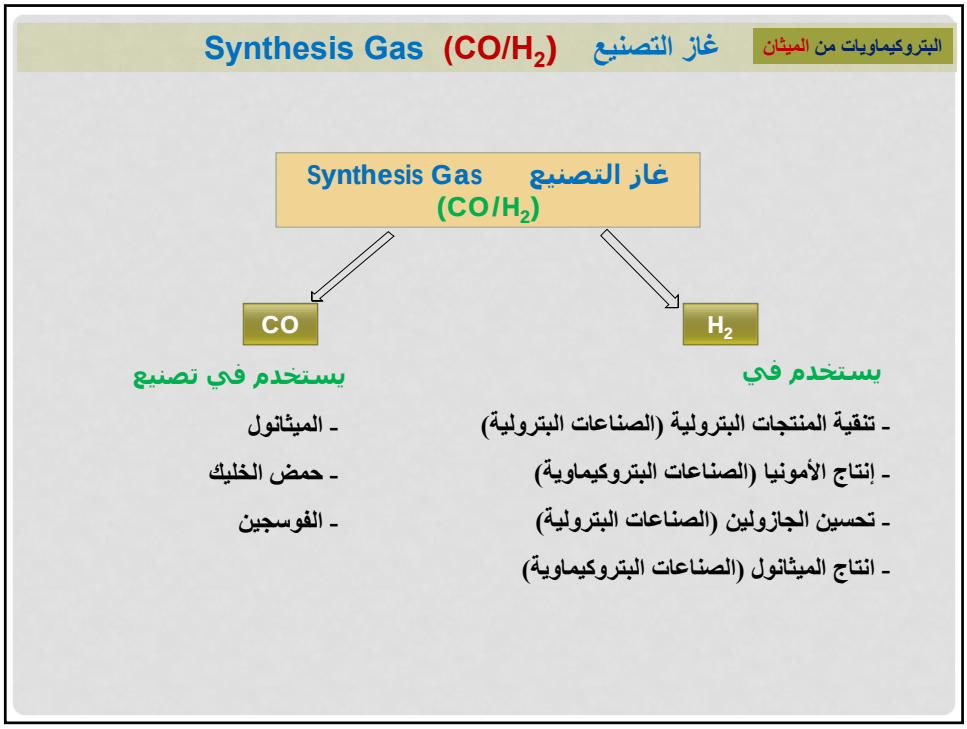
يتفاعل الميثان مع بخار الماء فى وجود وسيط من النيكل المحمول على أكسيد الألومنيوم.

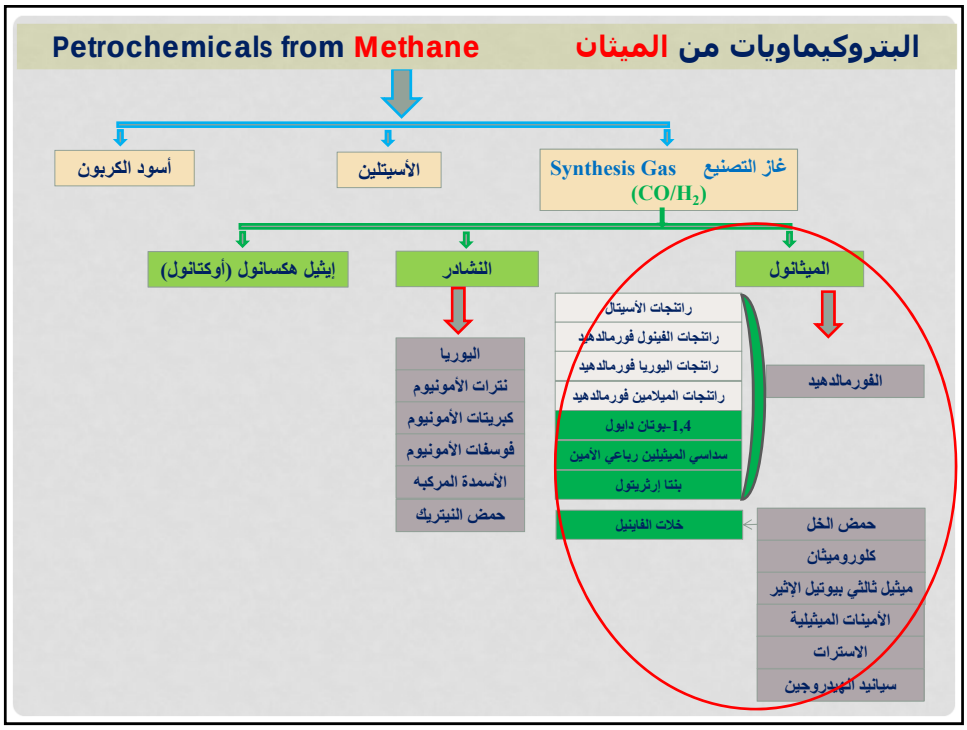
$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[Ni,\ Al_2O_3]{830\text{-}850^oC\ /\ 15\text{-}40\ bar} 3H_2 + CO$$

2) طريقة التكسير الحراري Auto-thermal Cracking

$$\left.\begin{matrix} O_2 \xrightarrow{Heat} \\ CH_4 \xrightarrow{Heat} \end{matrix}\right\} \xrightarrow{mix} H_2 + CO \xrightarrow[High\ Pressure]{Cu^+(NH_3)_4} Cu^+(NH_3)_4CO \xrightarrow[40\text{-}50^oC]{atm\ P} CO$$

وتتم عملية فصل المكونات عن بعضها بواسطة التكثيف والتقطير أو بالتبريد أو الامتصاص


البتروكيماويات من الميثان
Synthesis Gas (CO/H2) غاز التصنيع
Synthesis Gas غاز التصنيع
(CO/H2)
CO
H2
يستخدم في تصنيع
- الميثانول
- حمض الخليك
- الفوسجين
يستخدم في
- تنقية المنتجات البترولية (الصناعات البترولية)
- إنتاج الأمونيا (الصناعات البتروكيماوية)
- تحسين الجازولين (الصناعات البترولية)
- انتاج الميثانول (الصناعات البتروكيماوية)


Petrochemicals from Methane
البتروكيماويات من الميثان
أسود الكربون
الأسيتلين
غاز التصنيع Synthesis Gas
(CO/H2)
إيثيل هكسانول (أوكتانول)
النشادر
الميثانول
اليوريا
نترات الأمونيوم
كبريتات الأمونيوم
فوسفات الأمونيوم
الأسمدة المركبه
حمض النيتريك
راتنجات الأسيتال
راتنجات الفينول فورمالدهيد
راتنجات اليوريا فورمالدهيد
راتنجات الميلامين فورمالدهيد
1,4-بوتان دايول
سداسي الميثيلين رباعي الأمين
بنتا إرثريتول
خلات الفاينيل
الفورمالدهيد
حمض الخل
كلوروميثان
ميثيل ثالثي بيوتيل الإثير
الأمينات الميثيلية
الاسترات
سيانيد الهيدروجين

البتروكيماويات من الميثان

أولا: الميثانول CH_3OH Methanol

❖ **تحضيره فى الصناعة من الميثان (غاز التصنيع):**

$$2H_2 + CO \xrightarrow[ZnO - Cr_2O_3]{320\text{-}380^oC \,/\, 250\text{-}350\ atm} CH_3OH$$

$$2H_2 + CO \xrightarrow[CuO - ZnO - Al_2O_3]{240\text{-}260^oC \,/\, 50\text{-}100\ atm} CH_3OH$$

❖ **خواصه:**

- سائل عديم اللون و الرائحة.
- سريع الإلتهاب (درجة غليانه **65°C**) .
- تبلغ نسبة الميثانول المنتج من الميثان (كمادة خام) حوالى **90%**.

❖ **أهمية الميثانول:**

- إستخدامه كوقود للسيارات و فى المنازل.
- إستخدامه كوقود فى الأفران و الغلايات البخارية و فى التربينات الغازية.
- إستخدامه كمذيب.
- إستخدامه كمصدر مهم فى إنتاج العديد من المواد الكيماوية اللازمة لصناعات مختلفة:
  - 50% لصناعة الفورمالدهيد.
  - 20% لصناعة ترفثلات ثنائى ميثيل (اللازم لإنتاج ألياف البولي إستر) و صناعة الميثاكريلات (اللازمة لصناعة اللدائن)
  - 30% لصناعة العديد من المنتجات الأخرى مثل حمض الخل و كلوريد الميثيل (يستعمل فى صناعة مطاط السليكون).

البتروكيماويات من الميثان
1) المشتقات من الفورمالدهيد

أولا: الميثانول CH_3OH Methanol

1) الفورمالدهيد HCHO Formaldehyde

❖ **تحضيره من الميثانول:**

- ينتج بالأكسدة الهوائية للميثانول.

$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \xrightarrow[Fe_2O_3 \,/\, MoO_3]{300\text{-}400^oC \,/\, P} HCHO$$

❖ **خواصه:**

- تبلغ درجة غليانه **19°C** .
- غير ثابت حيث يتبلمر بسهولة إلى راتنجات الأسيتال (بولى أكسى مثيلين) لذا يحول إلى محلول مخفف (30-37%).

❖ **أهمية الفورمالدهيد:**

- يدخل كمادة أساسية لانتاج العديد من المشتقات المختلفة مثل:
  - 4,1 بيوتان دايول **1,4-Butanediol**
  - سداسى الميثيلين رباعى الأمين **6- Hexamethylene tetramine (HMT)**
  - بنتا إرثريتول **Pentaerythritol**
  - راتنجات (الفينول فورمالدهيد -اليوريا فورمالدهيد - الفينول فورمالدهيد)

البتروكيماويات من الميثان
1) المشتقات من الفورمالدهيد

أولا: الميثانول Methanol CH_3OH

1-1) بيوتان دايول 1,4-Butanediol

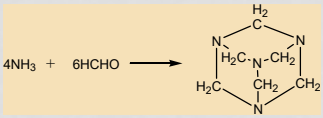
- يحضر بتفاعل الفورمالدهيد مع الأسيتيلين بوجود عامل حفاز (أستيليد النحاس و البزموث على حامل من SiO_2 أو سيليكات المغنسيوم)

$$HC{\equiv}CH + 2\,HCHO \xrightarrow[(SiO_2)_2\,/\,heat\,/\,P]{CuC_2\,/\,Bis} \underset{\text{Butynediol}}{HOH_2C{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH} \xrightarrow{H_2\,/\,Ni} \underset{\text{1,4-Butanediol}}{HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH}$$

- وتبرز أهميته فى صناعة الألياف الصناعية (البولى إستر و اللدائن و البولى يوريثان).
- يستخدم فى تحضير المذيب المعروف بالتتراهيدروفيوران THF

2-1) سداسى الميثيلين رباعى الأمين Hexamethylene tetramine (HMT)

- يحضر بتفاعل الأمونيا مع الفورمالدهيد بنسبة 6/4 بإمرار الأمونيا داخل الفورمالين عند 20-30°C مع التحريك و يبخر المحلول للتخلص من الماء لينتج المركب على شكل بلورات صلبة عديمة اللون.



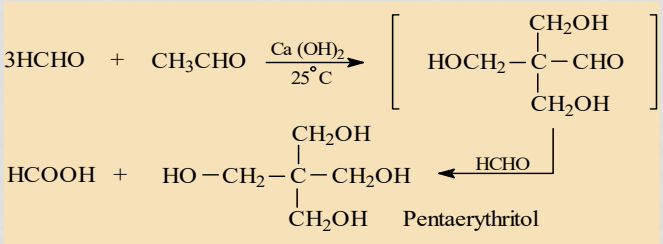
- يعرف بالهكسامين.
- يستخدم كرابطة عرضية فى راتنجات الفينول فورمالدهيد من النوع نوفولاك.
- يستخدم كمبيد للفطريات و إنتاج بعض المركبات الصيدلانية.

البتروكيماويات من الميثان
1) المشتقات من الفورمالدهيد

أولا: الميثانول Methanol CH_3OH

3-1) بنتا إرثريتول Pentaerythritol

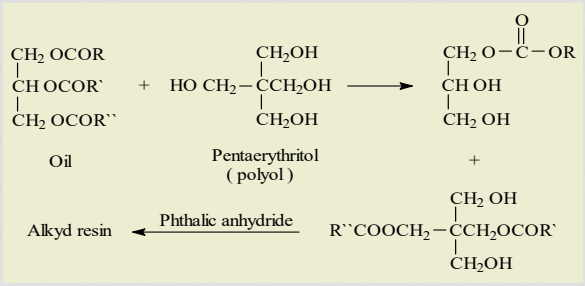
- يحضر بتفاعل الفورمالدهيد مع الأسيتالدهيد فى محلول هيدروكسيد الكالسيوم المائى أو هيدروكسيد الصوديوم عند 15-45°C.

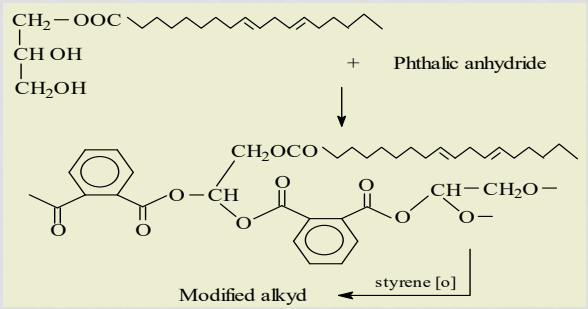


- يستخدم فى صناعة المنظفات غير الأيونية و صناعة المتفجرات ويستخدم فى صناعة الدهانات من نوع الألكيد.

البتروكيماويات من الميثان
1) المشتقات من الفورمالدهيد

أولا: الميثانول CH_3OH Methanol





البتروكيماويات من الميثان
2) المشتقات من حمض الخل

أولا: الميثانول CH_3OH Methanol

2) حمض الخل $HCOOH$ Acetic acid

❖ **تحضيره من الميثانول:**

- يحضر بتفاعل الميثانول مع أول أكسيد الكربون (بوجود أيوديد الكوبلت مع قليل من الماء كعامل مساعد).

$$CH_3OH + CO \xrightarrow[250\,C\,/\,30\text{-}40\ atm]{CoI_2} CH_3COOH$$

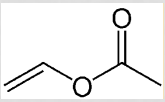
❖ **أهميته فى الصناعة و المختبرات:**

- 50% لإنتاج خلات الفاينيل الأحادية Vinyl acetate monomer.
- انتاج خلات السليلوز (اللازمة لإنتاج الألياف الصناعية).
- إنتاج حمض الخل اللامائى Acetic anhydride (اللازم لإنتاج الأسبرين).
- إنتاج خلات الميثيل و خلات أيزوبروبيل و خلات البيوتيل و الأسيتانيليد و كلوريد الأسيتيل و الأسيتاميد.
- يستخدم كمذيب.

البتروكيماويات من الميثان
2) المشتقات من حمض الخل

أولا: الميثانول Methanol CH_3OH

2-1) إنتاج خلات الفاينيل Vinyl acetate



❖ **إنتاج خلات الفاينيل:**

- تنتج بتفاعل حمض الخل مع الأسيتيلين فى الطور الغازى.

$$HC{\equiv}CH + CH_3COOH \xrightarrow[170\text{-}260^oC]{Zn(OAc)_2 \,/\, Charcoal} H_2C{=}CH{-}O{-}C(=O){-}CH_3$$

Vinyl acetate

- أو بتحويل حمض الخل إلى خلات الصوديوم التي تتفاعل مع الإيثيلين فى محلول حمض الخل بوجود كلوريد البلاديوم.

$$H_2C{=}CH_2 + 2CH_3COONa \xrightarrow[CH_3COOH]{PdCl_2} H_2C{=}CH{-}O{-}C(=O){-}CH_3 + 2NaCl + Pd + CH_3COOH$$

Vinyl acetate

البتروكيماويات من الميثان
2) المشتقات من حمض الخل

أولا: الميثانول Methanol CH_3OH

❖ **استخدام خلات الفاينيل:**

تستخدم خلات الفاينيل لإنتاج Poly(vinyl acetate) عن طريق البلمرة المستحلبة و التي تتميز بالآتي:

- مادة شفافة لا لون لها.
- تنتفخ فى الماء و لا تقاوم الأحماض و القلويات.
- تستخدم كمادة لاصقة بين طبقتى الزجاج و ذلك لقابليتها الشديدة للإلتصاق بأسطح الزجاج و المعادن المختلفة كالزجاج الأمامى للسيارات
- تستخدم فى صناعة الدهانات المائية (لاتكس).
- تستخدم فى الورنيشات (مادة تلميع السطوح) و اللاكيهات.
- تستخدم فى الخرسانة الراتنجية.
- تستخدم فى تحضير Poly(vinyl alcohol) بالتحلل الكحولى باستخدام الميثانول مع ميثوكسيد الصوديوم.

$$-\left(CH_2{-}CH(O{-}C(=O){-}CH_3)\right)_n \xrightarrow[CH_3OH]{CH_3ONa} -\left(CH_2{-}CH(OH)\right)_n$$

Poly(vinyl acetate) → Poly(vinyl alcohol)

تستخدم Poly(vinyl alcohol) فى صناعة غراء النسيج و المواد اللاصقة.

البتروكيماويات من الميثان
3) المشتقات من كلوروميثان

أولا: الميثانول Methanol CH_3OH

3) كلوروميثان Chloromethane H_3CCl

❖ تحضير كلوروميثان

$$CH_3OH + HCl \xrightarrow[380\text{-}380^oC,\ 3\text{-}6\ bar]{Al_2O_3} CH_3Cl + H_2O\ (Gas)$$

❖ يستخدم كلوروميثان

- لإنتاج كلوريدات الميثان الثنائية و الثلاثية (الكلوروفورم) و الرباعية. و التى تستخدم كمذيبات – غير قابلة للإشتعال (ما عدا الكلوروميثان).

- كمادة وسيطة و أساسية لإنتاج العديد من الكيماويات مثل:

$$2CHCl_3 \xrightarrow[SbCl_5,\ 50\text{-}180^oC]{2HF} 2CHClF_2 \xrightarrow[-HCl]{950^oC} F_2C{=}CF_2$$

Chloroform — Tetraflouro ethylene

يستخدم فى انتاج الفلوروبلاست $[CF_2\text{-}CF_2]_n$.

- يستخدم فى أجزاء من الآلات التى تعمل فى درجات حرارة تتراوح ما بين 160°C-290°C.
- يمكن إستعماله لوقت قصير عند درجة حرارة ما بين 300°C-400°C.
- يستخدم فى الأوساط التى تؤدي إلى تآكل المعادن.

البتروكيماويات من الميثان

أولا: الميثانول Methanol CH_3OH

4) ميثيل ثالثي بوتيل الإيثر Methyl tertiary butyl ether

- تنتج من تفاعل الميثانول مع الأيزوبيوتيلين

$$CH_3OH + H_2C{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow[150^oC,\ 14\ atm]{\text{Sulphonated PS resin}} H_3C{-}C(CH_3)_2{-}OCH_3$$

Isobutylene — Methyltertiarybutyl ether

- يضاف إلى وقود السيارات لتحسين نوعيته بدلا من مركبات الرصاص.

5) الأمينات الميثيلية Methyl amines

- تحضر بتفاعل الميثانول مع الأمونيا

$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[\text{or } AlPO_4\ (Al\ phosphate)\ 350\text{-}500^oC,\ 200\ atm]{Al_2O_3SiO_2\ (Al\ Silicates)} H_2N{-}CH_3 + H_2O$$

- تصاحب الأمينات الأولية نواتج من أمينات ثانوية و ثالثية بإختلاف ظروف التفاعل و نسبة الميثانول إلى الأمونيا.

$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow{500^oC} \underset{54\%}{H_2N{-}CH_3} + \underset{26\%}{NH(CH_3)_2} + \underset{20\%}{N(CH_3)_3}$$

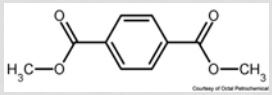
- تستخدم كمادة وسيطة لإنتاج المذيبات مثل DMF & DMAc. و المبيدات الحشرية و مبيدات الأعشاب و المستحضرات الصيدلانية و المنظفات.

البتروكيماويات من الميثان

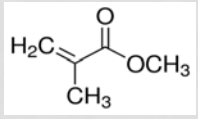
أولا: الميثانول Methanol CH_3OH

6) الإسترات Esters

- يستخدم الميثانول لإنتاج عدد كبير من المركبات التى تدخل فى إنتاج اللدائن و الألياف الصناعية مثل



Dimethylterphthalate



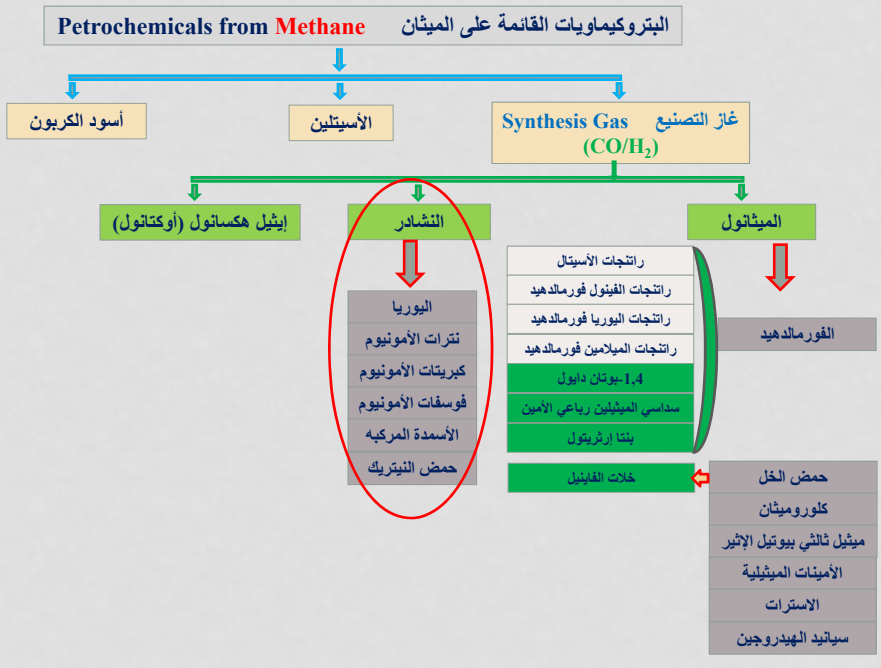
Methyl methacrylate

7) سيانيد الهيدروجين Hydrogen cyanide

- يحضر بتفاعل الميثانول مع أول أكسيد الكربون

$$CH_3OH + CO \longrightarrow HCOOCH_3 \xrightarrow{NH_3} HCONH_2 \xrightarrow[400^oC]{Heat\ /\ Fe} HCN$$

- يستخدم لتحضير العديد من المواد الكيميائية اللازمة لصناعة الألياف الصناعية مثل الأكريلونيتريل و الميثيل ميثأكريلات



البتروكيماويات من الميثان

ثانيا: النشادر NH_3 Ammonia

❖ الأمونيا غاز له رائحة مميزة و درجة غليانها -33.3°C.

❖ تحضير النشادر

يتم إنتاج الأمونيا بتفاعل النيتروجين مع الهيدروجين باستخدام اكسيد الحديد المنشط بأكسيد الالومنيوم

يفصل النيتروجين من الهواء
بواسطة التقطير التجزيئي

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[500^oC/300\ atm]{Fe_2O_3} 2NH_3$$

يتم الحصول عليه من غاز التصنيع (CO/H_2) بعد أكسدة أول اكسيد الكربون الى ثنائي الاكسيد بمحفزات مؤكسدة يلي ذلك استخدام DEA الذي يعمل على إمتصاص CO_2

$$CO/H_2 \text{ Synthesis gas} \xrightarrow[425^oC]{Cr_2O_3\ Fe_2O_3} CO_2 / H_2 \xrightarrow{\text{Ethanolamine}} H_2 \text{ (Ammonia)}, \quad CO_2 \text{ (Urea)}$$

❖ يستخدم 75% من الأمونيا فى صناعة الأسمدة المختلفه العضوية وغير العضوية .

البتروكيماويات من الميثان
المشتقات من اليوريا

ثانيا: النشادر NH_3 Ammonia

1) اليوريا Urea

$$NH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

❖ خواص اليوريا:

- اليوريا مادة بلورية بيضاء درجة إنصهارها 132.5°C.
- أعلى الأسمدة النيتروجينية تركيزا بالنيتروجين 46.6%.

❖ تحضير اليوريا:

$$2NH_3 + CO_2 \xrightarrow[P/Cat.]{180^oC} \underset{\text{Ammonium carbamate}}{NH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-\ {}^+NH_4} \xrightarrow[-H_2O]{200^oC} \underset{\text{Urea}}{NH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2}$$

- تتفاعل اليوريا مع الماء و ينطلق النشادر و ثانى أكسيد الكربون.

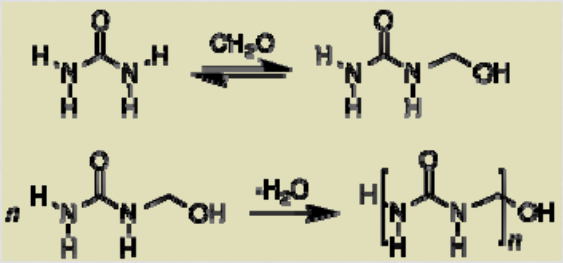
$$\underset{\text{Urea}}{NH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2} + H_2O \longrightarrow 2NH_3 + CO_2$$

البتروكيماويات من الميثان
المشتقات من اليوريا

ثانيا: النشادر NH_3 Ammonia

❖ استخدامات اليوريا:

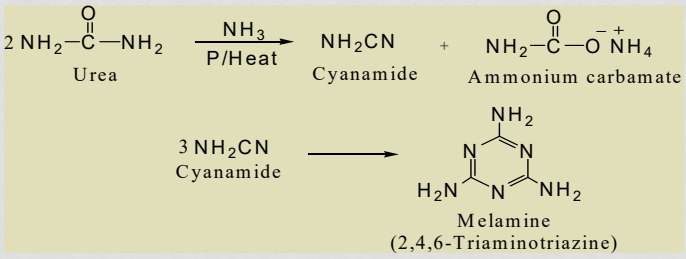
- تستخدم اليوريا كسماد – علف للماشية – دباغة الجلود.
- إنتاج اليوريا فورمالدهيد.

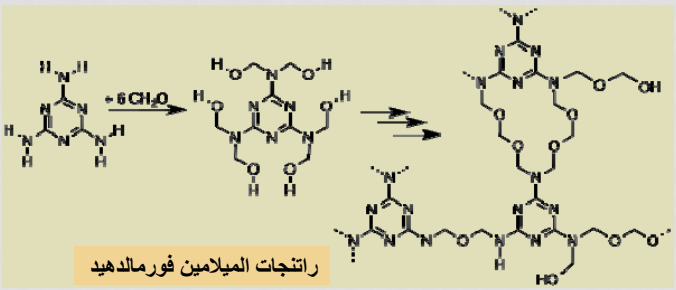


البتروكيماويات من الميثان
المشتقات من اليوريا

ثانيا: النشادر NH_3 Ammonia

- انتاج الميلامين (يوريا + نشادر). و الذي يستخدم في تحضير راتنجات الميلامين فورمالدهيد.





البتروكيماويات من الميثان

ثانيا: النشادر NH_3 Ammonia

2) نترات الأمونيوم NH_4NO_3 Ammonium nitrate

$$NH_3\,(g) + HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{Ammonium nitrate}}{NH_4NO_3}$$

- تستخدم في صناعة الأسمدة – المتفجرات – مبيدات الأعشاب الضارة و الحشرات.
- تحضير النيترات الأخرى مثل نيترات الصوديوم يتم بتفاعل النشادر مع الأكسجين لتعطى NO, NO ثم تتفاعل الأكاسيد الناتجة مع كربونات الصوديوم.

$$12NH_3 + 21O_2 \xrightarrow{4Na_2CO_3} \underset{\text{Sodium nitrate}}{8NaNO_3} + 4NO + 4CO_2 + 18H_2O$$

3) كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$ Ammonium sulfate

$$NH_3\,(g) + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Ammonium sulfate}}{(NH_4)_2SO_4}$$

- تستخدم فى صناعة الأسمدة – معالجة المياه – لمكافحة حرائق الغابات (إعاقة الإشتعال)

4) فوسفات الأمونيوم $(NH_4)_3PO_4$ Ammonium phosphate

$$NH_3\,(g) + H_3PO_4 \longrightarrow \underset{\text{Ammonium phosphate}}{(NH_4)_3PO_4}$$

- تستخدم فى صناعة الأسمدة – لمكافحة حرائق الغابات (إعاقة الإشتعال)

البتروكيماويات من الميثان

ثانيا: النشادر NH_3 Ammonia

5) الأسمدة المركبة Compound fertilizers

- عبارة عن خليط من الأسمدة النيتروجينية و الفوسفاتية و البوتاسية للحصول على أسمدة تحتوى على N, P, K.
- مثال 23-23-0 تعنى

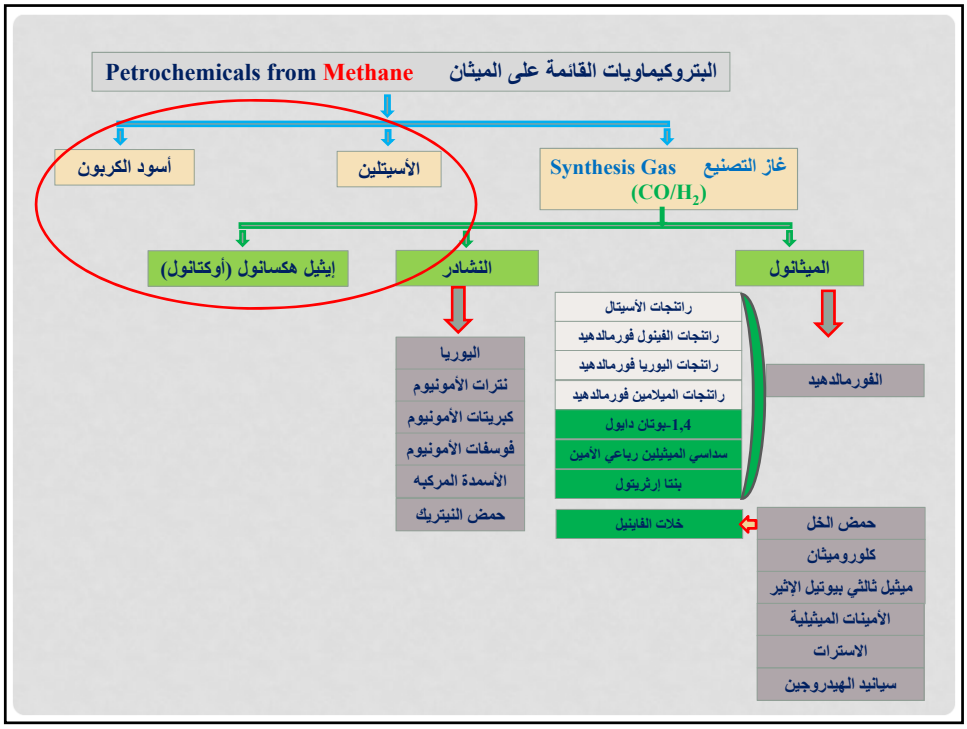
خلطة من يوريا + ثنائى أمونيوم فوسفات + سلفات البوتاسيوم تكون نسب النيتروجين و الفوسفور و البوتاسيوم هى 0/23/23 و النسبة الباقية هي عبارة عن مواد حاملة أو Additives

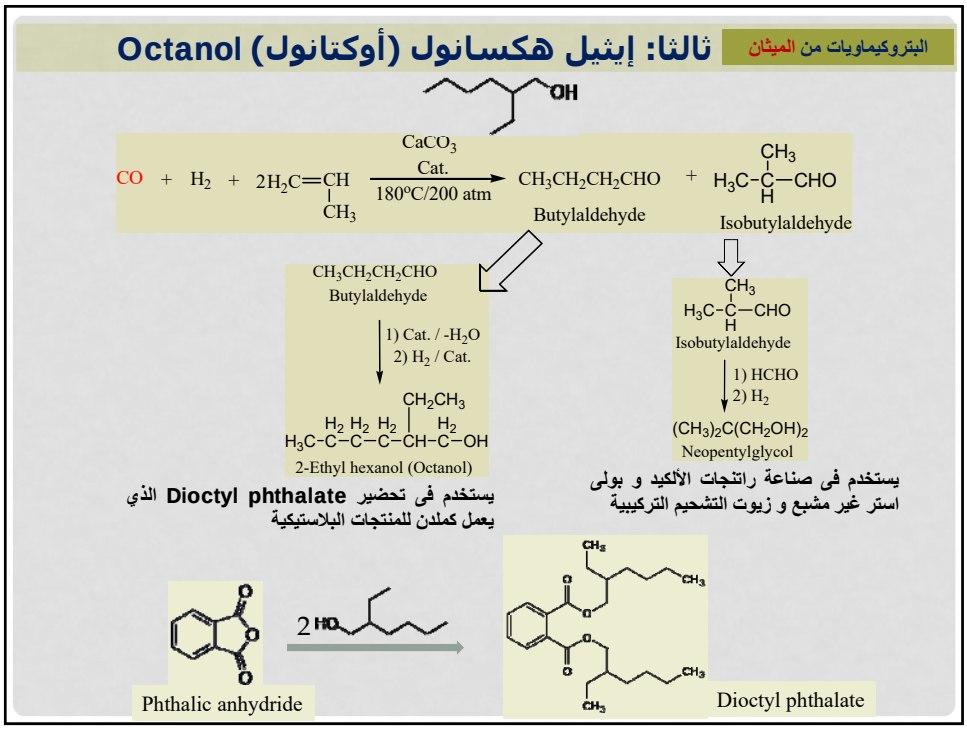
6) حمض النيتريك HNO_3 Nitric acid

$$4NH_3 + SO_2 \xrightarrow[-6H_2O]{\text{Cat.}} 4NO \xrightarrow{2O_2} 4NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$$

- يستخدم 75% في إنتاج الأسمدة.
- إنتاج نيترات السليلوز المستخدم في دهانات السيارات و صناعة المتفجرات.


Petrochemicals from Methane البتروكيماويات القائمة على الميثان
أسود الكربون
الأسيتلين
Synthesis Gas غاز التصنيع
(CO/H2)
إيثيل هكسانول (أوكتانول)
النشادر
الميثانول
راتنجات الأسيتال
راتنجات الفينول فورمالدهيد
راتنجات اليوريا فورمالدهيد
راتنجات الميلامين فورمالدهيد
1,4-بوتان دايول
سداسي الميثيلين رباعي الأمين
بنتا إرثريتول
خلات الفاينيل
الفورمالدهيد
اليوريا
نترات الأمونيوم
كبريتات الأمونيوم
فوسفات الأمونيوم
الأسمدة المركبه
حمض النيتريك
حمض الخل
كلوروميثان
ميثيل ثالثي بيوتيل الإثير
الأمينات الميثيلية
الاسترات
سيانيد الهيدروجين


البتروكيماويات من الميثان
ثالثا: إيثيل هكسانول (أوكتانول) Octanol
OH
CO + H2 + 2H2C=CH(CH3) —CaCO3, Cat., 180°C/200 atm→ CH3CH2CH2CHO + H3C-C(CH3)H-CHO
Butylaldehyde
Isobutylaldehyde
CH3CH2CH2CHO
Butylaldehyde
1) Cat. / -H2O
2) H2 / Cat.
2-Ethyl hexanol (Octanol)
يستخدم فى تحضير Dioctyl phthalate الذي
يعمل كملدن للمنتجات البلاستيكية
H3C-C(CH3)H-CHO
Isobutylaldehyde
1) HCHO
2) H2
(CH3)2C(CH2OH)2
Neopentylglycol
يستخدم فى صناعة راتنجات الألكيد و بولى
استر غير مشبع و زيوت التشحيم التركيبية
2 HO
Phthalic anhydride
Dioctyl phthalate

الأسيتلين

$$CH_4 \xrightarrow[500\text{-}600^oC]{O_2} HC\equiv CH + 2CO + 7H_2$$

- يستخدم فى عمليات اللحام
- يستخدم فى تحضير العديد من المركبات العضوية

- $HC\equiv CH + H_3O^+ \longrightarrow CH_3CHO$ Acetaldehyde
- $HC\equiv CH + H_3O^+ \xrightarrow{(O)} CH_3COOH$ Acetic acid
- $HC\equiv CH + CH_3COOH \xrightarrow{\Delta} CH_2=CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3$ Vinyl acetate
- $HC\equiv CH + HCN \xrightarrow[90^oC]{CuCl/HCl} CH_2=CHCN$ Acetonitrile
- $HC\equiv CH + HCHO \xrightarrow[H_2/Ni,\ CuCl]{100^oC,\ 5\ atm.} HO\text{-}(CH_2)_4\text{-}OH$ 1,4-Butanediol
- $HC\equiv CH + CuCl_2 \xrightarrow{NH_4Cl} H_2C=HC\text{-}C\equiv CH$ Vinyl acetylene

$$H_2C=HC\text{-}C\equiv CH \xrightarrow{HCl} H_2C=CH\text{-}\underset{Cl}{C}=CH_2$$ Chloroprene

أسود الكربون

- فحم أسود نقى يصنع على هيئة مساحيق جافة
- يحضر عن طريق الحرق الجزئى لمركبات الكربون الهيدروجينية الغازية أو السائلة

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow[\text{decomposition}]{\text{Thermal}} C + H_2O$$

- يضاف بنسبة 50% إلى المطاط المستخدم فى صناعة الإطارات لمقاومته حرارة الإحتكاك
- يضاف إلى اللدائن و البويات و الحبر الأسود و حبر المطابع - الإسطوانات الموسيقية – ورق الكربون
- يستخدم فى إنتاج المهابط الكهربائية

البتروكيماويات من الإيثان و مقطرات البترول الأخرى
Petrochemicals from Ethane and Other Distillates

البتروكيماويات من الإيثان و مقطرات البترول الأخرى

- يتحول الإيثان و مقطرات البترول الأخرى مثل البروبان و البيوتان و النافثا إلى مركبات هامة هي المركبات الأروماتية و الأوليفينات.

و من الأوليفينات (إيثيلين – بروبلين – بيوتادايين – أيزوبيوتيلين) وهى تعتبر اللبنات الأساسية لإنتاج اللدائن – المطاط - منتجات بتروكيماوية.

ويتم التحول عن عملية التكسير البخاري و تعتمد هذه الطريقة على الحرارة – الضغط – زمن التلامس بحيث يتم خلط مادة التغذية من الغازات البترولية أو مقطرات البترول ببخار الماء ثم إمرار الخليط فى أفران ترتفع درجة حرارتها إلى ما يقرب من 870°C حيث يتم التكسير و الحصول على الأوليفينات

$$C_n H_{2n+2} + H_2O \xrightarrow[\text{ÖÔæáÇã ÍÝÇÒ}]{\text{ÍÑÇÑÉ ÚÇáíÉ}} CH_2=CH_2 + CH_2=CH-CH_3 \ldots \text{etc}$$

جدول : يبين نسبه انتاج الاوليفينات والمواد الأخرى الناتجة من عمليات التكسير البخاري لمقطرات البترول البخارية.

التغذية	المنتجـــــــــــــــــات				
	نسبه الاثيلين %	نسبه البروبلين %	نسبه البوتادايين %	النسبة الإجمالية للاوليفينات	النسبة الإجمالية للايثان والبروبان والبوتان والجازولين وزيت الغاز
غاز الإيثان	80	1.4	-----	%81.4	%18.6
غاز البروبان	45	14.5	2.7	%62.2	%37.8
نافثا خفيفة	36.2	16.7	4.3	%57.2	%42.8
نافثا ثقيلة	29.8	14	4.5	%48.3	%51.7
زيت الغاز (الديزل)	25.7	13.3	4.2	%43.2	%56.8