

د. ابشتين

# الكيمياء في الصناعة

ترجمة  
الدكتور عيسى مسوح

دار «مير» للطباعة والنشر  
الاتحاد السوفيتي موسكو

Д. А. ЭПШТЕЙН

ХИМИЯ  
В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Издательство «Просвещение»  
Москва



الكيمياء

كيمياء

كيمياء

كيف يقيم عمل المصانع الكيميائية؟ ما هي المسائل التي يحلها علم التكنولوجيا الكيميائية؟

يقيم في الدولة الاشتراكية عمل أية مؤسسة صناعية ، بما في ذلك المصانع الكيميائية ، انطلاقا من دلائل تكنولوجية - اقتصادية معينة . فلتتعرف فيما يلي على بعض منها .

١ - خطة الانتاج

لكل مؤسسة خطة تعين كمية المنتج ، الذي يجب أن تنتجه . وتنفيذ الخطة هو الموجه الأساسي لنشاط أية مؤسسة صناعية . ولهذا الغرض ، تستخدم المادة الأولية وكذلك الطاقة والمعدات الصناعية على أكمل وجه وبشكل أكثر فعالية ، كما ينظم عمل المستخدمين في قطاع الانتاج تنظيميا منطقيًا . ومؤسساتنا الصناعية لا تنفذ بصورة منتظمة خطة الدولة الموضوعة أمامها فحسب ، وإنما يفوق انتاجها دائما ما هو وارد في هذه الخطة . ويتسنى لها ذلك بالاعتماد على منجزات العلم المتطور وتحسين العمليات التكنولوجية وادخال التكنيك الحديث في الصناعة .

٢ - نوعية المنتجات الكيميائية

يستخدم الناس مباشرة المنتجات الصناعية كالأحذية والألبسة وأجهزة الراديو وغيرها . وهناك العديد من المنتجات الصناعية التي تستخدم كمواد أولية في مؤسسات صناعية أخرى ، مثال ذلك الفولاذ الذي يستخدم في صناعة الفلزات وكذلك يستخدم حمض الكبريتيك في مصانع الأسمدة (المخصبات)

© حقوق الترجمة الى اللغة العربية محفوظة لدار «مير»

١٩٨١

УДК 6П7 (075)=927

Давид Аркадьевич Эштейн  
ХИМИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Редакторы И. Ю. Егупов, З. Г. Юнусова. Художник В. И. Харламов. Художественный редактор В. Н. Юдкин. Технический редактор З. И. Резник. Корректор Р. Г. Мазукина

ИБ № 2754

Сдано в набор 22.01.81. Подписано к печати 24.06.81. Формат 60×90<sup>1/2</sup>. Бумага типографская № 1. Гарнитура арабская. Печать высокая. Объем 8,25 бум. л. Усл. печ. л. 16,5. Усл. кр.-отт. 16,73. Уч.-изд. л. 18,7. Изд. № 35/9838. Тираж 3000 экз. Зак. 44. Цена 1 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР».  
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ордена Трудового Красного Знамени московская типография № 7 «Искра революции». «Союзполиграфпрома» Государственного Комитета СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва 121019, пер. Аксакова, 13.

2801000000

9 20501-279  
041(01)-81 279-81 — инф. письмо

المعدنية (mineral fertilizers) . وفي هذه الحالات أو تلك لا بد من التأكد من أن المنتج يوافق الغرض المخصص له ، وأنه يتمتع بخواص كيميائية وفيزيائية معينة . فمن السهل أن نتصور مدى الصعوبات ، التي تنشأ مثلا عندما يستخدم فلز من نوعيات مختلفة لانتاج سلعة ما في مصنع لمعالجة الفلزات . هل باستطاعة المصنع تحديد نوعية منتجاته ؟ كلا ،

بلا شك . ذلك أن تحديد هذه النوعية يتم من قبل مؤسسة حكومية هي اللجنة الحكومية للمواصفات لدى مجلس وزراء الاتحاد السوفيتي . وهكذا نرى ، مثلا ، أن نسبة  $H_2SO_4$  في حمض الكبريتيك التلامسي (contact acid) ذي الماركة التجارية «A» يجب ألا تقل عن 92,5% حسب المواصفة الحكومية رقم 2184-67 . وفي الوقت نفسه تحدد نسبة الشوائب أيضا : فهي لا تتجاوز 0,02% بالنسبة الى الحديد ولا أكثر من 0,05% من المتبقى بعد التحميص . وبناء على المواصفة المذكورة أعلاه يمكن أن يحتوي الأوليوم (oleum) التجاري على 18,5%  $SO_2$  . ولتفادي الجدل وتباين الآراء في هذا المجال فإن عمل اللجنة الحكومية للمواصفات لا يقتصر على تحديد تركيب وخواص المنتج فحسب ، بل وتضع الطرائق اللازمة لتعيين هذا التركيب وتلك الخواص .

٣- ما هي الشروط الواجب توفرها عند فصائل معينة من المنتجات الكيميائية ؟

تمتاز الصناعة الكيميائية عن غيرها من فروع الصناعة في التنوع الهائل لمنتجاتها التي تقدر بعشرات الآلاف . والمطلعون على الكيمياء ، مثلكم ، لن يدهشهم هذا الرقم . فلقد تم في المخابر العلمية تخليق أكثر من ثلاثة ملايين مركب تضاف إليها سنويا عدة آلاف من المركبات الجديدة . ولهذا ينبغي تصنيف المنتجات الكيميائية . وهي تصنف غالبا حسب مجالات استخدامها ، حيث يفرق بين المنتجات المستخدمة في الانتاج الزراعي وصناعة النسيج و انتاج البوليمرات والطب وغيرها . وهنا تبرز شروط عامة

ينبغي توفرها عند كل مجموعة من المنتجات . فمثلا ، يجب أن تكون الأسمدة المعدنية مركزة بقدر الامكان ويفضل أن تحتوي على جميع المواد المغذية والضرورية للنبات المعنى في ظروف مناخية وتراية معينة . وبصورة مماثلة ، فإن العلاقة بين خواص المواد وفعاليتها استخدامها تفرض شروطا عامة لا بد من توفرها عند الأصبغة والأدوية وغيرها .

لقد تعرفتم في المخابر الكيميائية على مجموعة هامة جدا من المنتجات الكيميائية ألا وهي الكواشف الكيميائية . فما هي الشروط العامة الواجب توفرها عند الكواشف ؟

هناك شرطان هما : معلومات دقيقة حول تركيب هذه الكواشف ودرجة نقاوة عالية نسبيا . فاذا استخدمنا في التحليل كاشف يحوى شوائب غير مرغوب فيها ، تعذر الحصول عندئذ على نتائج صحيحة . وهذا ينطبق على أية تجربة كيميائية سواء كانت بسيطة جدا ويجريها تلميذ في المدرسة الاعدادية أو معقدة جدا وتجرى في المخابر العلمية . وتبعا لمجالات التطبيق ، فإنه تستخدم في المخابر الكيميائية كواشف تختلف عن بعضها في درجة نقاوتها : فهناك النقية كيميائيا والنقية من أجل التحليل والنقية والتجارية . وفي الآونة الأخيرة ظهرت الحاجة الى كواشف على درجة عالية من النقاوة . وهناك تصنيف آخر يعتمد على المصدر العام للمادة الأولية اللازمة في عملية الانتاج . وهكذا تصنف منتجات الكوك التي تشمل مواد متنوعة التركيب والاستخدام : كالهيدروكربونات والفينول والكبريت وأملاح الأمونيوم وغيرها . وتحمل منتجات المعالجة الكيميائية للغاز الطبيعي والبتترول ، والتي تسمى بالمنتجات البتروكيميائية ، مكانة هامة في الوقت الحاضر . ويسمح تصنيف المنتجات الكيميائية حسب المادة الأولية ، التي تحضر منها بدراسة الترابط القائم بين طرائق صناعة المنتجات . وهذا أمر لا بد منه لاستخدام المواد الأصلية على الوجه الأكمل وتنظيم عملية الانتاج بشكل منطقي . لقد تعود الكيميائي أن تقسم المواد حسب خواصها الكيميائية الى الفئات

التالية : مواد بسيطة ، أحماض معدنية ، قلوبات ، أملاح ، كحولات ،  
أدهيدات ، أحماض كربوكسيلية ، وغيرها .  
ان الخواص العامة للمواد ، التي تنتمي الى فئة كيميائية واحدة تحدد  
تشابه طرائق انتاجها وشروط المستهلك نحوها .

٤ - ما هي المواد التي تصنع منها المنتجات الكيميائية؟

ستتفق على أن نطلق اسم المادة الأولية الكيميائية على جميع المواد ، التي  
تدخل الى المصانع بغية معالجتها عن طريق التفاعلات الكيميائية ، وبغض  
النظر عن طريقة تحضيرها . ونذكر على سبيل المثال أن المادة الأولية في  
صناعة الهيدروجين هي في أغلب الحالات غاز الاحتراق الطبيعي ، وهي  
التروجين والهيدروجين في صناعة النشادر ، وهي النشادر والماء وأكسجين  
الهواء في صناعة حمض النيتريك . والمادة الأولية في صناعة نترات الأمونيوم  
هي النشادر وحمض النيتريك . أما العنصر الأساسي في الصناعة الكيميائية ،  
فهو المادة الأولية المعدنية الكائنة في باطن الأرض والتي تستخدمها صناعة  
التعدين . هذا وتقسم المادة الأولية المعدنية الى فلزية ولافلزية ومحروقات .  
تستخدم المادة الأولية الفلزية في تحضير الفلزات والسبائك بينما  
تخصص المادة اللافلزية ، في الغالب ، لتحضير المنتجات الكيميائية .  
ويعتبر هذا التصنيف شرطيا . وكمثال على استخدام المادة الأولية لأغراض  
كيميائية وتعدينية في آن واحد ، نخص بالذكر معالجة الخامات الكبريتيدية  
للفلزات اللاحديدية حيث تشمل هذه المعالجة تحضير الفلز وصناعة المنتجات  
الكيميائية كالكبريت وحمض الكبريتيك .

ان أهم أنواع المادة الأولية اللافلزية هي ملح الطعام والكبريت والبيريت  
وحجر الكلس والأباتيت (apatite) والفوسفوريت (phosphorite) والسيلفينيت  
(sylvinit) . وغالبا ما تسمى هذه المواد بالخامات الأباتيتية وما شابهها .  
استنادا الى معلوماتك في الكيمياء والمواد التعليمية الأخرى ، ضع  
قائمة بالمنتجات الكيميائية المصنوعة من أنواع المادة الأولية اللافلزية المذكورة  
أعلاه . تأكد من صحة ذلك في المراجع الكيميائية .

والمجموعة الثالثة من المواد الأولية هي المحروقات ، التي تتمتع بخاصة  
عامة هي القابلية على الاحتراق . وحتى وقت قريب كان ينظر الى المحروقات  
على أنها وقود فقط وكانت تقسم ، قبل كل شيء ، بقيمتها الحرارية أى بكمية  
الحرارة المنطلقة أثناء احتراقها في أجهزة الاحتراق . وبالرغم من أن هذه  
المواد لاتزال تستخدم الآن في أغلب الأحيان كمصادر للطاقة ( الجزء الأكبر  
من هذه الطاقة تؤمنه المحطات الكهربائية الحرارية ) الا أن أهميتها العظمى  
كمادة أولية كيميائية أمر معترف به لدى الجميع . فمنها تحضر الأسمدة  
التروجينية ( يحصل على الهيدروجين ، بصورة رئيسية ، من الميثان وذلك  
باتحاده مع بخار الماء ) والأصبغة والمواد الصيدلانية ووسائل حماية النباتات  
والحيوانات ، وكذلك المواد البلاستيكية ( اللدائن ) والألياف الكيميائية  
والكاوتشوك . وهذا يدل على أن المحروقات تدخل في عداد أهم أنواع المادة  
الأولية الكيميائية ، فمنها يصنع أكثر من نصف المنتجات الكيميائية مجتمعة .  
ومن الملائم في هذا الصدد أن نذكر بأن احتياطي المحروقات ، وبخاصة  
الغازية منها والسائلة ، محدود ، ولا بد من تطوير وتوجيه علم الطاقة في  
اتجاهات معينة كى لا يحرم الجيل القادم من هذه المادة الأولية الكيميائية .  
ان أهمية المادة الأولية النباتية والحيوانية كالأخشاب والجلود والصوف  
والحرير ونفايات الانتاج الزراعى وغيرها لا يستهان بها أبدا . فالخشب ، مثلا  
هو المادة الأولية الكيميائية في صناعة السيلولوز والورق والحرير الاصطناعى .

٥ - مسألة انتقاء المادة الأولية

فرض تطور علم الكيمياء مسألة انتقاء المادة الأولية . فقد فتح المجال  
أمام الانسانى للحصول على المنتجات الضرورية من مختلف أنواع المادة  
الأولية . فاذا اطلعنا على تطورات الكيمياء في الصناعة ، صادفتنا دوما هذه  
المسألة . وتعتبر الفعالية الاقتصادية المقياس الأساسى الذى يهتدى به عند  
انتقاء المادة الأولية . ولنكتفى هنا بمثال واحد على ذلك : فى عام ١٩٣٢  
افتتح فى مدينة ياروسلاف أول مصنع لانتاج الكاوتشوك الاصطناعى . ولقد

كان الكحول الايثيلي المستحضر من معالجة البطاطس ، المادة الأولية في هذا المصنع وغيره من المصانع التي أنشأت فيما بعد . فمن هذا الكحول كان يحضر بالتفكك الحفزي مونومر هو ٣,١- البيوتاديين . وسرعان ما استبدل هذا الكحول بكحول ممي واصلطناعي . وفيما بعد تم الاستغناء نهائيا عن الكحول .

وبدأ تحضير البيوتاديين وغيره من المونومرات من مكونات الغازات المرافقة والغازات المنطلقة من مصانع تكرير البترول وهي البيوتان والبيوتيلين وغيرها . ونورد أدناه بعض الأرقام التي تدل على تحول المادة الأولية في صناعة الكاوتشوك في الاتحاد السوفيتي :

الأعوام	إنتاج الكاوتشوك من مادة أولية غير غذائية . الكمية مقدرة بالنسبة المئوية من الانتاج العام
١٩٥٠	٣٥,٥
١٩٥٥	٤٣,٢
١٩٦٠	٧٩
١٩٦٥	٩٧

وبفضل ذلك ، فقد تم احراز تقدم في تطوير انتاج الكاوتشوك في الاتجاهات الأربعة التالية :

- ١- تأمين انتاج الكاوتشوك من مصادر أولية كبيرة ومربحة عمليا .
  - ٢- امكانية توزيع المصانع حسب احتياجات المستهلكين وذلك نظرا لاقامة عدد كبير من خطوط أنابيب البترول والغاز .
  - ٣- امكانية انتاج أنواع من الكاوتشوك ذات تركيب مختلف وتتمتع بخواص ثمينة جدا .
  - ٤- خفض سعر الكاوتشوك والسلع المصنعة منه .
- ويعطى المثال المذكور أعلاه صورة واضحة عن القانون العام في الصناعة الكيميائية .

وهو الحصول على عدد أكبر من المنتجات الكيميائية وأكثر تعقيدا وذلك من مواد أولية بسيطة ومتوفرة في الوقت نفسه وهي : غازات الاحتراق الطبيعية والبترول والماء والهواء .

#### ٦- الهواء أهم مادة أولية كيميائية

ما هي المنتجات التي يستخدم في صناعتها كمادة أولية الهواء أو الأوكسجين والتروجين المحضران من الهواء ؟

لقد تعرضنا هنا في البداية من هذا الكتاب لدراسة المشاكل المتعلقة باستخدام الهواء والماء وذلك لسببين أحدهما واضح وهو أن هاتين المادتين الأولييتين تستخدمان في العديد من الصناعات الكيميائية . أما السبب الثاني ، فأقل وضوحا : فقد ألفنا القول بأن احتياطي الماء والهواء على الكرة الأرضية غير محدود عمليا ، وأن الطبيعة تقدمهما لنا دون أي جهد من قبلنا . لذا فإن الحرص عليهما ليس بالأمر الضروري . ان وجهة النظر هذه خاطئة تماما ، وهذا ما ستأكد منه فيما بعد .

ان كمية الأوكسجين في الجو المحيط بالكرة الأرضية ضخمة جدا الا أنها محدودة . فالأوكسجين ، كالمحروقات الموجودة في باطن الأرض ، ينتج عن التخليق الضوئي . ومن المستبعد أن ينخفض تركيزه في الجو بصورة ملموسة . بيد أن تسمم الهواء بمنتجات احتراق الوقود والنفايات الكيميائية ، خطر حقيقي يخيم اليوم على البشرية . وتلوث الهواء يخلق صعوبات كبرى لدى استخدامه كمادة أولية كيميائية .

فهو ، أي الهواء ، ليس بالمادة الأولية المجانية . اذ ينبغي أن ينقى تنقية جيدة ، كما يتطلب نقله استهلاك طاقة معينة . يستخدم الهواء على نطاق واسع في تفاعلات الأكسدة اللازمة لصناعة أحماض الكبريتيك والنيتريك والفسفوريك ويمكن بأكسدة n- البيوتان الحصول بطريقة رخيصة على حمض الخليك ، وتحضر من n- البارافينات (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) الكحولات التي تعتبر مادة أولية في صناعة المنظفات (detergents) . وتعطى أكسدة الاثيلين أكسيد الاثيلين والأسيتالدهيد ، ويحضر الفينول والأسيتون من الكيل بنزولات .

وجميع هذه التفاعلات تقريبا تفاعلات حفزية ، وبالتالي ، فان الهواء يجب أن يكون خاليا من المواد ، التي تسمم الحفازات ، ومن الغبار ، وفي بعض الحالات ينبغي أن يكون جافا وخاليا من الرطوبة .

والهواء مادة أولية في تحضير الأوكسجين والنيتروجين والنيون والأرجون وغيرها من الغازات التي يلعب من بينها الغازان الأولان ( الأوكسجين والنيتروجين ) دورا كبيرا في الصناعة الكيميائية الحديثة .

اعط أمثلة على استخدام الأوكسجين النقي ( أو النجاري ) في الصناعة . ما هي الصناعات التي يستخدم فيها حاليا ؟ كيف يستعمل النيتروجين ؟

ان استبدال الهواء بالأوكسجين يساعد الى حد كبير على تنشيط العمليات الانتاجية . ولقد درس مبدأ عملية تحضير الأوكسجين من الهواء دراسة دقيقة بحيث يسمح بتقييم جميع الطرائق الممكنة لتحضيره صناعيا . وتم تصميم أجهزة حديثة لهذا الغرض . كما وتبنى وحدات صناعية ذات استطاعة كبيرة . ويحصل مع الأوكسجين في آن واحد على النيتروجين ومواد أخرى الأمر الذي ينعكس ايجابيا على الاقتصاد . ومع ذلك ، فان بالرغم من أن تجزئة الهواء تتطلب طاقة كبيرة نسبيا الا أن استخدام الأوكسجين في الصناعة لا يزال محدودا . ومن الممكن ، على كل حال ، أن نتوقع انخفاضا في استهلاك الطاقة ، التي تنضاهل تكلفتها تدريجيا وبالتالي استخدام الأوكسجين على نطاق أوسع .

٧- دور الماء في الصناعة الكيميائية . مشكلة توفير المياه

عند الاجابة على سؤال حول دور الماء تخطر في البال ، مثلا ، طرائق تحضير الأحماض المعدنية والقلويات وعمليات الحلمأة ( hydrolysis ) والاماهة ( hydration ) وغيرها .

اكتب معادلات ستة تفاعلات ( أو أكثر ) صناعية يشترك فيها الماء كمادة أساسية . ما هي الشروط الواجب توفرها في الماء المستعمل ككاشف كيميائي ؟

عندما يراد أن يكون المنتج خاليا من الشوائب ، فانه من المستحسن عندئذ أن يتزع منه الماء مسبقا . ولهذا السبب يستخدم غالبا ناتج التكثيف ( condensate ) .

يستخدم الماء كمذيب بكميات كبيرة . وهو أرخص المذيبات وأكثرها توفرا . فهو يذيب العديد من المواد الصلبة والسائلة والغازية . وهذا يساعد على الامتعاة بالماء ليس فقط لغرض الاذابة بل ومن أجل تنقية المواد ، وبخاصة المخاليط الغازية ، من الشوائب غير المرغوب فيها كأكسيد الكربون مثلا وغيره .

ما هي الصناعات التي يستخدم فيها الماء كمذيب ؟

لتتوقف الآن عند دراسة أحد مجالات استخدام الماء في الصناعة الكيميائية . لا شك وأنكم لاحظتم منذ بدء تعرفكم على الكيمياء أن هذا العلم مرتبط ارتباطا وثيقا بعلم الطاقة . فما أن نرغب في اجراء تفاعل كيميائي حتى نتطلع الى عود الثقب كى نشعل الغاز أو الكحول في المصباح . وبالفعل ، فان القسم الأكبر من التفاعلات الكيميائية لا يجرى بسرعة كافية الا عند درجات حرارة مرتفعة . والعديد من التفاعلات يحتاج الى طاقة تصرف على التحول الكيميائي . فما هي علاقة هذه الأمور بمسألة استهلاك المياه في المصانع الكيميائية ؟ هنا يجب الانتباه الى ناحيتين : ( ١ ) ينبغي التحكم بدرجة حرارة التفاعل ضمن مجال معين وذلك باعطاء أو تصريف الحرارة ، ( ٢ ) يجب الاستفادة من حرارة التفاعلات الكيميائية والحرارة المنتشرة عن منتجات الساخنة . ففي أغلب الحالات ، لا يوجد أفضل من الماء لهذا الغرض . فهو أرخص وأوفر حامل للحرارة .

يمكن أن نستخلص مما ذكر أعلاه نتائج هامة حول دور الماء في الصناعة الكيميائية . فالمصانع الكيميائية تحتاج ، كقاعدة عامة ، الى كميات هائلة من المياه تبلغ أحيانا آلاف الأطنان لكل طن واحد من المنتج . ويجب المحافظة على المياه لأنها تها ( كيف يتم ذلك ؟ ) لعملية الانتاج . ولن تكفى المياه اذا جرى استهلاكها بشكل عشوائي . والحل الوحيد للخروج من هذه

الحالة ، التي أخذت تتفاقم في الوقت الحاضر يكمن في خفض استهلاك المياه على أن يتم ذلك ، بالدرجة الأولى ، عن طريق استعمالها لأكثر من مرة .

٨ - لماذا لا نتحول المادة الأولية بأكملها الى منتجات في المصانع ؟ وما هي الظروف التي تساعد على استخدام المادة الأولية بشكل اقتصادي؟

ان مشكلة العناية بالمادة الأولية من أهم المشاكل في الصناعة الكيميائية بوجه خاص . ففي أغلب الأحيان تشكل النفقات على المادة الأولية نسبة عالية جدا في سعر تكلفة المنتجات الكيميائية ، وخاصة عندما تستخدم المنتجات الصناعية ( كالهيدروجين في تخليق النشادر مثلا ) . ولهذا فان جهود الباحثين والمصممين للأجهزة الكيميائية والقائمين على الانتاج موجهة نحو ايجاد الظروف التي يمكن عندها الحصول من كمية معينة من المادة الأولية على أكبر كمية ممكنة من المنتج .

اجر عملية حسابية بسيطة : نفرض أن سعر تكلفة طن واحد من منتج كيميائي ما يساوي ١٠٠٠ وحدة نقدية . وتتكون هذه القيمة من سعر المادة الأولية البالغ ٨٠٠ وحدة نقدية ومصاريف أخرى تقدر ب ٢٠٠ وحدة نقدية . ولنفرض أننا استطعنا تغيير ظروف عملية الانتاج بحيث أن كمية المادة الأولية اللازمة لانتاج طن واحد من هذا المنتج قد انخفضت بنسبة ١٠٪ في حين بقيت المصاريف الأخرى ( كنفقات العمل واستهلاك الطاقة والماء وغيرها ) على حالها . ما هي نسبة انخفاض سعر تكلفة المنتج ؟

لقد كانت المراحل الأولى من دراستكم للكيمياء مخصصة لحساب كمية النواتج المتكونة من كمية معلومة من المواد الأصلية . فكنتم تكتبون معادلات التفاعلات الكيميائية وتجرون هذا الحساب بالاستعانة بقانون حفظ كتلة المواد أثناء التفاعلات الكيميائية ودراسة البناء الذري الجزيئي للمادة . وهذا يسرى على جميع الحسابات الكيميائية الهندسية أيضا ذلك لأن هذه الطريقة تسمح بتعيين « سقف » المنتج أي المحصول القياسي ( حيث يحسب

من معادلة التفاعل الكيميائي ) . ويجرى الحساب ، كما تعرفون ، في الوحدات الكيميائية ، أي المولات ( الجزيئات الجرامية ) . وفي وحدات الكتل أو الحجم كالتن أو الأمتار المكعبة مثلا .

احسب المحصول القياسي لحمض الكبريتيك ( معتبرا أنه نقي ١٠٠٪ ) المحضر من البيريت ، الذي يحوى حسب نتائج التحاليل ٤٥٪ كبريت . ملحوظة : يعتمد الكثير من الطلبة عند حل مثل هذه المسائل الى كتابة المعادلات الكيميائية لجميع التفاعلات الجارية ابتداء من المادة الأولية حتى المنتج . فلحل هذه المسألة لا تكتبوا المعادلات ولا تفكروا بالتفاعلات التي يتكون بموجبها حمض الكبريتيك من البيريت .

وفي المصانع يكون محصول المنتج أقل من المحصول القياسي ، حيث يسمى عندئذ بالمحصول العملي ، ويعبر عنه غالبا بالنسب المثوية من كمية المنتج المتكونة حسب معادلة التفاعل الكيميائي .

احسب كمية حمض الكبريتيك ( معتبرا أنه نقي ١٠٠٪ ) المحضر من طن واحد من البيريت الحاوي على ٤٥٪ كبريت ، علما بأن محصول أكسيد الكبريت رباعي التكافؤ المستحضر من البيريت يساوي ٩٨٪ وأن محصول أكسيد الكبريت سداسي التكافؤ يساوي ٩٩٪ وأخيرا يبلغ محصول حمض الكبريتيك ٩٩٪ .

استعن بنتيجة حل المسألة السابقة وبالنصيحة المذكورة أعلاه . اذا راقبتم طريق معالجة المواد ابتداء من مكان التنقيب عن المادة الأولية أو مكان انتاجها حتى المستودع الذي يخزن فيه المنتج الجاهز ، وتصورتكم المخطط التكنولوجي لعملية الانتاج ، راودتكم الفكرة التالية وهي أن قسما من المواد قد يضع بكل سهولة أثناء عمليات الشحن والتفريغ والنقل نظرا لعدم كمال الأجهزة والآلات . والحقيقة أن هذه المشاكل قائمة الا أن وسائل معالجتها والتخلص منها واضحة ألا وهي تكتيم ( hermatization ) أجهزة النقل والتفاعل ومكننة أعمال الشحن والتفريغ وغيرها . وهناك عقبات أخرى أكثر تعقيدا تقف أمام الحصول على المحصول القياسي ، وهي تنحصر

في جوهر التفاعلات الكيميائية نفسها . وسنركز الانتباه عليها في هذا الكتاب .  
وإليك أهم ثلاثة منها :

١ - بالنظر الى عكسية التفاعلات الكيميائية ، فإنه يتم اختبار الظروف اللازمة لاجرائها والملائمة لالتزيح التوازن في اتجاه تكوين نواتج التفاعلات . ولكن يظهر في غالب الأحيان أن إزاحة التوازن كليا مسألة صعبة ، وأحيانا ، غير ممكنة من الناحيتين النظرية والعملية .

٢ - لما كانت سرعة التفاعلات الكيميائية تتعلق بتركيز المواد المتفاعلة ، فإن هذه السرعة تصبح بطيئة جدا عند الاقتراب من نهاية التفاعل الأمر الذي يحرمانا من استغلال المواد المتفاعلة على أكمل وجه .

٣ - إن العديد من التفاعلات ، وبخاصة تلك التي تشترك فيها مواد عضوية ، قد لا تجرى في اتجاه واحد وإنما في اتجاهين أو أكثر حيث تتكون عندئذ الى جانب المنتج المرغوب (المطلوب) منتجات أخرى ثانوية وحتى غير ضرورية . وكثيرا ما يتعدى تفاعل هذه المنتجات . ولحل مسألة الاستفادة الكلية من المادة الأولية يعتمد على النظريات الأساسية في الكيمياء الفيزيائية وهي : التوازن الكيميائي والحركية (الكينيتيكا kinetics) والكيمياء والحفز (catalysis) والنظريات التي تربط بين القدرة التفاعلية للمواد وبنائها .

#### ٩ - ما هي المعطيات اللازمة لحساب المحاصيل العملية للمنتجات ؟

إن أهمية المعطيات المتعلقة بالمحصول العملي للمنتج تفرض علينا تحديدها بصورة دقيقة .

يجب ، قبل كل شيء ، معرفة تركيب المادة الأولية : نسبة المادة الأساسية فيها (كنسبة ثنائي كبريتيد الحديد في البيريت مثلا) و تركيب الشوائب وكميتها . ولما كانت تركيب المادة الأولية غير ثابت (يتراوح ضمن مجالات مسموح بها حسب المواصفات الرسمية) ، لذا ينبغي توفر المعطيات حول كل دفعة منها . ومن الضروري ، بعد ذلك ، أن نراقب التغيرات التي تطرأ على المواد في كل مرحلة من مراحل الانتاج . ولهذا الغرض ، تجرى

تحاليل كيميائية على جميع المنتجات الوسيطة . ففي عملية انتاج حمض الكبريتيك من البيريت مثلا ، يجرى التحليل على الغاز المنطلق من الفرن ، وعلى الرماد (مخلفات الفحم المحترق cinders) ، والغبار المسحوب من الغاز ، والمخاليط الغازية عند مدخل ومخرج جهاز التلامس ، كما يجرى تحليل المنتج أيضا . هذا وتعين كمية كل المادة الأولية والمنتجات وكذلك حجوم الغازات المارة عبر الجملة في وحدة الزمن .

وينظم الميزان المادي (material balance) اعتمادا على نتائج تحليل المادة الأولية والمنتجات الوسيطة والنهائية مع الأخذ بعين الاعتبار كميات هذه المواد وغيرها من المعطيات الأخرى . ويعكس هذا الميزان جميع التحولات التي تطرأ على كتل المواد أثناء العملية . ويتألف قسم الواردات في الميزان من كتل جميع المواد التي تخضع للمعالجة . أما قسم المصروفات أو الاستهلاك ، فيتألف من كتل جميع المواد الناتجة . وتتخذ وحدة كتلة المنتج أو المادة الأولية أساسا لتنظيم الميزان المادي . هذا وبحسب ، اعتمادا على الميزان المادي ، المحصول العملي للمنتج بالنسبة المثوية من المحصول النظري أو بالأطنان لكل طن واحد من المادة الأولية .

وكمثال على ذلك ، نورد فيما يلي الميزان المادي لحمض (حرق) البيريت خلال ساعة واحدة وذلك حسب المعطيات المستقاة من المصنع :

المواد	الكميات الواردة بالكيلو جرامات	المواد	الكميات المستهلكة بالكيلو جرامات
بيريت	18718	ثنائي أكسيد الكبريت	10337
ماء البيريت	1198	ثالث أكسيد الكبريت	129
موايد حديد	19100	أكسجين	1063
موايد سلف	208	نيتروجين	27600
		بخار ماء	1006
		رماد	11038
المجموع	99724	المجموع	99724



يبلغ نصيب النفقات على الطاقة في سعر تكلفة العديد من المنتجات الكيميائية كالكالور والفسفور وكربيد الكالسيوم نسبة قدرها ٥٠ ٪ وأكثر. وتعلمون أن العديد من التفاعلات الكيميائية لا يجرى بسرعة كافية الا عند درجات حرارة مرتفعة ، ولهذا تسخن مسبقا المواد الأصلية . وتصرف طاقة على اجراء التفاعلات الاندوثرمية ( الماصة للحرارة endothermic ) أيضا . ويعار في الوقت الراهن اهتمام كبير لمسألة خفض الاستهلاك النوعي للطاقة . فالورشات الكيميائية تزود بمراجل وعنفات بخارية ومبادلات حرارية يسخن فيها الماء أو المواد الأخرى على حساب الحرارة التي تحملها منتجات التفاعل ، أى أن الورشات الكيميائية تتحول الى ورشات كيميائية طاقة . وفي حال الحرص على الطاقة يمكن انتاج العديد من المنتجات ( كالنشادر وحمض النيتريك وغيرها ) بالاستعانة بحرارة التفاعلات الكيميائية .

ولحساب مصروف الطاقة تنظم موازين طاقة تسمح بتعيين كيفية استخدام الطاقة وأين تضيع ومن ثم تحدد الطرق الواجب اتباعها للاقلال من ضياع هذه الطاقة . وكمثال على ذلك نورد فيما يلي الميزان الحرارى لحرق البيريت خلال ساعة واحدة ، وذلك حسب المعطيات المستقاة من المصنع :

المواد	الكمية الواردة بآلاف الكيلوجولات	المواد	الكمية المستهلكة بآلاف الكيلوجولات
حرارة احراق البيريت	١٠٠٦٥٧	حرارة الغازات	٤٦١٢٨
حرارة البيريت والهواء	١٣٠٧	حرارة الرماد	٨٣٨٠
		كمية الحرارة الضائعة في الوسط المحيط	١٠٢٢
		تحضير بخار الماء من الماء المبرد	٤٦٤٣٤
المجموع	١٠١٩٦٤	المجموع	١٠١٩٦٤

لقد لاحظ ك . ماركس امكانية الحل الايجابى لهذه المشكلة حيث أكد معتمدا على تطور الصناعة فى منتصف القرن الماضى على أن : « الصناعة الكيميائية تعطى أسطح مثال على استخدام النفايات . فهى لا تستخدم نفاياتها الخاصة وتجعلها تطبيقات جديدة فحسب بل وتستخدم أيضا النفايات الناتجة من مختلف فروع الصناعة الأخرى ، وتحول ، مثلا ، قطران الفحم الحجري الذى كان يعتبر سابقا عديم الفائدة الى أصبغة أنيلينية وألزيارين وتصنع منه فى الأونة الأخيرة الأدوية أيضا » .

والآن ، تحتل قضية استخدام النفايات مكانة هامة نظرا لأن التفاعلات الكيميائية لا تموتنا بعدد أكبر من المنتجات المتنوعة الثمينة فحسب ، بل وانها تعتبر السبب فى تلوث الجو والمياه بالمواد الضارة . ويكمن الحل الأساسى لمكافحة تلوث البيئة فى انشاء صناعات خالية من النفايات الضارة وتستخدم فيها المادة الأولية بشكل اقتصادى ومجمع . وكمثال على الاستخدام المجمع للمادة الأولية نخص بالذكر طريقة معالجة الأباتيت الخبيثى التى صممت فى الاتحاد السوفيتى وتنفذ حاليا فى الصناعة . فالصخور الأباتيتية النفيليتية تقسم الى أباتيت ونفيليت ( nephelite ) حيث يستخدم الأباتيت فى تحضير الأسمدة الفوسفورية والأملاح الفلورية والجص فى حين تصنع من النفيليت الصودا والبوتاس والاسمنت .

١٢ - ما هى التكنولوجيا الكيميائية وما هو موضوعها ؟

ان التعرف ، ولو مبدئيا ، على مهمات الصناعة الكيميائية الحديثة يؤكد أن تطور هذه الصناعة لا يمكن أن يتحقق الا بالاعتماد على العلم

الذي يسمى بالتكنولوجيا الكيميائية . كيف اشتقت كلمة « التكنولوجيا » ؟  
تشتق هذه الكلمة من كلمتين يونانيتين : الأولى - techné وتعنى فن أو  
مهارة ، والثانية - logos وتعنى علم . والحقيقة أن تنفيذ العمليات الكيميائية  
المعقدة الحديثة لا يمكن أن يتم الا على أيدي عمال مهرة أى فنانيين في  
عملهم .

يمكن تعريف التكنولوجيا الكيميائية بأنها علم يبحث في أفضل الطرائق  
المستخدمة في صناعة المنتجات الصناعية بواسطة التفاعلات الكيميائية .

وهذا التعريف يطرح أمامنا السؤال التالى : ما هى الصناعات التى يمكن  
اعتبارها صناعات كيميائية ؟ فالتفاعلات الكيميائية تستخدم الآن على نطاق  
واسع فى العديد من فروع الصناعة كصناعة النسيج والصناعة البترولية وغيرها .  
وهى تشكل أساس العمليات الانتاجية فى الصناعة الكيميائية . وبدخل فى  
عداد هذه الصناعة تحضير الأحماض اللاعضوية والقلويات والأسمدة المعدنية  
والأصبغة ومواد التصوير والأدوية والمواد البلاستيكية والألياف الكيميائية  
والكاوتشوك .

متى ظهرت التكنولوجيا الكيميائية ؟

من المتعذر تحديد الزمن الذى تعرف فيه الانسان على تفاعل الاحتراق  
( الذى يشغل حتى الآن اهتمام العديد من الباحثين ) الا أنه من السهل تصور  
مدى القفزة التى ساهم بها هذا الاكتشاف فى تطور البشرية . فلقد مرت عدة  
آلاف من السنين على الوقت الذى كان فيه الناس يستخدمون النار لتحميم  
السلع المصنوعة من الغضار أو الطين ولصهر الفلزات الفطرية ( native metals ) .  
والمصريون القدماء والصينيون والهنود والغريق والروم كانوا يستخدمون بشكل  
واسع الأصبغة ومواد الدباغة والسلع المصنوعة من النحاس والقصدير والبرونز  
( سبيكة من القصدير والنحاس ) والفضة والرصاص والحديد . وفى القرون  
الوسطى اكتشفت أحماض الهيدروكلوريك والكبريتيك والنيتريك وتمت دراسة  
العديد من المعادن ، ومما لا يقل أهمية عن ذلك هو أنه قد وضعت طرائق

للبحث : كالذوبان والتبلور ، والتجفيف والترشيح وغيرها . بيد أن نشوء  
التكنولوجيا الكيميائية ، كغيرها من العلوم التكنولوجية ، مرتبط بالثورة  
الصناعية وبظهور الصناعة الآلية . فهذه الأخيرة تتميز عن الصناعة الحرفية  
فى أنها عبارة عن تطبيق تكتيكي للعلوم الأساسية التى تعتمد على منجزات  
علمى الميكانيكا والطاقة « فالغزل الآلى فرض ضرورة النسيج الآلى ، وكلاهما  
معا أظهرتا الحاجة الى ثورة ميكانيكية - كيميائية فى صناعة الجير والطباعة على  
الأقمشة والصبغة » .

ظهرت التكنولوجيا الكيميائية فى النصف الثانى من القرن الثامن عشر .  
ومنذ منتصف القرن التاسع عشر تتوطد العلاقة بين الكيمياء والزراعة حيث بدأ  
انتاج الأسمدة المعدنية ، وهو اليوم منتشر على نطاق واسع ويستمر نموه  
بوتائر سريعة جدا . ويسجل النصف الثانى من القرن التاسع عشر نجاحات  
رائعة جديدة فى التكنولوجيا الكيميائية نذكر منها التخليق الصناعى للأصبغة  
والأدوية . وتشير بداية القرن العشرين الى نجاح فى التكنولوجيا الكيميائية لا  
يزال يثير الدهشة حتى الآن . فبعد قرن كامل من الفشل استطاع العلماء ،  
بتطبيقهم الأفكار التكنولوجية الجديدة ، أن يحلوا قضية ارتباط نروجين  
الهواء بالهيدروجين .

وتمر العقود الأخيرة من عمر الصناعة الكيميائية تحت شعار تطوير  
صناعة المواد البوليمرية . وفى هذا المجال تتجه التكنولوجيا الكيميائية نحو  
تلبية الحاجات الملحة للناس ، أى تأمين الألبسة والأحذية وغيرها من الحاجات  
الضرورية الأولية .

ان طرق تطور كل من الكيمياء والتكنولوجيا الكيميائية مرتبطة ارتباطا  
وثيقا . ولا يجوز التفكير فى أن التكنولوجيا الكيميائية تسير وراء الكيمياء  
مستخدمة نجاحات هذه الأخيرة فى حل المهام الصناعية الملحة . فالحقيقة  
أن تراطب هذين العلمين ، وتأثير كل منهما على الآخر قضية أعقد من ذلك  
بكثير . وهكذا فان احتياجات الصناعة فرضت على التكنولوجيا الكيميائية  
بعض القضايا المتعلقة بايجاد طريقة تلامسية لصناعة حمض الكبريتيك  
وتخليق النشادر والبوليمرات ، الأمر الذى ساهم ، بدوره ، فى تطوير فروع

علم الكيمياء كالثرموديناميكا الكيميائية والحركية الكيميائية والحفز وكيمياء البوليمرات . فاعتمادا على هذه الفروع تجيب التكنولوجيا الكيميائية على أهم الأسئلة التي تطرحها الحياة .

تسم المرحلة الحديثة في تطور التكنولوجيا الكيميائية بالارتقاء الى مستو أعلى . فاهتمامها الآن مركز على اكتشاف القوانين العامة لتوجيه التفاعلات الكيميائية في الصناعة . وهي تتقدم في هذا المجال الا أنها لا تزال في بداية الطريق . هذا ويعود تطور الصناعة الكيميائية بخطوات سريعة في المرحلة الراهنة الى أن حل المشاكل التكنولوجية الجديدة يعتمد أكثر فأكثر على القوانين العامة في التكنولوجيا الكيميائية .

#### أسئلة وواجبات

ستجدون في هذا الكتاب فقرات تحمل هذا الاسم . وتتلخص مهمتكم هنا في تعميم المادة التي تمت دراستها ثم الاعتماد عليها في صياغة بعض القوانين العامة في التكنولوجيا الكيميائية . وستجدون هنا أسئلة مكررة وواجبات أيضا .

١- ما هي الدلائل التكنيكية - الاقتصادية الأساسية في نشاط المؤسسة الكيميائية ؟

الجواب : تلتزم المؤسسة بتنفيذ الخطة الموضوعة أمامها والتي تشمل كمية المنتجات وتشكيلتها . ويجب أن تتطابق نوعية المنتجات مع المواصفات الرسمية وأن تستغل المادة الأولية على أكمل وجه : يجب معالجتها بشكل مجمع والقضاء على النفايات والاستفادة منها . ويجب أن تكون الطاقة المستهلكة في وحدة المنتج ( الاستهلاك النوعي ) أقل ما يمكن ، ولتحقيق ذلك ينبغي الاستفادة من حرارة التفاعلات الكيميائية واستغلال الحرارة التي تحملها منتجات التفاعل . وأخيرا يجب ألا تكون المؤسسات الكيميائية مصدرا لتلوث البيئة .

٢- ما هي العلامات التي تصنف بموجبها المنتجات الكيميائية ؟ وما هي خصائص كل تصنيف منها ؟

٣- ما هي أنواع المواد الأولية المستخدمة في الصناعة الكيميائية ؟ وفي أي اتجاه تسير عملية تغيير مصادر المادة الأولية اللازمة للصناعة الكيميائية ؟

٤- هل يمكن اعتبار الهواء مادة أولية كيميائية ؟ اذكر أمثلة على ذلك .

ما هي الشروط الواجب توفرها في الهواء المستخدم لهذا الغرض ؟

٥- لآية أغراض يستخدم الماء في المصانع الكيميائية ؟ ما هو المبدأ الأساسي لاستخدام الماء في المؤسسات الكيميائية العصرية ؟

٦- ما هو الفرق بين المحصول العملي والمحصول القياسي للمنتج ؟ كيف يحسب كل من المحصول العملي والقياسي ؟ لماذا لا يمكن التوصل في المصانع الى محصول كامل مئة في المئة من المنتج ؟

٧- عرف الميزان المادى والميزان الطاقى لعملية الانتاج . ما هي المعطيات التي ينظم بموجبها هذان الميزانان ؟ ماذا يعطى تحليل هذين الميزانين ؟

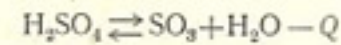
## تكنولوجيا المنتجات اللاعضوية

### الباب الأول . حمض الكبريتيك

١ - لماذا يعتبر حمض الكبريتيك واحدا من أهم المنتجات الكيميائية ؟

لقد سمعتم مرارا أن حمض الكبريتيك هو أساس الصناعة الكيميائية . وهذه حقيقة قائمة ، إذ لا يوجد مجال واحد في الصناعة الكيميائية الا ويستخدم فيه هذا الحمض . فهو يستخدم في معالجة الفولاذ والبتترول ولشحن المركبات (البطاريات أو المدخرات accumulators) وأغراض أخرى يزيد عددها على الألف .

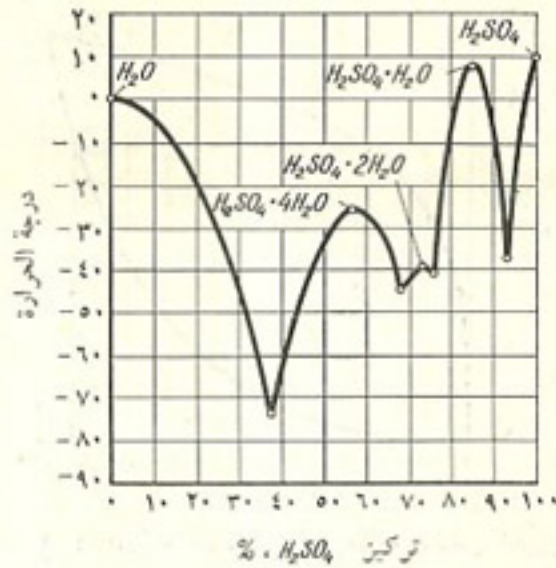
ما هو السبب في استخدام حمض الكبريتيك بهذا الشكل الواسع ؟ للإجابة على هذا السؤال يجب قبل كل شيء دراسة خواص هذا الحمض . يتبلور حمض الكبريتيك اللامائي عند درجة حرارة مرتفعة (+ ١٠,٣١ م°) . وعند درجات أعلى من الدرجة ٢٠٠ م° يجرى التفاعل العكوس (reversible) الأندوثرمي :



وعند الدرجة ٥٠٠ م° تقريبا يتزاح هذا التوازن كليا في اتجاه تكوين منتجات التفكك .

يكون حمض الكبريتيك مع الماء محاليل مختلفة التراكيز حيث تنطلق عندئذ كمية كبيرة من الحرارة (عند تحضير محاليل مخففة من حمض الكبريتيك في المخابر ينبغي اتخاذ اجراءات امن خاصة) (فما هي هذه الاجراءات؟؟) .

ألا يدل انتشار الحرارة الشديد في هذه العملية على أن الذوبان يرافقه تفاعل كيميائي هو ، على ما يبدو ، تفاعل اتحاد حمض الكبريتيك مع الماء ؟



شكل ١ : درجات تبلور المحاليل المائية لحمض الكبريتيك

فإذا تكونت - هيدرات (hydrate) حمض الكبريتيك هنا ، أمكن الكشف عنها بدراسة علاقة درجة تجمد المحلول بتركيز الحمض . فهناك ثلاث نهايات عظمى على المنحنى البياني (شكل ١) : تكون درجة التجمد أكبر ما يمكن عند المحاليل التي يتحد فيها مول واحد من حمض الكبريتيك مع أربعة مولات أو مولين أو مول واحد من الماء . واستنادا الى هذه المعطيات وغيرها نستنتج أن حمض الكبريتيك يكون مع الماء هيدرات رباعية .  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$  وهيدرات ثنائية  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$  وهيدرات أحادية  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  . ومن المحتمل أن تتفكك الهيدرات مكونة ايونات الهيدرونيوم (hydronium ions)  $H_3O^+$  و  $SO_4^{2-}$  و  $HSO_4^-$  .

ما هي استعمالات المجففات (desiccators) المخبرية ؟ ما هو السائل الموجود في الجزء السفلي من المجفف ؟ كيف تفسر قدرة حمض الكبريتيك على سحب الماء من المواد الأخرى : القدرة على نزع الماء (dehydration) .

لننظر مرة أخرى الى الشكل ١ : نلاحظ أن بعض المحاليل تتجمد عند درجات حرارة أخفض بكثير من درجة تجمد الماء أو حمض الكبريتيك أو

كيف يمكن الحصول في مخبر كيميائي على حمض كبريتيك تركيزه ٦٥٪ وذلك انطلاقا من حمض كبريتيك تركيزه ٤٠٪؟ هل يمكن فصل الخليط الأزيوتروبي بالتسخين؟ لا توجد على الرسم البياني نقطة غليان حمض الكبريتيك ذي التركيز ١٠٠٪. علل سبب ذلك.

يدوب ثالث أكسيد الكبريت جيدا في حمض الكبريتيك. ويسمى المحلول المتكون عندئذ بالأوليوم. فمثلا، يسمى المحلول الحاوي على ٢٠٪ من ثالث أكسيد الكبريت في حمض الكبريتيك بالأوليوم ذي التركيز ٢٠٪.

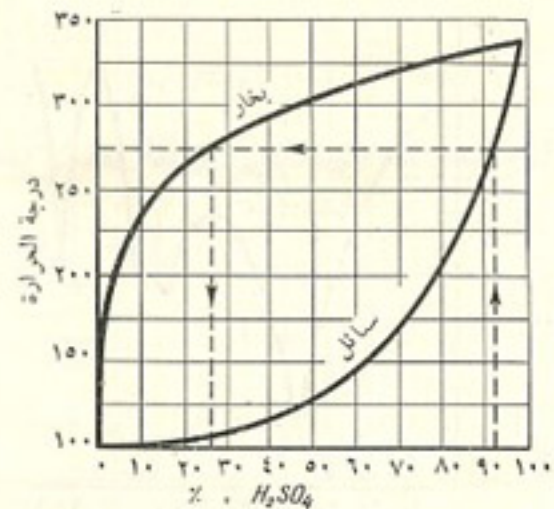
تعلمون أن حمض الكبريتيك يتفكك في الماء وأن درجة تفككه كبيرة، فهو حمض قوى. ويتمتع حمض الكبريتيك المركز بخواص مؤكسدة. فهو يتفاعل مع العديد من المركبات العضوية مكونا أحماضا سلفونية، وتسلفن المركبات العطرية (الأروماتية) بسهولة. وحمض الكبريتيك ذو خواص حفزية. فهو يعجل (يسرع) ألكلة (alkylation) الايسويوتان بالأوليفينات.

وعلى هذا الأساس، فإن حمض الكبريتيك يتمتع بخواص تسمح باستخدامه في نواح متعددة.

ولاحظوا أن المادة الأولية اللازمة لصناعته متوفرة في الطبيعة بكميات كبيرة. والتثقيب عنها ليس بالأمر الصعب. أما طرائق انتاجه، فليست معقدة نسبيا. ولهذا فإن سعر تكلفته غير مرتفع.

#### ٢- تطبيقات حمض الكبريتيك

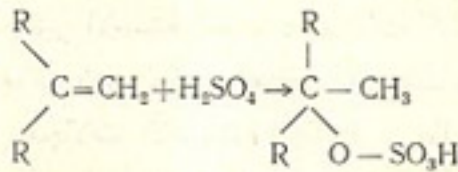
يبدو من استعراض خواص حمض الكبريتيك أن هذا الحمض يستخدم في تحضير أحماض أخرى، كتحضير حمض فلوريد الهيدروجين من الفلوريد (Fluorite  $CaF_2$ ) وتحضير حمض الفوسفوريك من الفوسفورينات وكذلك تحضير مختلف أنواع الكبريتات.



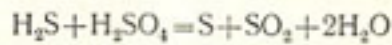
شكل ٢ : درجات غليان المحاليل المائية لحمض الكبريتيك

هيدراته. فمثلا، يتجمد المحلول الحاوي على ٩٣,٣٪  $H_2SO_4$  عند الدرجة -٣٧,٨٥° م ويتجمد المحلول الحاوي على ٣٨٪ من حمض الكبريتيك عند الدرجة -٧٤,٥° م. وتسمى هذه المخاليل التي تتمتع بدرجة تجمد صفري بالمخاليل اليوتكتية (eutectic mixtures) (اليوتكتيك كلمة يونانية الأصل eutéktos وتعني «سهل الانصهار»).

ما هي درجات غليان المحاليل المائية لحمض الكبريتيك وما هو تركيب كل من المحلول الغالي والبخار؟ كما نرى على الرسم البياني (الشكل ٢)، فإن درجة الغليان ترتفع عند ازدياد تركيز الحمض (حتى ٩٨,٣٪). وبمقارنة منحنيي السائل والبخار (يمدد الخطان الأفقيان الموافقان لهذه الدرجة أو تلك) نرى أن الماء وحده يتبخر من المحاليل المائية الحاوية على أقل من ٧٠٪ من حمض الكبريتيك. وعندما تغلي المحاليل الأكثر تركيزا يتبخر حمض الكبريتيك أيضا إلا أن تركيزه في البخار يكون أقل منه في السائل. ويستمر حدوث هذه الظاهرة إلى أن يتكون حمض تركيزه ٩٨,٣٪. فعند تبخر هذا الحمض يتكون بخار ذو تركيب مماثل لتركيب السائل. ويسمى هذا الخليط عندئذ بالخليط الأزيوتروبي (azeotropic mixture)،



وتتأكسد جزئياً بحمض الكبريتيك المركبات الكبريتيدية الموجودة في القطارات (distillates) البترولية . فمثلاً يتأكسد كبريتيد الهيدروجين معطياً الكبريت وثاني أكسيد الكبريت :



ويلعب حمض الكبريتيك دور المادة الحفازة في تفاعل ألكلة الايسوبيوتان بالبيوتيلينات وفي التفاعلات المماثلة المستخدمة في انتاج مكونات ذات عدد أوكسيني مرتفع من البنزين كالايسوأوكسينات مثلاً .

اكتب معادلة تفاعل ألكلة الايسوبيوتان .

ولقد تبديلت مجالات استخدام حمض الكبريتيك خلال المئتي عام التي مرت على ظهور صناعته . فقد تم التخلي منذ زمن بعيد عن طريقة تحضير كل من حمض الهيدروكلوريك والصودا من ملح الطعام عن طريق كبريتات الصوديوم . وينخفض انتاج الأسمدة النتروجينية أي كبريتيك الأمونيوم . وفي صناعة الكوك ، حيث يلتقط النشادر الموجود في غاز الكوك بواسطة حمض الكبريتيك ، يستبدل هذا الأخير بحمض الفوسفوريك (لماذا ؟) . وتستهلك كميات كبيرة من حمض الكبريتيك في مصانع انتاج السوبرفوسفات العادية الا أن انتاج هذه المادة لا يزداد . وينخفض استهلاك حمض الكبريتيك في عملية تسميم الفولاذ حيث بوشر باستعمال حمض الهيدروكلوريك بدلا منه . وتطبق في الصناعة البترولية طرائق تنقية أكثر تطوراً ولا تحتاج الى حمض الكبريتيك .

يبد أن الطلب على حمض الكبريتيك لا يتضاءل وانما يزداد باستمرار نظراً لظهور مجالات استهلاك جديدة تحل محل المجالات القديمة . فهو يستخدم بكميات متزايدة في صناعة حمض الفوسفوريك الذي يلعب دور

اكتب معادلات تفاعلات التحضير التالية وبين ظروف الحصول عليها :

أ- تحضير كل من حمض فلوريد الهيدروجين وحمض الفوسفوريك وحمض الهيدروكلوريك من الأملاح الطبيعية .

ب- تحضير كبريتات الأمونيوم وكبريتات الحديدوز ( ناتج ثانوي في عملية تسميم الفولاذ ) وكبريتات الزنك وكبريتات التيتانيوم .

ما هو دور حمض الكبريتيك في انتاج الأسمدة المعدنية ؟

يستخدم حمض الكبريتيك على نطاق واسع كمادة نازعة للماء . فهو يستخدم مثلاً في تجفيف المخاليط الغازية . وتسمح القدرة على نزع الماء عند حمض الكبريتيك المركز ، بالإضافة الى درجة غليانه المرتفعة ، بالاستعانة به عند نترجة (nitration) المواد العضوية .

اكتب معادلة تفاعل نترجة البترول . وفسر سبب ادخال حمض الكبريتيك في تركيب الخليط المترج .

تشكل خاصة حمض الكبريتيك في قدرته على سلفنة المركبات العضوية ، أساس صناعة أحماض البنزين السلفونية وغيرها من المنتجات العضوية ، التي تستخدم كمادة أولية في تخليق الأصبغة والأدوية والايونينات وغيرها .

اكتب معادلة تفاعل حمض الكبريتيك مع البنزين (البترول) .

وتطبق خاصة حمض الكبريتيك هذه في الصناعة البترولية وذلك من أجل تنقية البنزين والكيروسين والزيوت من الشوائب ، التي تتحول الى راتينجات عند تخزين المنتجات البترولية مما يؤدي الى تلويث هذه الأخيرة . فالشوائب تتفاعل مع حمض الكبريتيك حيث تتكون عندئذ إثيرات الحمض ومنتجات بوليمرية لا تذوب في المواد المراد تنقيتها . وهكذا تتكون إثيرات حمضية عند تفاعل الأوليفينات مع حمض الكبريتيك .

المادة الأولية في تحضير الأسمدة المركزة . وتستهلك كميات كبيرة منه في صناعة أكسيد التيتانيوم رباعي التكافؤ والمنظفات الاصطناعية وبعض الألياف الكيميائية . وتفرض مجالات الاستهلاك الجديدة شروطا جديدة على نوعية الحمض : فالطلب يزداد باستمرار على الحمض المركز والأوليوم وثالث أكسيد الكبريت ذي التركيز ١٠٠٪ .

ولقد تطور إنتاج حمض الكبريتيك ( الكميات محسوبة هنا على أساس أن الحمض نقي مئة في المئة ) في الاتحاد السوفيتي على النحو التالي :

الاعوام	الكميات بالآلاف الأطنان
١٩١٣	١٤٥
١٩٤٠	١٥٨٧
١٩٦٠	٥٣٩٨
١٩٦٥	٨٥١٨
١٩٧٠	١٣٠٥٩
١٩٧٥	١٨٦٤٥

٣ - انتقاء المادة الأولية

يدخل الكبريت في عداد العناصر الأكثر انتشارا على كوكبنا . وتبلغ نسبته في القشرة الأرضية حوالي ٠,٠٥٪ . وتعرف على الكرة الأرضية بمكامن غنية بالكبريت الفطري وكبريتيدات الحديد والنحاس والزنك والرصاص وكبريتات الكالسيوم والصدويوم والمغنسيوم . ويدخل الكبريت على شكل مركبات عضوية ولا عضوية مختلفة ، وأحيانا في حالته الحرة ، في تركيب المحروقات الطبيعية كالغازات الطبيعية والبتروول وأنواع الاردوزا والفحم الحجري والفحم البني ( الليجنيت lignite ) .

علل وجود الكبريت والكبريتيدات في تركيب المحروقات الطبيعية ؟ ولاختيار المادة الأولية ، التي يستحسن إنتاج حمض الكبريتيك منها

في الظروف المعينة ينبغي معرفة نوع المادة الأولية الأكثر توفرا والأرخص ثمنا وكذلك التباين في طرائق إنتاج حمض الكبريتيك من مختلف أنواع المادة الأولية .

ان عملية إنتاج الحمض من الكبريت أسهل من عمليات إنتاجه من المواد الأولية الأخرى . ويعتبر الكبريت المادة الأولية الأساسية في البلدان التي تحتوي على مكامن ضخمة من الكبريت الفطري . ففي بلدنا تضعف التنقيب في السنوات الأخيرة عن الكبريت الفطري ويزداد استخدامه في إنتاج حمض الكبريتيك .

توجد في الاتحاد السوفيتي مكامن ضخمة من الخامات الكبريتيدية : كالبيريت  $FeS_2$  وكبريتيدات الفلزات اللاحديدية . ففي السابق كان البيريت يعتبر المادة الأولية في صناعة حمض الكبريتيك ، في حين اعتبرت خامات الفلزات اللاحديدية مواد أولية في تحضير الفلزات فقط . ففي الحالة الأولى ، كان منتج الحرق أو التخميص الصلب الذي يحوى أساسا أكسيد الحديديك وشوائب قليلة من النحاس والفلزات الأخرى ، يذهب الى مستودع النفايات . وفي الحالة الثانية كانت تنطلق الى الجو كميات ضخمة من الغاز السام ، نظرا لأن حرق الخامات هو المرحلة الأولى من الإنتاج في مصانع التعدين .

هل يصح استخدام المادة الأولية بهذا الشكل ؟ هل من الممكن معالجة المادة الأولية بشكل مجمع ؟

يمكن استخدام الرماد المتكون أثناء حرق البيريت في صناعة حديد الزهر . وفي بعض الحالات ، يفضل من الناحية الاقتصادية أن يستخلص النحاس منه مسبقا كما ويستخلص الذهب عندما تزيد كميته عن ٠,٦ جرام في الطن الواحد . ويعتبر الرماد سمادا نحاسيا جيدا وفقيدا للتربة الخثية المجففة .

يوجه في الاتحاد السوفيتي في السنوات الأخيرة اهتمام كبير نحو الاستفادة من ثاني أكسيد الكبريت المتكون في مصانع تعدين الفلزات اللاحديدية : اذ تتزايد كل عام نسبة حمض الكبريتيك ، المتكون كمنتج

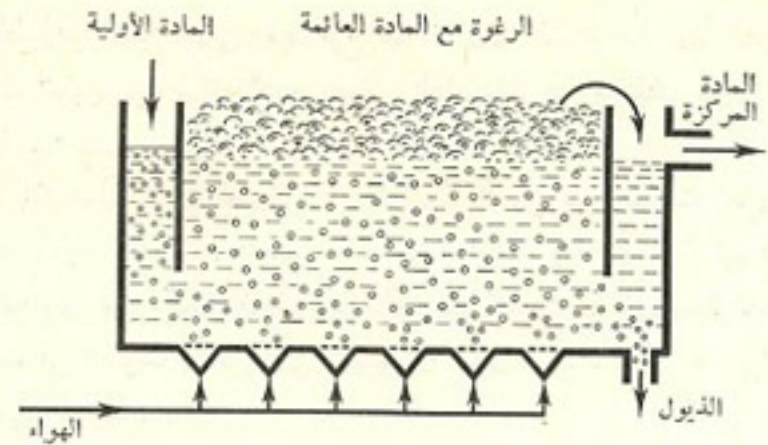
ويمكن تعميق التباين في القدرة على الابتدال عند المعادن بأن تضاف الى معلق مسحوق المادة الخام في الماء بعض المواد التي تمتز انتقائيا على سطح أحد المعادن بحيث تنخفض قدرته على الابتلال بالماء . وتوجد هذه الخاصة عند المواد العضوية المبنية بصورة لا متماثلة من اجزاء قطبية ولا قطبية ، كالأحماض الدهنية مثلا ، ويزداد ثبات مستحلب الهواء في الماء باضافة مواد مكونة للرغوة ، كزيت الصنوبر مثلا ، الى السائل .

هل يمكن استخدام مركبات الكبريت الداخلة في تركيب المحروقات الطبيعية في انتاج حمض الكبريتيك ؟

يستهلك القسم الأكبر من المحروقات الطبيعية في المحطات الكهربائية الحرارية ومحطات التدفئة المركزية والأفران الصناعية ، حيث تطرح الى الهواء كميات هائلة من ثاني أكسيد الكبريت الذي يصعب استخلاصه نظرا لتركيزه المنخفض . وهذه مشكلة من المشاكل الملحة التي يعمل الباحثون اليوم على حلها .

تتكون ظروف أكثر ملاءمة من الظروف السابقة وذلك أثناء المعالجة الكيميائية للوقود . ففي عملية تكويك الفحم الحجري ينتقل الجزء الأكبر من الكبريت الى غاز الكوك وذلك على شكل كبريتيد الهيدروجين غالبا . ومهما تنوعت الأغراض - التي يستخدم فيها غاز الكوك - سواء كوقود أو مادة التي يستخدم فيها غاز الكوك - سواء كوقود أو مادة أولية كيميائية - الا أنه يجب حتما تنقيته من كبريتيد الهيدروجين . هذا وتسمح طرائق التنقية المتبعة في المصانع بالحصول من كبريتيد الهيدروجين على الكبريت أو ثاني أكسيد الكبريت  $SO_2$  .

يحتوي العديد من الغازات الطبيعية القابلة للاحتراق على كبريتيد الهيدروجين الذي يجب أن يفصل منها أيضا . وبما أن التنقيب عن الغازات الطبيعية ينمو في الاتحاد السوفيتي بوتائر سريعة جدا ، لذا فان كبريتيد الهيدروجين يلعب دورا أكبر فأكثر كمادة أولية في صناعة حمض الكبريتيك . هذا وان عملية انتاج حمض الكبريتيك من كبريتيد الهيدروجين الخالي من الشوائب الضارة بالمادة الحفازة أسهل بكثير من عملية انتاجه من الخامات



شكل ٣ : عملية التعويم

ثانوى من هذه المادة الأولية ، في الحجم الكلى لانتاجه . وفي الوقت نفسه تتضائل نسبة تلويث البيئة .

تركز بالتعويم (flotation) العديد من خامات الفلزات اللاحديدية قبل الحرق حيث يحصل على المركز (concentrate) والنفاية ، وهى البيريت العائم ، الذى يعتبر مادة أولية ثمينة في صناعة حمض الكبريتيك . والتعويم عملية فيزيائية - كيميائية معقدة وهى من أحدث الطرائق في تركيز الخامات . وتعتمد هذه الطريقة على التباين في قدرة سطح المواد الصلبة على الابتلال (التبلل) بالسوائل .

إذا أضفنا مسحوقا من مادة خام الى سائل ، كالماء مثلا ، وجدنا أن بعض المعادن تتبلل بالسائل والبعض الآخر لا يتبلل . وعندما يمرر الهواء عبر معلق (suspension) مسحوق المادة الخام في السائل يتكون أثناء التحريك الشديد مستحلب (emulsion) الهواء في الماء . وهنا تعلق جسيمات المعادن ، التي لا تتبلل بالماء بفقاعات الهواء حيث تشكل حولها أو تغطيها بطبقة كثيفة ثم تنطلق معها الى سطح السائل . وتخرج الرغوة المعدنية من الوعاء ، وبعد تفككها تلقائيا يبقى المركز الذى يحتوي على المعدن المستخلص بشكل مركز . وأخيرا تسحب من قعر جهاز التعويم البقايا العائمة (الشكل ٣) .



الكبريتيدية . ويعتبر حمض الكبريتيك المستحضر من كبريتيد الهيدروجين أرخص من أى حمض كبريتيك آخر فى الوقت الحاضر . ولهذا السبب يزداد الوزن النوعى لكبريتيد الهيدروجين فى انتاج حمض الكبريتيك .

ولقد كانت نسبة استهلاك مختلف أنواع المادة الأولية الحاوية على الكبريت فى صناعة حمض الكبريتيك فى عام ١٩٧٠ فى الاتحاد السوفيتى على النحو التالى : البيريت ٤٥٪ . غازات الاحتراق فى صناعة تعدين الفلزات اللاحديدية ٢٣,٤٪ . الكبريت ٢١,٥٪ . كبريتيد الهيدروجين ٨,٩٪ . مصادر مختلفة ١,٢٪ ونورد ادناه المبدأين العامين فى الصناعة الكيميائية والمتعلقين بانتقاء المادة الأولية لصناعة حمض الكبريتيك :

١- يجب معالجة الموارد الطبيعية بصورة مجمعة وأن تحل فى الوقت نفسه قضية الاقلال من طرح المواد السامة فى الجو .

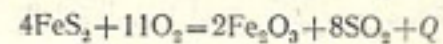
٢- الصناعات الكيميائية مرنة جدا . اذ تفتح امامها ، كقاعدة عامة ، امكانية الحصول على المنتجات الضرورية من مختلف أنواع المواد الأولية ، وبالتالي امكانية انتقاء المادة الأولية الأكثر اقتصادية فى الظروف المعينة .

#### ٤- الخواص الكيميائية- الفيزيائية لتفاعل احتراق البيريت

تعلمون أنه عند احتراق الكبريت أو أية مادة تحتوى على الكبريت تكون ثانى أكسيد الكبريت  $SO_2$  وليس ثالث أكسيد الكبريت  $SO_3$  . اذن ، فالحصول على حمض الكبريتيك يجب اجراء التفاعلات الثلاثة بصورة متتابعة : حرق المادة الأولية الحاوية على الكبريت وأكسدة ثانى أكسيد الكبريت  $SO_2$  ثم ربط ثالث أكسيد الكبريت  $SO_3$  بالماء .

اكتب معادلات تفاعلات احتراق كل من الكبريت والبيريت وكبريتيد الهيدروجين . لاحظ التباين فى تركيب منتجات الاحتراق . وكما يبدو ، فان هذا التباين يؤثر على العملية التكنولوجية لصناعة الحمض .

ادرس تفاعل احتراق البيريت :



بين ، فى أول الأمر ، الظروف الكيميائية- الفيزيائية لسير هذا التفاعل . وكما هو الحال هنا ، كذلك فى الحالات السابقة ، فانه تهما ، قبل كل شىء ، المعلومات الأساسية التالية :

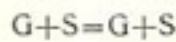
١- هل يرافق التفاعل انتشار أو امتصاص حرارة ؟ أى هل التفاعل ناشر للحرارة ( اكسوثرمى ) أم ماص للحرارة ( اندوثرمى ) وهل أن أثره الحرارى كبير ؟

٢- هل التفاعل عكوس أم لاعكوس ؟

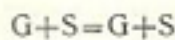
٣- ما هى سرعة التفاعل عند مختلف الظروف ؟ وبصورة خاصة فهل يعتبر هذا التفاعل تفاعلا حفزيا ؟

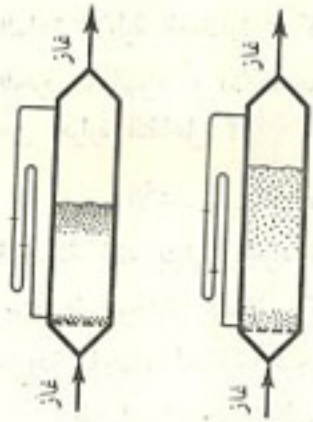
٤- هل التفاعل متجانس ( homogeneous ) أم لامتجانس ( heterogeneous ) وتنسب الى التفاعلات المتجانسة التفاعلات بين الغازات التى تعطى غازات أيضا وكذلك التفاعلات بين السوائل القابلة للامتزاج ( miscible ) حيث تتكون عندئذ سوائل تذوب فى الأولى. أما التفاعلات اللامتجانسة ، فتتميز بوجود طورين أو أكثر فيها .

وتفاعل احتراق البيريت ناشر للحرارة وأثره الحرارى كبير . وهو يشبه تفاعل احتراق الوقود الصلب . وهو تفاعل لا عكوس أى يمكن حرق البيريت كليا . وأخيرا ، فان احتراق البيريت تفاعل لامتجانس :



( حيث G غاز و S مادة صلبة ) . وللحكم على سرعة هذا التفاعل يلجأ الى آليته ( ميكانيزم mechanism ) . فجزئيات الغاز تقترب من سطح المادة المتفاعلة الصلبة . فهل يعرقل المنتج الصلب المتكون تماس الغاز مع المادة غير المتفاعلة وانفصال المنتج الغازى ؟ ومن الواضح أن سرعة العملية تتعلق ببنية المنتج الصلب . فمسامية ( porosity ) طبقة أكسيد الحديديك تجعل التفاعل يسير حتى النهاية . بيد أن تصغير حجم الجسيمات يؤثر ايجابيا على سرعة التفاعل :





شكل ٤ : تشكل الطبقة العالية :  
في الجهاز الأيسر الطبقة ثابتة وفي  
الجهاز الأيمن الطبقة العالية

معينة (الشكل ٤) . ولقد سميت حالة  
الطبقة هذه بالحالة العالية أو شبه المميعة  
نظرا لأن شكلها الخارجى يذكرنا بالسائل العالى.  
وتفوق سرعة التفاعل في الطبقة العالية  
عدة مرات سرعته في الطبقة المستقرة .  
ويعود ذلك ، قبل كل شيء ، الى ازدياد  
سطح التماس بين المواد المتفاعلة .

ما هو الجهاز اللازم لمراقبة عملية  
تحول الطبقة المستقرة الى طبقة عالية ؟  
ركب هذا الجهاز ثم اجر التجربة . ماذا  
يحدث عندما تزداد سرعة تيار الهواء ؟

#### ٥ - الظروف المثلى لحرق البيريت

ما هي أفضل الظروف لحرق البيريت في المصانع ؟  
ينبغي استخدام المادة الأولية على أكمل وجه ، وهذا يعنى الحصول  
على مردود من ثانى أكسيد الكبريت قريب من المحصول القياسى ، وذلك  
عند انتاجية عالية لجهاز التفاعل . ويقصد بانتاجية جهاز التفاعل كمية  
المنتج المتكونة في هذا الجهاز في وحدة الزمن أى خلال يوم كامل مثلا  
(ويمكن تعريفها أيضا بأنها كمية المادة الأولية المعالجة والمتحولة في  
وحدة الزمن) . وبما أن التفاعل ناشر للحرارة ، لذا ينبغي حل مسألة الاستفادة  
من حرارة التفاعل . وتسمى الشروط اللازمة لبلوغ الأهداف المطلوبة بالشروط  
المثلى أى أفضل الشروط عند الأخذ بعين الاعتبار الامكانيات التى يقدمها  
التكنيك الحديث . وتعتبر مسألة التحكم بالتفاعلات الكيميائية في المصانع  
على النحو الأمثل من أهم المسائل وهى تحل بدقة بواسطة السبرنتيكا الكيميائية .

ما هي الظروف المثلى لحرق البيريت : كيف تنظم العملية ؟ ما هي

وبناء على القوانين العامة في الحركية الكيميائية ، فان سرعة التفاعل  
تزداد عند ازدياد تركيز المواد المتفاعلة وارتفاع درجة الحرارة أيضا . وتدل  
التجربة على أن احتراق البيريت لا يبدأ الا بعد تسخينه حتى درجة حرارة  
معينة (٤٠٠° م تقريبا) يجرى عندها التفاعل بسرعة ملحوظة . وبعد ذلك  
تبقى درجة الحرارة ثابتة وذلك بفضل الحرارة المنطلقة . وعندما يحرق البيريت  
بدون توفر كمية زائدة من الهواء فان درجة الحرارة ترتفع كثيرا بحيث تبدأ  
المادة الصلبة بالتكتل . هذا ومن الممكن اجراء العملية دون حدوث تكتل  
للمادة الصلبة عند درجات حرارة أقل من الدرجة ٨٠٠° م .

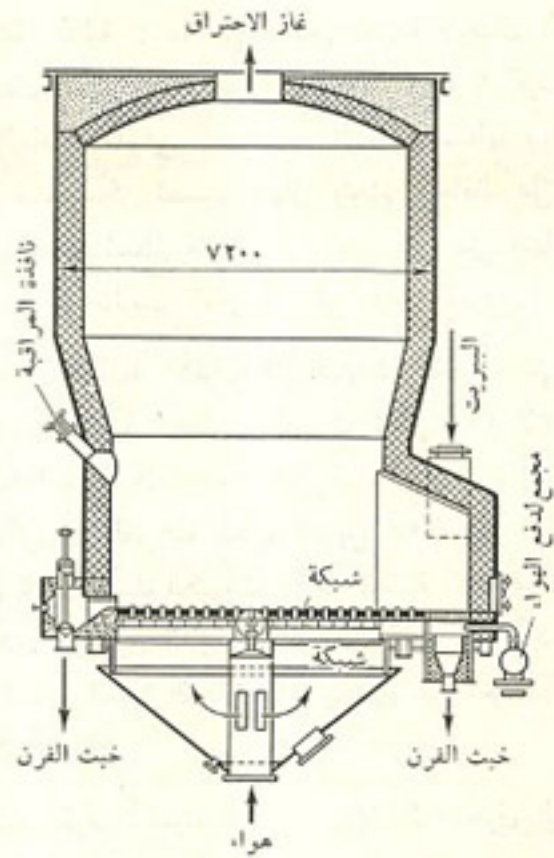
هل يمكن في ظروف الغرفة الكيميائية أن تعين تجريبيا العلاقة بين  
سرعة حرق البيريت وكل من تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة ومقدار  
سطح تماس المواد المتفاعلة ؟ ضع خطة لهذه الدراسة تشمل الجهاز المخبرى  
اللازم لتحقيقها .

للتأكد من تأثير تركيز الأكسجين قارن بين سرعة التفاعل في تيار من  
الهواء وسرعته في تيار من الاكسجين النقى .

ضع في انبوب التفاعل على التناوب قطعا من البيريت مختلفة الحجم  
وعين تأثير هذه الحجم المختلفة على سرعة التفاعل .

هل يمكن حرق جسيمات صغيرة جدا من البيريت ؟

يمر الهواء عبر أفنية بين جسيمات البيريت . فاذا كانت الجسيمات  
صغيرة جدا أصبحت الطبقة كثيفة وصعب على الغاز المرور من خلالها .  
وهذا يحدد قياس الجسيمات بحوالى ٥ ملم . ومنذ وقت قريب نسبيا تم  
في الصناعة تنفيذ طريقة لاجراء التفاعل بين الغازات والمواد الصلبة تسمح  
بالغلب على هذا التناقض . فقد تبين أنه عندما يمرر الغاز خلال طبقة  
من جسيمات دقيقة جدا وبسرعة تؤدي الى تفتت الطبقة فان الجسيمات تبدأ  
بالتحليق في تيار الهواء حيث تنتقل في اتجاهات مختلفة ( نحو الأعلى  
والأسفل وفي مختلف الجهات ) وتختلط مع بعضها ولكنها لا تتعدى حدودا



شكل ٥ : فرن حرق البيريت في الطبقة العالية

كيف يحافظ على ثبات درجة الحرارة المثلى ؟

تكون درجة الحرارة واحدة تقريبا على طول الطبقة العالية ، وذلك بفضل التحريك الشديد للجسيمات داخل هذه الطبقة ( كما هو الحال في طبقة الماء الغالي أيضا ) . ويستحسن تصريف الفائض من الحرارة وذلك بوضع أنابيب المرجل البخاري في الطبقة مباشرة . ويجري الحرق بوجود فائض قليل من الهواء حيث يحصل عندئذ على غاز ذي نسبة عالية من ثاني أكسيد الكبريت تصل الى ١٤,٥ ٪ حجما .

قبل الاطلاع على تصميم فرن البيريت ( الشكل ٥ ) ، حاول أن تتصور شكله الخارجي وعناصره الأساسية بشكل عام ( دون الدخول في التفاصيل ) .

المادة الأولية المختارة ؟ كيف تهيأ هذه المادة لعملية الحرق ؟ ماذا يختار للحرق ، الهواء أم الأكسجين ؟ عند أية درجة تجري العملية ؟ كيف يستفاد من حرارة التفاعل ؟

ومع الأخذ بعين الاعتبار المبادئ العامة في تنظيم العمليات الانتاجية الحديثة فإنه ينبغي اجراء الحرق في وحدات صناعية مستمرة العمل وذات استطاعة موحدة كبيرة ، كما يجب أن تكون هذه الوحدات ممكنة ( أي مزودة بأجهزة لمراقبة وتوجيه العملية آليا ( اوتوماتيا ) .

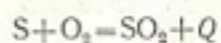
يفضل استعمال البيريت العائم وليس الطبيعي كمادة أولية . ومن المستحسن في هذه الحالة أن يحتوي هذا البيريت على أكبر كمية ممكنة من ثاني كبريتيد الحديد . ولهذا تعرض البقايا العائمة لعملية تعويم ثانية حيث يحصل عندئذ على منتج يحوى وسطيا ٤٥ ٪ كبريت ( نسبة الى البيريت الجاف ) . ويبلغ قياس حبيبات البيريت العائم أقل من ١ ملم . وهو يحترق في الطبقة العالية بسرعة كبيرة أى خلال بضعة ثوان . ولهذا فإنه يفضل أن يتم الحرق في فرن ذي طبقة عالية .

يتسرع التفاعل كثيرا باضافة ، ولو كمية قليلة من الاكسجين ، الى الهواء ، الا أن سعر الأكسجين المرتفع نسبيا يحول حتى الآن دون استعماله في انتاج حمض الكبريتيك . ولكن الحسابات والتجارب الصناعية ، التي أجريت في السنوات الأخيرة بينت أنه عندما يرتفع تركيز الأكسجين الى ٦٠ ٪ حجما ، فإن كمية بخار الماء المتكون على حساب حرارة التفاعل ( ينخفض استهلاك الحرارة اللازمة لتسخين التروجين ) تزداد كثيرا بحيث تغطي كليا كمية الطاقة الضرورية لورشة انتاج حمض الكبريتيك بأكملها ، بما في ذلك جهاز فصل الهواء . وعلى هذا الأساس تظهر امكانية استخدام الأكسجين في هذه الصناعة .

ينتج مباشرة من المعطيات الكيميائية الفيزيائية أن درجة الحرارة المثلى للعملية هي ٨٠٠ ° م . وعندما يجري الحرق باستخدام الهواء بكمية توافق الكمية الواردة في معادلة التفاعل وبدون تصريف حرارة التفاعل ، فإن درجة الحرارة في منطقة التفاعل ترتفع حتى الدرجة ١٤٠٠ ° م .

يتم صهر الكبريت تبعا لظروف وجود الخامات الكبريتية تحت الأرض أو بعدما ترفع الى سطح الأرض . وفي الاتحاد السوفيتي يتم صهر الكبريت تحت الأرض في أحد مكائمه في آسيا الوسطى .

عين درجة الحرارة المثلى لصهر الكبريت واقترح حاملا حراريا لهذه العملية علما بأن الكبريت المعينى ينصهر عند الدرجة  $112,8^{\circ}\text{C}$  وأن لزوجة الكبريت السائل تنخفض أثناء التسخين حتى الدرجة  $160^{\circ}\text{C}$  .  
ان تفاعل أكسدة الكبريت ناشر للحرارة ولا عكوس :



وتزداد سرعته كلما ازداد تركيز المواد المتفاعلة وارتفعت درجة الحرارة . ويمكن حرق الكبريت في أجهزة تشبه الأجهزة المستعملة لحرق المازوت : يدفع الكبريت المصهور الى الفرن بالرشاشات .

ينتج من الخاصة الكيميائية - الفيزيائية للتفاعل أنه يجرى حتى النهاية وبسرعة عند درجات حرارة عالية . وخلافا لعملية حرق البيريت ، فإنه لا حاجة هنا لخفض درجة الحرارة فهي تبلغ في الفرن الحلزوني  $1400^{\circ}\text{C}$  . وتنتقل غازات الاحتراق من الفرن الى المرجل البخارى مباشرة . هذا ولا يحتوى الغاز الناتج من الكبريت الطبيعى على اكسيد الزرنيخوز وغيره من الشوائب التى تسمم المادة الحفازة .

قارن بين عمليتي تحضير ثانى اكسيد الكبريت من البيريت والكبريت . ايهما أسهل فى العمل ؟

بالنظر الى اكتشاف عدد كبير من المكائمن الضخمة للغاز الطبيعى وازدياد التنقيب عن الغاز والبتروول ، فقد ظهر فى الاتحاد السوفيتي مصدر جديد للمادة الأولية اللازمة لانتاج حمض الكبريتيك . وهذا المصدر هو

أجب عن الأسئلة التالية : ما هى الوسائل اللازمة لايصال البيريت والهواء الى الفرن ؟ كيف يمكن المحافظة على الطبقة الغالية ؟ كيف يتم اخراج غاز الاحتراق والرماد ؟ ما هى البارامترات الواجب ضبطها وبأية أجهزة يتم ذلك ؟ على أى مبدأ يمكن تصميم جهاز أوتوماتى يحافظ على درجة الحرارة فى الطبقة ضمن الحدود المطلوبة ؟ ما هى المواد التى يبنى منها الفرن ؟ ارسم مخطط الجهاز وقارنه بالرسم المعروض فى هذه الفقرة .

لقد تم رفع استطاعة الأفران فى السنوات الأخيرة حتى  $1000$  طن فى اليوم . ( وذلك بالنسبة لحمض الكبريت تركيز  $100\%$  ) وتصمم الآن أجهزة ذات استطاعة قدرها  $2000$  طن فى اليوم .

ومن الممكن فى الظروف المثلى تحويل  $98\%$  من الكبريت الموجود فى البيريت الى ثانى أكسيد الكبريت . أما الكمية المتبقية من الكبريت ، فتبقى فى الرماد . ويحتوى الغاز المنطلق من الفرن على أكسيد الزرنيخوز وشوائب أخرى تسمم المادة الحفازة كما يحتوى على الغبار وقليل من ثالث أكسيد الكبريت أيضا .

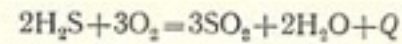
علل سبب تكون أكسيد الكبريت  $\text{SO}_2$  أثناء حرق البيريت . احسب كمية الشوائب الموجودة فى طن واحد من البيريت الحاوى على  $45\%$  كبريت .

ما هى كمية أكسيد الزرنيخوز  $\text{As}_2\text{O}_3$  الموجودة فى غاز الاحتراق من أصل طن واحد من  $\text{SO}_2$  ، علما بأن البيريت يحتوى على  $0,68\%$  . ( النسبة على أساس الزرنيخ ) من مركبات الزرنيخ التى تتحول بأكملها الى أكسيد .

ما هى كمية  $\text{SO}_2$  التى يمكن الحصول عليها من طن واحد من البيريت الحاوى على  $45\%$  كبريت وذلك عندما يساوى المحصول  $98\%$  ؟ لماذا لا يفضل فى هذه الحالة أن يستغل الكبريت بأكمله ؟

كبريتيد الهيدروجين ، الذى يفصل من الغاز قبل البدء باستعمال هذا الأخير . ويحصل عليه أيضا عند تنقية غاز الكوك والغازات الناتجة من معالجة البترول .

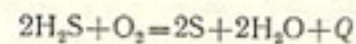
ان تفاعل أكسدة كبريتيد الهيدروجين ناشر للحرارة ولا عكوس ومتجانس :



وتزداد سرعته عند ارتفاع درجة الحرارة وازدياد تركيز المواد المتفاعلة . ولا تختلف هذه العملية من حيث المبدأ عن عملية حرق الوقود الغازى . وتستخدم المراحل البخارية كمفاعلات هنا وذلك بهدف الاستفادة من حرارة التفاعل على نحو أفضل . ويصل كبريتيد الهيدروجين الى المفاعل قادما من المسخنات التى يمتزج فيها مع الهواء .

ويحتوى غاز كبريتيد الهيدروجين المركز على كبريتيد الهيدروجين بنسبة تصل الى ٩٤ ٪ والتروجين وقليل من الميثان والهيدروجين أيضا . وهو خال من الشوائب التى تؤثر تأثيرا ضارا على عملية الأكسدة التلامسية لثانى أكسيد الكبريت . ولهذا فان الغاز المنطلق من الفرن يتوجه بعد تبريده الى جهاز التلامس مباشرة .

ولدى مقارنة هذه الطريقة فى انتاج حمض الكبريتيك بالطرائق المدروسة آنفا نستنتج أنها أبسط الطرائق جميعا . وهذا كما تؤكد الحسابات الاقتصادية وكذلك التطبيق العملى لها . ولهذا فهى تنتشر انتشارا واسعا . الا أن كبريتيد الهيدروجين ، بخلاف البيريت والكبريت ، يحتاج الى معالجة فى أماكن تحضيره مباشرة . وفى غضون ذلك ، فان كميات كبيرة من كبريتيد الهيدروجين تحضر فى مناطق لا يستخدم فيها حمض الكبريتيك . فما هو الأفضل فى هذه الحالة : الحصول من كبريتيد الهيدروجين على حمض الكبريتيك أم الحصول على الكبريت الحر الأصلح لعملية النقل من الأول ؟ ان الاجابة على هذا السؤال ليست صعبة . اذ يمكن الحصول على الكبريت من كبريتيد الهيدروجين بأكسدة هذا الأخير جزئيا وذلك حسب التفاعل التالى :



بعض المبادئ العامة لعملية الانتاج :

اعتمد لدى اختيار الظروف المثلى لانتاج ثانى أكسيد الكبريت على بعض المبادئ العامة فى توجيه التفاعلات الكيميائية على النحو الأمثل فى الصناعة . اذكر هذه المبادئ .

١- ما هى المبادئ العامة التى يهتدى بها أثناء انتقاء المادة الأولية ؟

٢- بماذا يتعين انتقاء تراكز المواد المتفاعلة ودرجات الحرارة المثلى فى التفاعلات اللاعكوسة ؟

يحاول دوما اجراء التفاعلات الكيميائية بأقصى السرعات لأن هذا يساعد على رفع انتاجية المفاعلات . فلزيادة سرعة التفاعلات اللاعكوسة يستحسن اجراؤها عندما تكون درجات الحرارة وتراكيز المواد الأصلية أكبر ما يمكن . وتتعين الحدود القصوى لكل من درجة الحرارة والتركيز بحيث تؤخذ بعين الاعتبار الامكانيات الموضوعية والظواهر الثانوية التى قد تنشأ آنذاك وغيرها .

٣- ما هو القانون العام لاجراء التفاعلات اللامتجانسة فى المصانع ؟

٤- ما هى القوانين العامة لاجراء التفاعلات الناشرة للحرارة ؟

٥- لماذا تزود المصانع الحديثة بمفاعلات ذات استطاعة موحدة كبيرة ؟

٦- ما هى مبادئ تنظيم العملية الكيميائية - التكنولوجية الحديثة التى تؤمن انتاجية عمل عالية وثبات النظام ؟

#### اسئلة وواجبات

١- لماذا ينسب حمض الكبريتيك الى المنتجات الأساسية فى الصناعة الكيميائية ؟ وما هى مجالات تطبيقه وآفاق تطورها ؟

٢- ما هى الخواص والعوامل الاقتصادية التى تحدد مكانة حمض الكبريتيك فى الصناعة ؟

٣- عين تركيب البيروكسيد مستعينا بمخطط درجات تجمد المحاليل المائية لحمض الكبريتيك .

درجة الحرارة (مئوية)	الدرجة التوازنية لأكسدة SO <sub>2</sub> (بالنسبة المئوية)
٤٠٠	٩٩,٢
٤٥٠	٩٧,٥
٥٠٠	٩٣,٤
٥٥٠	٨٥,٥
٦٠٠	٧٣,٤
٦٥٠	٥٨,٥
١٠٠٠	٥,٠

يتضح من ذلك أن التوازن متزاح بأكمله تقريبا في اتجاه المواد الأصلية وذلك عند درجات حرارة أعلى بقليل من الدرجة ١٠٠٠ م. وعند درجات أقل من الدرجة ٤٠٠ م يمكن بتأكسد ثاني أكسيد الكبريت بأكمله. والتفاعل عكوس في المجال ٤٠٠ - ١٠٠٠ م.

ارسم المخطط البياني لعلاقة المحصول التوازني لثاني أكسيد الكبريت بدرجة الحرارة.

ملحوظة : يفضل ، زيادة في الايضاح ، أن تمثل العلاقات الكمية بيانيا .

واليكم المعطيات التالية حول تأثير الضغط على التوازن وذلك عند الدرجة ٦٠٠ م مثلا :

الضغط ° مقدرًا ؛ ميغانيتون / م<sup>٢</sup> الدرجة ٠,٩٨١ ٠,٩٨١ ٩,٨١ الدرجة التوازنية لأكسدة SO<sub>2</sub> بالنسبة المئوية ٧٣,٤ ٨٩,٥ ٩٦,٤

وعند ضغوط تزيد قليلا عن ١٠ ميغانيتون/م<sup>٢</sup> يتزاح التوازن كليًا تقريبا في اتجاه تكوين الأكسيد SO<sub>2</sub> وحتى عند الدرجة ٦٠٠ م .

• في جملة الوحدات الدولية (SI) تكون العلاقة بين وحدة الضغط ١ نيوتن/م<sup>٢</sup> والضغط التكنيكي (ضغط) كما يل : ضغط - ١٠×٩٨,١ نيوتن/م<sup>٢</sup> أو ٠,٩٨١ ميغانيتون/م<sup>٢</sup> . ( ١ ميغانيتون = ١٠<sup>٦</sup> نيوتن ) .

٤- ما هي خواص المخاليط الأزيوتروبية ؟

٥- عين ، من بين الخواص التالية للمواد وهي في الحالة الصلبة ، الخواص التي تلعب دورا في عملية فصل المواد بالتعويم : الكثافة ، القابلية على التبلل ، القدرة على الامتزاج ؟

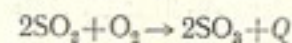
٦- اذكر عدة تفاعلات متجانسة تشترك فيها الغازات والسوائل .  
٧- اكتب ، بالشكل العام ، معادلات جميع أنواع التفاعلات اللامتجانسة مع الرمز الى المادة الصلبة بالحرف S والمادة السائلة بالرمز L والغازية بالرمز G .

٨- لماذا تنخفض درجة حرارة الغاز المنطلق من الفرن عندما تزداد كمية الهواء الفائضة ؟

٩- لماذا تكون درجة الحرارة واحدة على ارتفاع الطبقة الغالية خلافا للطبقة المستقرة ؟

١٠- اذكر الشروط ( أربعة شروط على الأقل ) الواجب توفرها في أية عملية تكنولوجية حديثة .

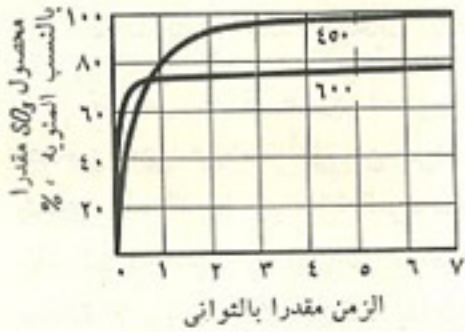
٨- الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت SO<sub>2</sub> بالأكسجين لا بد من أكسدة ثاني أكسيد الكبريت الناتج من احتراق الكبريت أو مركباته وتحويله الى ثالث أكسيد الكبريت :



ويجب هنا أن تكون درجة تحول المادة الأصلية قريبة من ١٠٠ % .

وفي أي اتجاه يتزاح التوازن عندما يرتفع كل من درجة الحرارة والضغط ؟ هل يمكن رفع درجة تحول الأكسيد بتغيير نسبة المواد المتفاعلة في الخليط الغازي ؟

وفيما يلي العلاقة الكمية بين المحصول التوازني ودرجة الحرارة ( الضغط جوي ، التركيب الأول للخليط الغازي الوارد الى عملية الأكسدة : ٧ % SO<sub>2</sub> و ١١ % O<sub>2</sub> و ٨٢ % N<sub>2</sub> « النسبة حجمة » ) :



شكل ٦: أكسدة SO<sub>2</sub> عند درجات حرارة مختلفة

وبناء على سرعات الأكسدة المقاسة تجريبيا وضعت معادلة سرعة التفاعل التي تعكس سرعات المراحل الأساسية :

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot P_{O_2} \cdot P_{SO_2}}{k_1 \cdot P_{O_2} + k_2 \cdot P_{SO_2}}$$

حيث  $v$  سرعة التفاعل،  $k_1$  ثابت سرعة تفاعل المادة الحفازة مع الأكسجين  $k_2$  ثابت سرعة تجديد

(regeneration) سطح المادة الحفازة،  $P_{O_2}$  ضغط الأكسجين في الخليط الغازي و  $P_{SO_2}$  ضغط SO<sub>2</sub> في الخليط الغازي .

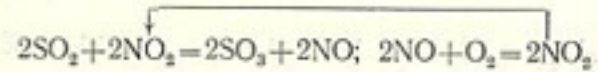
لقد عرضنا هذه المعادلة للتذكير بالقاعدة المعروفة لديكم من كتاب الكيمياء وهو أن : معادلة سرعة التفاعل لا يمكن وضعها اعتمادا على المعادلة الكيميائية .

ويمكن الافتراض بأن سرعة كل مرحلة من المراحل الأساسية وكذلك السرعة الاجمالية للأكسدة ( وآلية التفاعل أيضا ) تتعلق بتركيب المادة الحفازة . وهذا ما تؤكدته التجارب . فالتفاعل يجري بسرعة قابلة للقياس على مادة حفازة من البلاتين عند درجات أعلى من الدرجة ٣٥٠°م ويجري على مادة حفازة من الفانديوم بين الدرجتين ٤٠٠ - ٤٥٠°م وعلى أكسيد الحديديك عند الدرجة ٥٥٠°م . إذن ، فالبلاتين أكثر هذه المواد الحفازة فاعلية في حين أن أكسيد الحديديك أقلها فاعلية ، تزداد سرعة التفاعل على جميع المواد الحفازة عند ارتفاع درجة الحرارة . ولاحظوا على الشكل ٦ كيف يجري التفاعل على مادة حفازة من البلاتين عند درجات حرارة مختلفة . فكلما ارتفعت درجة الحرارة ازدادت سرعة التفاعل البدائية وانخفضت درجة التحول العظمى (التوازنية) . ويجري العديد من الأبحاث بهدف إيجاد مواد حفازة فعالة عند درجات حرارة منخفضة . ولقد تم في الآونة الأخيرة تحقيق بعض النجاحات في هذا المجال .

وترتفع الدرجة التوازنية لأكسدة الأكسيد SO<sub>2</sub> عندما يزداد فائض الأكسجين في الخليط الأصلي . فنرى ، مثلا ، أن درجة الأكسدة تحت الضغط الجوي وعند الدرجة ٤٥٠°م والنسبتين ١٢٪ SO<sub>2</sub> و ٥,٥٪ O<sub>2</sub> تساوي ٨٧,٥٪ ، وتساوي ٩٧,٥٪ عند النسبتين ٧٪ SO<sub>2</sub> و ١١٪ O<sub>2</sub> .

هل يمكن بالاعتماد على المعطيات المذكورة حول التوازن أن نستنتج ظروف اجراء التفاعل المعنى ؟ لا يمكن ذلك بحال من الأحوال . فمن الضروري أن تتوفر لدينا المعلومات عن سرعة التفاعل أيضا . ومن الممكن الحصول على هذه المعلومات ( بصورة تقريبية طبعا ) بواسطة جهاز بسيط كالجهاز المعروف في كتب الكيمياء المدرسية . وتدل التجارب على أن التفاعل لا يجري عند درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي ( بالرغم من أن التوازن متزاح قليلا في اتجاه تكوين الاكسيد SO<sub>2</sub> ) ولا يجري أثناء تسخين الخليط وانما يجري بوجود المواد الحفازة فقط .

ولقد اكتشفت منذ أكثر من مئتي عام طريقة صناعة حمض الكبريتيك في حضور أكاسيد النتروجين . ويمكن تمثيل هذه العملية بصورة مبسطة على النحو التالي :



وهذه الطريقة المسماة بطريقة الترتجة (nitration method) تستخدم في الوقت الحاضر أيضا ( بشكل مطور ) . الا ان المكان الأول في هذا المجال يعود الى الطريقة التلامسية ، التي اكتشفت فيما بعد . ففي هذه الطريقة يتأكسد ثاني اكسيد الكبريت بالأكسجين وباشتراك المواد الحفازة الصلبة . ففي أول الأمر ( وكان هذا في عام ١٨٣١ ) تم اكتشاف التأثير الحفزي للبلاتين ، ثم اكتشف هذا التأثير فيما بعد عند أكاسيد الحديد والكروم والنحاس والفانديوم وغيرها .

ما هي آلية الأكسدة التلامسية لثاني اكسيد الكبريت SO<sub>2</sub> ؟ لقد بينت الأبحاث أن التأثير الحفزي لأكسيد الفانديوم ، مثلا ، يعود الى تناوب ارتباط الأكسجين على سطح المادة الحفازة ومن ثم تفاعله مع ثاني أكسيد الكبريت .

لماذا تتمتع هذه الأبحاث بأهمية عملية كبيرة ؟

تنخفض عادة فاعلية المواد الحفازة الصلبة انخفاضا شديدا أثناء التسخين حتى درجات أعلى من درجة حرارة معينة ( لكل مادة حفازة ) .  
وتساوى هذه الدرجة في حالة المواد الحفازة الصناعية من الفانديوم  $120^{\circ}\text{C}$  .  
ولقد تم الحصول في السنوات الأخيرة فقط على مواد حفازة من الفانديوم صامدة للحرارة بحيث تحتفظ بفاعليتها حتى الدرجة  $670^{\circ}\text{C}$  .

لماذا لا تتحمل المواد الحفازة الافراط في التسخين ( التسخين أكثر من اللازم ) ؟

يبدو أن حدوث تغيرات ولو طفيفة ، في بنية المادة الحفازة ومساميتها وتركيبها الكيميائي تكفي لكي تتغير فاعلية هذه المادة . وتحدث مثل هذه التغيرات ، ولو أنها أقل وضوحا ، عند درجات حرارة أقل من درجة الحرارة العليا . ويبدو ذلك واضحا من أن فاعلية المواد الحفازة من الفانديوم ، مثلا ، تبدأ بالانخفاض بعد مرور خمس سنوات أو أكثر على استعمالها بشكل مستمر . وتنخفض بسرعة كل من فاعلية وديمومة المادة الحفازة من الفانديوم عندما يحتوى الخليط الغازي الأصلي على أكسيد الزرنيخوز وغيره من السموم . هذا وتكون المادة الحفازة المؤلفة من البلاتين أكثر حساسية نحو السموم من غيرها .

يجرى تفاعل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت  $\text{SO}_2$  بين الغازات ، ولكن بوجود مادة حفازة صلبة ، حيث يتكون عندئذ منتج غازي . وهذا تفاعل حفزي لامتجانس . ومن الواضح أن سرعته تزداد كلما ازداد سطح التماس بين الغازات والمادة الحفازة الصلبة . وتعلمون أن هذا الأمر يتحقق بشكل فعال عند اجراء العمليات في طبقة غالية من حبيبات المادة الصلبة التي يبلغ قطرها حوالي 1 ملم .

٩ - الظروف المثلى لأكسدة ثاني أكسيد الكبريت  $\text{SO}_2$

إذا قارنا الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعلي تحضير وأكسدة

ثاني أكسيد الكبريت  $\text{SO}_2$  لاحظنا تباينا جوهريا بينهما : فالتفاعل الأول لا عكوس ولا حفزي ، في حين أن التفاعل الثاني عكوس وحفزي .  
انتقاء المادة الحفازة : تلعب فاعلية المادة الحفازة دورا كبيرا عند اجراء التفاعلات الحفزية . وتتعلق هذه الفاعلية بتركيب المادة الحفازة وطريقة تحضيرها . وبما أن المادة الحفازة الأكثر فاعلية ( البلاتين ) بين المواد الحفازة المعروفة لهذا التفاعل غالية الثمن وأن أكسيد الحديديك أقلها فاعلية ، لذا تستخدم في الصناعة مادة حفازة من الفانديوم .

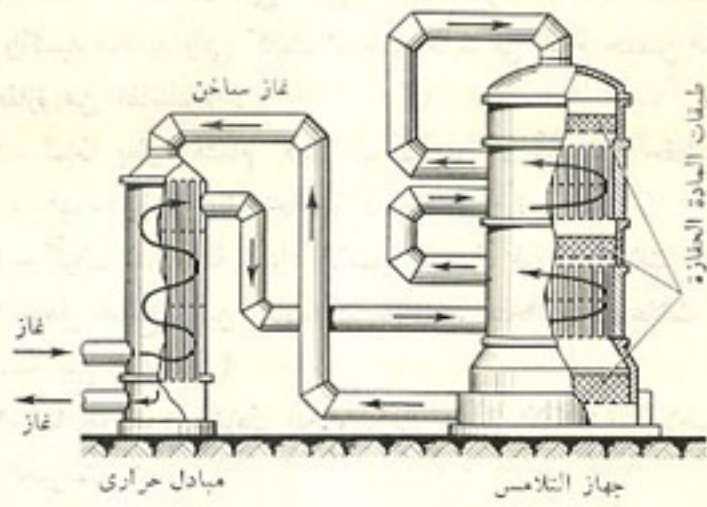
اختيار درجة الحرارة : تبلغ درجة الحرارة الدنيا ، التي يجرى التفاعل عندها بوجود المادة الحفازة حوالي  $450^{\circ}\text{C}$  وتساوى درجة الحرارة العليا  $620^{\circ}\text{C}$  . وفي هذا المجال بالذات يتم اختيار درجة الحرارة . ومن الضروري عند اختيار الظروف المثلى للتفاعل العكوس أن تؤخذ بعين الاعتبار احتمالات انزياح التوازن : يمكن الحصول على درجة أكسدة قريبة من 98 ٪ عند درجة الحرارة  $450^{\circ}\text{C}$  م تقريبا وتحت الضغط الجوي ووجود فائض من الأكسجين . بيد أن التفاعل يجرى ببطء في هذه الظروف ، وتكون عندئذ انتاجية المفاعل ( كمية المنتج المتكون في وحدة الزمن ) ضعيفة .

هل يمكن ايجاد نظام حراري يتكون عنده محصول عال من المنتج بسرعة كبيرة للتفاعل ؟

ان الحل الأمثل هو التالي : يجب أن يبدأ التفاعل عند أعلى درجة حرارة ، ثم تنخفض هذه الدرجة تدريجيا أثناء سير التفاعل بحيث تصبح درجة الحرارة عند الخروج من طبقة المادة الحفازة موافقة لشروط انزياح التوازن . وبخلافه للتفاعل اللاعكوس ، فإنه لا يستحسن اجراء التفاعل العكوس الناشر للحرارة عند درجة حرارة ثابتة . وبموجب المنحنى الأمثل لدرجات الحرارة المتوفر لدينا ( الشكل ٧ ) يمكن اجراء التفاعل بسرعة كبيرة حيث نجني عندئذ محصولا كبيرا للناتج .

وعلى هذا الأساس ، فإنه عند اختيار الظروف المثلى للتفاعل العكوس تؤخذ بعين الاعتبار ، قبل كل شيء ، الشروط اللازمة لازاحة التوازن في





شكل ٨ : الأكسدة التلامسية لثاني أكسيد الكبريت  $SO_2$

ما هي النسبة من ثاني أكسيد الكبريت التي تتأكسد في هذه الطبقة من المادة الحفازة وذلك عندما تتحقق حالة التوازن ؟ لماذا يزداد ارتفاع طبقات المادة الحفازة طبقة فطبقة ابتداء من الطبقة الأولى باتجاه مسير الغاز ؟  
وكلما ازدادت استطاعة الجهاز ارتفعت انتاجية العمل وانخفضت التوظيفات النوعية في الرأس مال اللازم لبناء الجهاز . ولهذا فانه بالنظر الى ضرورة بناء ورشات لانتاج حمض الكبريتيك بكميات ضخمة ، فانه تصمم وتبنى في الوقت الحاضر أجهزة تلامس تسمح بانتاج ٣٦٠ ألف طن من حمض الكبريتيك في السنة (الكمية مقدره على أساس حمض الكبريتيك النقي مئة في المئة) . وهذه الكمية أكبر بعدة مرات مما تعطيه الأجهزة الموجودة في أغلب الورشات العاملة حاليا .

#### أسئلة وواجبات

- ١- كيف تعين فاعلية المواد الحفازة ؟
- ٢- لماذا يجب أن تحافظ فاعلية المادة الحفازة على مستوى ثابت خلال مدة طويلة من الزمن ؟



شكل ٧ : النظام الحراري الأمثل لأكسدة  $SO_2$

اتجاه تكوين منتج التفاعل ، الا أن الظروف الضرورية (تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة) لازاحة التوازن بهذه النسبة أو تلك يجب أن تكون متوفرة وجاهزة في اللحظة التي يتم فيها التفاعل . ويعتمد اختيار طريقة ازاحة التوازن (تنظيم درجة

الحرارة وتغير الضغط وازاحة كمية فائضة من المادة الرخيصة الثمن) على الحسابات الاقتصادية المتعلقة بكل تفاعل . ويجري التفاعل في ظروف تكون سرعته عندها في أية لحظة أكبر ما يمكن . ولتحقيق ذلك تغير الظروف أثناء سير التفاعل . ففي حالة التفاعل الناشر للحرارة ، مثلا ، تخفض تدريجيا درجة الحرارة وتضاف تدريجيا كمية فائضة من المادة المتفاعلة . وما شابه ذلك .

كيف يجب تصميم جهاز التلامس ؟ كما هو واضح مما سبق فان أصعب مهمة هنا هي المحافظة على النظام الأمثل . فبدلا من أن تنخفض درجة الحرارة أثناء سير العملية ، فانها تزداد على حساب الحرارة المنطلقة . ويمكن اقتراح عدة حلول لهذه المسألة يعتمد أحدها على مبدأ التبادل الحراري بين الخليط الغازي الساخن المتكون والخليط البارد القادم الى عملية التلامس (شكل ٨) . ويمر الغاز الخارج من جهاز التلامس عبر أنابيب المبادل الحراري حيث يعطى حرارته الى الغاز البارد الذي يتحرك في الفراغ الكائن بين الأنابيب . يصل الغاز المسخن الى جهاز التلامس حيث تكون المادة الحفازة موزعة على عدة مصبغات وتتواجد المبادلات الحرارية الانبوية بين طبقات المادة الحفازة . ويمر الغاز بصورة متتابعة عبر هذه المبادلات الحرارية حيث يسخن عندئذ وتصل درجة حرارته الى الدرجة اللازمة لبدء التفاعل ، ثم يحل قادم من الأعلى على الطبقة الأولى من المادة الحفازة . وهنا يجري التفاعل بسرعة كبيرة وترتفع درجة الحرارة حتى الدرجة العظمى .

٣- لماذا استبدلت في كل مكان المواد الحفازة المحضرة من البلاتين واكسيد الحديد والتي كانت تستخدم سابقا في انتاج حمض الكبريتيك بمواد حفازة من الفانديوم ؟

٤- لماذا يعار اهتمام كبير للبحث عن : أ- مواد حفازة صامدة للحرارة ، ب- مواد حفازة خافضة لدرجة الحرارة .

٥- كيف تتم تهيئة المواد الأصلية للدخول في التفاعلات الحفزية ؟

٦- هل تصلح قوانين تنظيم التفاعلات اللامتجانسة للتفاعلات الحفزية اللامتجانسة بين الغازات ؟

٧- ما هو دور التبادل الحرارى في عملية الاكسدة التلامسية لثانى أكسيد الكبريت ؟

٨- لماذا يجب السعى نحو تحقيق أكسدة ثانى أكسيد الكبريت على أكمل وجه ممكن ؟ اذكر سببين ذلك .

٩- تنتشر فى الصناعة الطريقة التالية لأكسدة ثانى اكسيد الكبريت

$SO_2$  : بعد المرحلة الأولى ، يفصل من الخليط الغازى ثالث أكسيد الكبريت

$SO_3$  المتكون ومن ثم يوجه الخليط المتبقى الى المرحلة الثانية . فبفضل

ذلك تزداد درجة تحول ثانى أكسيد الكبريت  $SO_2$  من ٩٧- ٩٨ ٪ الى

٩٩,٥ ٪ . علل ذلك ؟

١٠- ما هى المبادئ المتبعة فى المصانع لاجراء التفاعلات الحفزية بين الغازات باشتراك المواد الحفازة الصلبة ؟

١١- ادرس امكانيات تطوير عملية الأكسدة التلامسية لثانى أكسيد الكبريت  $SO_2$  . علل ذلك :

أ- هل ستزداد سرعة التفاعل عندما يجرى فى طبقة غالية من المادة

الحفازة وذلك بالمقارنة مع الأكسدة فى طبقة ثابتة ؟ وهل من الممكن

المحافظة فى مثل هذا الجهاز على نظام حرارى أمثل ؟ ما هو مخطط الجهاز

التلامسى الحاوى على طبقات غالية من المادة الحفازة ؟

ب- وجد أنه عندما يستبدل قسم من ايونات البوتاسيوم بايونات

الصوديوم فى المادة الحفازة المؤلفة أساسا من الفانديوم تزداد بشدة فاعلية

المادة الحفازة عند درجات حرارة منخفضة وفى الوقت نفسه تنخفض مقاومتها عند درجات حرارة عالية . ألا يجوز اجراء التفاعل بالتتابع على مادتين حفازتين الأولى صامدة للحرارة والثانية منخفضة الحرارة ؟ ما هى مزايا هذه الطريقة فى اجراء العملية الحفزية ؟

ج- ما هو التأثير الذى يطرأ على كل من حالة التوازن وسرعة التفاعل عندما يضاف الى الغاز الأوكسيجين بدلا من الهواء .

د- تجرى التفاعلات العكوسة حتى النهاية عندما تسحب المواد

المنكوثة من جو التفاعل ( اذكر بعض الأمثلة على ذلك من كتاب الكيمياء

المدرسى ) . هل يمكن الاستفادة من هذه الطريقة عند اجراء تفاعل تكون

فيه المواد الأصلية والمنتج غازات ؟ اقترح حلا لهذه المسألة .

ه- ارسم مخططا للجهاز الذى يتضمن التحسينات المدروسة آنفا .

فهى تستخدم جميعها فى الصناعة .

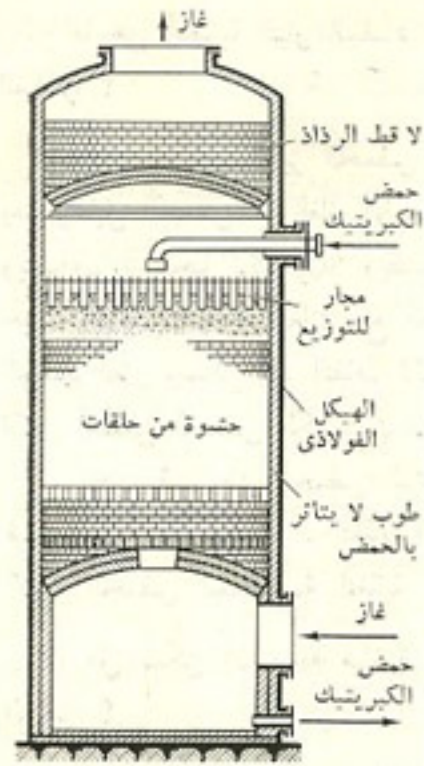
١٢- نظم الميزان المادى لجهاز التلامس بالمولات لكل ١٠٠

مول من الخليط الأصيل ، وذلك استنادا الى المعطيات المذكورة أعلاه ،

وبالكيلوجرامات أيضا .

#### الميزان المادى

المستهلك		الوارد		المادة
كج	مول	كج	مول	
	٠,١٤		٧,٠٠	ثانى اكسيد الكبريت $SO_2$ الأكسجين التروجين ثالث اكسيد الكبريت $SO_3$
	٧,٥٧		١١,٠٠	
	٨٢,٠٠		٨٢,٠٠	
	٦,٨٦			
	٩٦,٥٧		١٠٠	المجموع



شكل ٩ : برج الامتصاص

للإجابة على هذا السؤال يجب الرجوع الى المعطيات الخاصة بضغط أبخرة الماء فوق الماء النقي والمحاليل المائية لحمض الكبريتيك . فكلما ازداد تركيز حمض الكبريتيك انخفض ضغط أبخرة الماء بحيث يصبح مساويا الصفر تقريبا فوق محلول يحوي ٩٨,٣ %  $H_2SO_4$  . وهذا يعني أنه من الممكن اجراء التفاعل بين ثالث أكسيد الكبريت والماء دون أن يتكون ضباب من حمض الكبريتيك . فلكي يتحقق ذلك يجب تمرير الخليط الغازي خلال حمض الكبريتيك المركز .

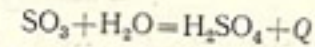
يتسرع التفاعل عندما يزداد سطح التماس بين الغاز والسائل . ولكن كيف يمكن تحقيق ذلك ؟ تتبع في حالتنا هذه ، كما هو الحال في العديد من الحالات الأخرى ، الطريقة التالية : يدفع السائل الى أعلى برج اسطوانى مزود بحشوة من الحلقات مثلا ( الشكل ٩ ) . فتحت تأثير قوة الثقل يسيل السائل الى الأسفل مكونا على سطح الحلقات غشاء رقيقا . وعندما يكون حجم الحلقات غير كبير نسبيا ، فإن السطح الكلى للغشاء المتجدد باستمرار يكون كبيرا جدا . ويدخل من أسفل البرج وباتجاه السائل الخليط الغازي الذى يستخلص منه المكون الذى يتفاعل مع السائل . هذا ويتحرك الغاز والسائل فى البرج باتجاهين متعاكسين ، أى يتكون ما يسمى بالتيار المضاد (counter current) .

الحل :

يحتوى الخليط الأصيل حسب الشروط على مول واحد من  $SO_2$  و ١١ مولا من  $O_2$  و ٨٢ مولا من  $N_2$  . فعندما تساوى درجة أكسدة ثانى أكسيد الكبريت ٩٨ % يتكون ٦,٨٦ مولا من ثالث أكسيد الكبريت  $SO_3$  ويبقى ٠,١٤ مولا من ثانى أكسيد الكبريت  $SO_2$  . ويستهلك ٣,٤٣ مولا من الأوكسجين ويبقى ٧,٥٧ مولا منه .  
احسب تركيب الخليط المتكون أثناء أكسدة الأوكسيد  $SO_2$  بالنسب المئوية ( حجما ) .

١٠- تفاعل ثالث اكسيد الكبريت  $SO_3$  مع الماء

يجب استخلاص الأوكسيد  $SO_3$  من الغاز الحاوى على ٧ % تقريبا



منه وذلك بتحويله الى حمض كبريتيك أو اذابته فى حمض الكبريتيك وتحويله الى أوليوم .

ان التفاعل مع الماء ناشر للحرارة ، وهو لا عكوس عند درجات حرارة معتدلة ، ولا متجانس لأنه يجرى بين غاز وسائل ويتكون من جرائه منتج سائل . وسرعته كبيرة .

يبدو وكأن اجراء مثل هذا التفاعل لن يسبب أية صعوبات . الا أن هذه الصعوبات تنشأ ، مهما كان الأمر مستغربا ، وذلك لأن ثالث أكسيد الكبريت  $SO_3$  يتفاعل بسرعة كبيرة ليس فقط مع الماء وانما مع بخار الماء المتواجد دوما فوق الماء . ولما كانت درجة تكاثف حمض الكبريتيك عالية لذا فإن بخاره المتكون يتحول رأسا الى قطرات صغيرة من هذا الحمض تعلق فى التيار الغازى ، أى يتكون عندئذ ضباب من حمض الكبريتيك . ولا يلتقط حمض الكبريتيك الضبابى بالماء ولا بالمحاليل المائية له . وهو يرسب الى حذما فى مرشح كهربائى فقط .

هل يمكن خلق ظروف لا يتكون عندها حمض الكبريتيك الضبابى ؟

ما هي أفضلية التيار المضاد على التحرك في اتجاه مباشر أى التيار المباشر ؟

يزداد تدريجيا تركيز الحمض ويبلغ حوالى ٩٩ ٪ فى أسفل البرج . وهنا يتقابل الحمض مع الغاز الوارد الى البرج والحاوى ٧ ٪  $SO_2$  تقريبا . ويتضائل تدريجيا تركيز  $SO_2$  ويصبح مساويا الصفر تقريبا فى أعلى البرج حيث يتلامس الخليط الغازى مع الحمض الوارد الى البرج . وبفضل التيار المضاد للغاز والسائل يتم التقاط ثالث أكسيد الكبريت كليا ويحصل على تركيز أعظمى لحمض الكبريتيك .

يحول قسم من الحمض الناتج الى المستودع ، أما القسم الآخر ، فيستخدم ، بعد تخفيفه ، لتغذية البرج من جديد . هذا ويجب أن تكون كمية الحمض المخصصة لتغذية البرج كافية لتبليبل الحشوة .

هل يمكن أن يوجه مباشرة الحمض الخارج من البرج لتغذية هذا الأخير ؟

يسخن الحمض وهو يمر خلال البرج وذلك على حساب حرارة التفاعل الناشر للحرارة ، ولهذا ينبغي تبريده مسبقا ، حيث يمرر خلال مبرد انبوسى يغذى بالماء .

تقوم طريقة تحضير الألووم على نفس المبادئ المتبعة فى تحضير حمض الكبريتيك المركز . فالخليط الغازى الحاوى على الأكسيد  $SO_2$  يمر فى البرج المغذى بالألووم من الأسفل الى الأعلى حيث يزداد من جراء ذلك تركيز الألووم الى حد ما . ويبقى الغاز الخارج من برج الألووم حاويا على كمية ما من ثالث أكسيد الكبريت  $SO_2$  ، لذا فهو يمرر خلال برج ثان مغذى بحمض الكبريتيك المركز .

أسئلة وواجبات :

١ - كيف تؤمن السرعة الضرورية فى التفاعلات اللامتجانسة من النوع  $G + L = L$  ؟

٢ - ما هو دور التيار المضاد : أ - عند استخلاص الغاز بالسائل من الخليط الغازى ب - فى أجهزة التبادل الحرارى ؟

٣ - صغ المبادئ العامة لاجراء العمليات التالية فى المصانع :  
أ - التفاعلات الناشرة للحرارة ب - التفاعلات العكوسة د - التفاعلات اللامتجانسة ه - التفاعلات الحفزية . قارن بين التفاعلات الكيميائية العكوسة واللاعكوسة . عين الظروف المثلى لاجراء جميع أنواع التفاعلات اللامتجانسة وكذلك خصائص اجراء التفاعلات الحفزية .

٤ - ما هي العمليات والأجهزة المستخدمة لتنظيم درجة الحرارة وخفض استهلاك الطاقة ؟

٥ - حدد الظروف الكيميائية - الفيزيائية لكل تفاعل من تفاعلات انتاج حمض الكبريتيك من كبريتيد الهيدروجين . وبين كيفية انتقاء الظروف المثلى والأجهزة . هل يمكن ارسال الغاز المنطلق من الفرن الى جهاز التلامس مباشرة ؟ ألا يعرفل بخار الماء العملية ؟ اقترح الظروف المثلى واجهزة اللازمة لتحضير حمض الكبريتيك من خليط مؤلف من ثالث أكسيد الكبريت وبخار الماء .

## الباب الثانى . تخليق النشادر

١ - مشكلة تخليق (اصطناع) المركبات النتروجينية

يعيش العالم فى قاع محيط هوائى مؤلف من ٧٩ ٪ حجما من النتروجين . والنتروجين عنصر من أكثر العناصر انتشارا فى كوكبنا . وتبلغ نسبته الكلية فى القشرة الأرضية ٠,٠٢ ٪ .

ما هو السبب فى ظهور المشكلة المصاغة عنوانا لهذه الفقرة كمشكلة ملحة أمام البشرية ؟ ولماذا لم يخف الاهتمام بها مع مرور الزمن ؟

للإجابة على هذا السؤال ينبغي أن نتذكر أهمية النتروجين فى الحياة والمصادر الطبيعية للنتروجين ومركباته ، وما هي الدورة التى يحققها النتروجين فى الطبيعة والتغيرات التى يحدثها نشاط الانسان فى هذه الدورة . تجيب البيولوجيا على السؤال الأول . اذا لا حياة على كوكبنا بدون

التروجين . فهو يدخل في تركيب المواد البروتينية بنسبة كبيرة (تصل الى ١٧ ٪) . والمصدر الرئيسى للبروتينات هو النباتات الخضراء التى تصطنع البروتينات مستخدمة ايونات التروجين والأمونيوم ، التى تمتصها جذور النباتات من التربة . أما التروجين الجزيئى غير المتوفر لدى النباتات الخضراء ، فيستخدم غذاء للعديد من الكائنات الحية الدقيقة (microorganism) (التى تعيش اما حرة أو بالاشتراك مع النباتات الخضراء) والأعشاب المائية . وهناك كائنات حية دقيقة أخرى تستخدم التروجين الموجود فى المركبات العضوية حيث يتحول فيما بعد الى مركبات لاعضوية (كالنشادر وحمض النيتريك والأملاح) وقد يتحول جزئيا الى تروجين جزيئى .

تجيب على السؤال الثانى الكيمياء والكيمياء الزراعية وعلم المعادن والجيولوجيا . فالقسم الأكبر من التروجين المتوفر على كوكبنا يوجد فى الجو على شكل جزيئات . ويوجد فوق كل كلم ٢ من سطح الأرض حوالى ٨ ملايين طن من التروجين . ولم تكتشف مكانا لمركبات التروجين ، وأغلبها نترات الصوديوم ، الا فى منطقة ضيقة على امتداد ساحل المحيط الهادىء . ولقد استنفد تقريبا هذا المخزون من نترات الصوديوم - نترات التشيلى - فى الوقت الحاضر . هذا ولم تعطى محاولات التنقيب عن مكانا للأملاح التروجينية فى آسيا الوسطى والهند وافريقيا أية نتائج قيمة .

تحتوى جميع أنواع التربة على مركبات التروجين العضوية وقليل من مركباته اللاعضوية . وتوجد مركبات التروجين العضوية فى جميع أنواع الوقود الطبيعى الصلب والسائل (لماذا ؟) .

تتألف دورة التروجين البيولوجية فى الظروف الطبيعية من ثلاث حلقات رئيسية : مركبات التروجين العضوية فى الكائنات الحية والمركبات العضوية المتكونة منها فى الأتربة وأخيرا المركبات اللاعضوية . وتتدعم هذه الدورة على حساب تثبيت التروجين الجزيئى بواسطة الكائنات الحية الدقيقة .

ويضع قسم من التروجين المثبت من جراء نشاط الكائنات الحية الدقيقة النازعة وجرف المياه الجوفية للأملاح التروجين من التربة . وأخيرا

تتكون المركبات التروجينية فى الطبيعة من التروجين الموجودة فى الجو وذلك بطريقة كيميائية أيضا .

بين ما هى التفاعلات التى تتكون بموجبها النترات للاعضوية من التروجين الموجود فى الجو وفى أية ظروف يتم ذلك ؟ ادرس الطرق المحتملة لتشكل نترات من نترات التشيلى .

وتوجد على الكرة الأرضية مناطق كثيرة حيث العواصف (البرق والرعد) ظاهرة شائعة جدا هناك ، وعن طريق هذه العواصف ترتبط كمية كبيرة جدا من التروجين . الا أن البرق فى القسم الأكبر من كوكبنا لا يلعب دورا أساسيا فى دورة التروجين . وطالما أن الانسان لا يتدخل فى دورة التروجين ، فانه يحافظ على توازن ثابت نوعا ما بين تراكم المركبات التروجينية فى التربة واستهلاكها من قبل النباتات . ففى الظروف المناخية الملائمة يتم اغناء التربة تدريجيا بالتروجين المرتبط . الا أن المحاصيل الزراعية تمتص من التربة مئات الملايين من أطنان التروجين فى العام . وهذا يخل بالتوازن المذكور آنفا وينهك التربة . فلكى يحافظ على مستو ثابت للمحصول ينبغى التعويض عن كمية التروجين المرتبط التى فقدتها التربة . والآن ، حيث توضع أمام الزراعة فى الاتحاد السوفيتى مهمة زيادة محاصيل جميع أنواع المزروعات ، ينبغى العمل بنوع خاص على اغناء التربة بالمركبات التروجينية .

يجب ، قبل كل شىء ، الاستفادة من الزبل ، وهو سماد مركب يحتوى على المركبات التروجينية . وفى بعض الأماكن يمكن أن يضاف الى التربة الخث الذى يحتوى ، هو الآخر ، على كمية كبيرة من التروجين (لماذا ؟) . الا أنه من الواضح أن الاعتماد على الأسمدة المحلية فقط لن يحل هذه المشكلة .

ولعل من الممكن استخدام الكائنات الحية الدقيقة التى تحول التروجين الموجود فى الجو الى مركباته العضوية ؟ ولتحقيق ذلك يجب أن يعزز نشاط هذه الكائنات . فهى لا تعيش على التروجين لوحده وانما تحتاج الى غيره

من العناصر المغذية والى الماء والهواء والحرارة . وقد تلعب ، فى حال توفر الظروف الملائمة لها ، دورا كبيرا فى تثبيت النتروجين . واذا أدخلت فى الدورة الزراعية النباتات القرنية التى تعيش فى جذورها الجراثيم الحبيبية المثبتة للنتروجين أمكن رفع خصوبة التربة الى حد كبير . ومع ذلك فان المشكلة لا تحل بهذه الطريقة أيضا .

ان زيادة الانتاج الزراعى غير ممكنة بدون استخدام الأسمدة النتروجينية المحضرة فى المصانع بكميات تحتاجها الزراعة الحديثة لانتاج محاصيل كبيرة .

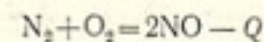
من أية مادة أولية يمكن انتاج الأسمدة النتروجينية ، وما هى الطرائق المتبعة فى تحقيق ذلك ؟ كما تعلمون ، فان الأسمدة النتروجينية ، بخلاف جميع الأسمدة الأخرى ( الفوسفورية والبوتاسيومية والميكروثية ) ، لا تحضر من المركبات الطبيعية . والمادة الأولية الوحيدة لها هى النتروجين الجزيئى الموجود فى الهواء . فهو متوفر فى كل مكان على الأرض وبكميات غير محدودة .

لماذا جو الأرض غنى لهذه الدرجة بالنتروجين ؟

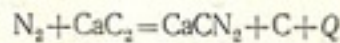
يمكنكم ، دون الدخول فى دراسة تفصيلية لهذا السؤال ، أن تلتفتوا انتباهكم قبل كل شىء الى خاصية جزيئات النتروجين المعروفة من كتاب الكيمياء وهى أن هذه الجزيئات ثابتة جدا (تساوى طاقة تفكك الجزيء  $N_2$  ٩٤٣,٢ كيلوجول/مول) لذا فهى خاملة فى الظروف الأرضية العادية . ومن هنا ينتج أيضا أن صناعة المركبات النتروجينية من النتروجين الجزيئى قضية صعبة جدا ومرتبطة بخلق ظروف تختلف اختلافا جذريا عن الظروف العادية .

٢- ما هى التفاعلات الكيميائية التى يمكن بواسطتها الحصول على المركبات النتروجينية انطلاقا من النتروجين الجزيئى ؟

يتوقع بانكم ستذكرون اجابة على هذا السؤال التفاعل الأول بين النتروجين والأكسجين :



اكتشف ج . كافنديش هذا التفاعل فى عام ١٧٨٥ . وهو يعتبر المرحلة الأولى فى تكوين التترات فى الطبيعة . وتجرى هذه المرحلة تحت تأثير الشحنات الكهربائية . ولقد ثبت خلال القرن التاسع عشر أن النتروجين يتفاعل عند درجة حرارة عادية مع الليثيوم ويتفاعل عند درجات حرارة مرتفعة مع الفلزات القلوية الأرضية والمغنسيوم والألومنيوم حيث تتكون الترييدات من جراء ذلك . وعند الدرجة  $1000^\circ C$  تقريبا يجرى التفاعل بين النتروجين وكربيد الكالسيوم ويتكون عندئذ سيان أميد الكالسيوم :



حاول العديد من البحاثة جمع النتروجين مع الهيدروجين ، أى تخليق النشادر ، الا أن هذه المهمة لم تحل طيلة القرن التاسع عشر . ولم تنجح التجارب فى هذا المجال الا فى العقد الأول من القرن الحالى . ففى هذا الوقت بالذات ظهرت الحاجة الماسة الى تنظيم الانتاج الصناعى للأسمدة النتروجينية من النتروجين الموجود فى الجو . فقد تعالت الأصوات معلنة أن البشرية ستموت جوعا اذا لم تحل هذه المشكلة فى أقصر وقت ممكن ذلك أن تترات النشيلي لن تلبى الحاجة الا لفترة قصيرة .

ضع نفسك مكان العلماء الذين كان ينتظر منهم الاجابة على هذا السؤال . فما هى الطريقة لتثبيت النتروجين التى تختارها لهذا الغرض ؟ طبعا يجب تدعيم الجواب بالبراهين .

فلو أجبت على هذا السؤال ، لقلت ، على ما يبدو ، بأن الاهتمام يجب أن يوجه قبل كل شىء الى تفاعل النتروجين مع الأكسجين فهذا التفاعل من بين التفاعلات التى كانت تعرض طيلة قرن كامل فى دروس الكيمياء ( تخليق NO فى القوس الكهربائى ، حيث لا يزال يعرض الآن على طلاب المدارس فى المخابرات الكيميائية ) والمادة الأولية هنا هى الهواء . ويبدو واضحا الطريق المتبع فيما بعد من أكسيد النيتريك NO الى التترات . ولقد تم فى العقد الأول من القرن العشرين تنفيذ هذه الطريقة ذاتها فى تثبيت

التركيز التوازنية NO في خليط قياسي من النتروجين والأكسجين

درجة الحرارة بالدرجات المئوية	النسبة المئوية
١٢٢٧	٠,١٦
٢٢٢٧	٢,٨٤
٣٢٢٧	٥,١٢

للأكسجين قليلة ٢,٣٨ % وهي أقل من ذلك عند النتروجين ٠,١٦ % . وعند الدرجة ١٠٠٠٠ م تساوي هذه النسبة ١٠٠ و ٩٨ % على التوالي . وهذا يعني أن الأكسجين والنتروجين يتفككان بأكملهما تقريبا الى ذرات . ويتحقق لتوازن مباشرة . وفي درجة حرارة الغرفة يكون التوازن متزاخا بأكمله تقريبا في اتجاه تفكك أكسيد النتريك .

كما تعلمون في هذا المضمار ، فانه يمكن حفظ أكسيد النتريك NO فترة طويلة جدا في درجة حرارة الغرفة . قسّر هذا التناقض .

ان سرعة تكوين أكسيد النتريك NO عند درجات حرارة عالية كبيرة جدا ، فالمحصول التوازني يتم عمليا في لحظات . الا أن سرعة التفاعل العكس عند هذه الدرجات كبيرة أيضا . ولكن اذا خفضت فجأة درجة الحرارة (حتى الدرجة ١٥٠٠ م على الأقل) ، فان التوازن الذي كان قائما عند درجة حرارة عالية « يتجمد » عندئذ .

وعلى هذا الأساس ، فان التفاعل المدروس ينتمي الى التفاعلات التي لا تعطى محصولا عاليا من المنتج ، وذلك بسبب وضعية التوازن غير الملائمة .

الظروف المثلى لأكسدة النتروجين : أجريت هذه العملية بين الدرجتين ٣٠٠٠ و ٤٠٠٠ ° في فرن مزود بقوس كهربائي . وكان استهلاك الطاقة كبيرا جدا . والسبب في ذلك ليس في كون التفاعل ماصا للحرارة وانما في الحاجة الى تسخين الهواء حتى درجة عالية ، في الوقت الذي كان فيه محصول

النتروجين في الصناعة . والى جانب ذلك ، فقد تم تخليق سيان أميد الكالسيوم الذي يعتبر سمادا نتروجينيا لا بأس به .

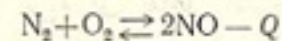
احسب الكمية القصوى من النتروجين التي توجد في سيان أميد الكالسيوم المحضر حسب التفاعل المذكور أعلاه .

لم يحاول الصناعيون حتى مجرد التفكير بإمكانية تخليق النشادر ، ولم يكن هناك سوى بعض العلماء المشهورين في ذلك الوقت الذين أجروا أبحاثا في هذا المجال مفترضين أن هذا التفاعل بالذات سيشكل أساس الصناعة النتروجينية في المستقبل . وكما هو معروف ، فان توقعاتهم قد تحققت تماما . فالآن يعتبر نخليق النشادر التفاعل الوحيد عمليا الذي يربط بواسطته نتروجين الهواء . ولا يزال سيان أميد الكالسيوم ينتج حتى الآن ولكن بكميات قليلة . أما انتاج أكسيد النتريك الذي كان قائما في عدة مصانع ، فقد توقف في نهاية العشرينات من هذا القرن نظرا لأنه لم يتحمل منافسة تخليق النشادر له .

وسندرس بالتفصيل التخليق الصناعي للنشادر مع توجيه بعض الاهتمام مسبقا الى اصطلاح أكسيد النتريك NO ، وذلك لاحتمال حصوله من جديد على مكانة صناعية في المستقبل .

### ٣- تخليق أكسيد النتريك NO

الخواص الكيميائية - الفيزيائية للتفاعل : ان تفاعل أكسدة النتروجين اندوثيرمي (يمتص كمية كبيرة من الحرارة) وعكوس ومتجانس ولاحفزي :



عين ، معتمدا على القوانين العامة ، اتجاه انزياح التوازن عند :  
(أ) ارتفاع درجة الحرارة ، (ب) ارتفاع الضغط .

ماذا يحدث لجزيئات النتروجين والأكسجين عند درجات حرارة أعلى من الدرجات السابقة ؟ عند الدرجة ٣٢٢٧ م تكون نسبة التفكك التوازنية

أكسيد النيتريك NO قليلا جدا . وربما اقترحتم ، انتم الآن ، استخدام اجهزة التبادل الحرارى بغية خفض الاستهلاك النوعى للطاقة . ولكن لا يجوز أن يغيب عن ذهنكم أن الخليط الغازى يحتاج الى تبريد سريع بعد خروجه من المنطقة الساخنة ، وأنه من الصعب تنظيم التبادل الحرارى عند درجات حرارة عالية . والآن أصبح واضحا السبب الرئيسى لاغلاق المصانع المنتجة لهذه المادة . وعلى أية حال ، فان الابحاث مستمرة حول هذه العملية والآمال معلقة على المفاعلات البلازمية وقضية تجديد الطاقة .

لماذا استعمل الهواء كمادة أولية ولم يستعمل الخليط القياسى المؤلف من الأوكسجين والنتروجين لهذا الغرض علما بأن نسبة NO فى الخليط الغازى هى أعلى فى الحالة الثانية منها فى الحالة الأولى ؟ لماذا أجرى التحليق تحت الضغط الجوى ؟

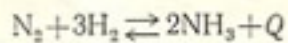
#### ٤ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتخليق النشادر

تعلمون أن جهود العديد من العلماء للحصول على النشادر من النتروجين والهيدروجين لم تكمل بالنجاح بالرغم من استعمال جميع الوسائل التى كانت معروفة فى ذلك الوقت : كالتسخين والشحنات الكهربائية والمواد الحفازة وارتفاع الضغط . ولكن التفاعل العكسى ، أى تفكك النشادر ، اكتشف فى عام ١٨١٣ . فقد كان النشادر يتفكك أثناء التسخين تحت الضغط الجوى فى وجود الحديد . وتم فيما بعد اكتشاف ظاهرة جديدة أخرى وهى أنه مهما طال تفاعل التفكك فان كمية قليلة من النشادر تبقى ، مع ذلك ، فى الخليط الغازى فى الظروف المذكورة أعلاه .

ما هى النتائج التى يمكن التوصل اليها اعتمادا على هذه المعطيات الخاصة بتفاعل تخليق النشادر ؟

ان تخليق النشادر تفاعل عكوس وتوازنه تحت الضغط الجوى وعند درجة حرارة مرتفعة متزاح بأكمله تقريبا فى اتجاه النتروجين والهيدروجين . وهو تفاعل حفزى . حيث يقوم فلز الحديد بدور المادة الحفازة . وتعلمون

من التجربة الكيميائية أن النشادر يتكون فى هذه الظروف ولكن بكمية قليلة جدا . بين فى أى اتجاه يجب تغيير درجة الحرارة والضغط كى يتزاح التوازن فى اتجاه تكوين النشادر :



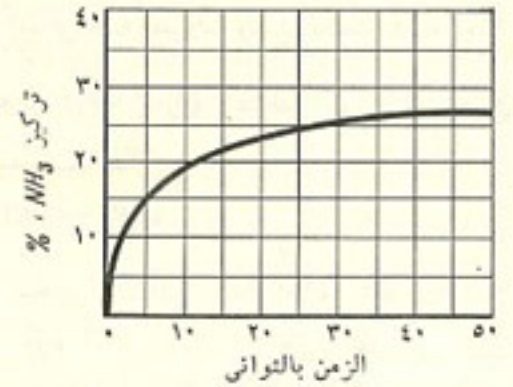
كان البحث عن ظروف لتخليق النشادر يأخذ طابعا تجريبيا بحثا طيلة القرن التاسع عشر تقريبا . وفى العقد الأول من القرن العشرين فقط تمكن الكيميائيون الفيزيائيون أ . لوشاتوليه و ف . نرنست و ف . هابر من اجراء دراسة تجريبية ونظرية حول توازن النشادر مع النتروجين والهيدروجين فى مجال واسع من الظروف ، وذلك بالاستعانة بعلم التوازن الكيميائى والكينيتيكا (الحركية) الكيميائية . وتمت دراسة حركية التخليق أيضا . ولقد فسرت أبحاث هؤلاء العلماء السبب فى توصل الأبحاث السابقة الى نتيجة تشاؤمية حول استحالة تنفيذ تخليق النشادر فى الصناعة . وندرج فى الجدول التالى لمعطيات عن التوازن التى حصل عليها هؤلاء البحاثة ، والتي تم التأكد منها وتدقيقها فى أبحاث لاحقة .

التركيز التوازنية لنشادر فى خليط قياسى من النتروجين والهيدروجين

النسبة الحجمية عند الضغط (مقدرا بالميجاباسكال/م <sup>٣</sup> )						درجة الحرارة بالدرجات المئوية
٣٤٣,٤	١٩٦,٢	٩٨,١	١٩,٦٢	٩,٨١	٠,٠٩٨١	
٩٧,٧٣	٩٣,٠٧	٧٩,٨٢	٤٧,٠٠	٢٥,١٢	٠,٤	٤٠٠
٩٧,١٨	٨٩,٨٣	٦٩,٦٩	٣٥,٨٢	١٦,٤٣	٠,٢٢٢	٤٥٠
-	-	٥٧,٤٧	٢٦,٤٤	١٠,٦١	٠,١٢	٥٠٠
-	-	٤١,١٦	١٩,١٣	٦,٨٢	٠,٠٨	٥٥٠

ينصح هنا برسم المنحنى البيانى لعلاقة التركيز التوازنى للنشادر بدرجة الحرارة تحت عدة ضغوط وكذلك المنحنى البيانى لعلاقة هذا التركيز بالضغط عند عدة درجات من الحرارة .





شكل ١٠ : تخليق غاز النشادر على مادة حفازة صناعية عند الدرجة ٥٠٠°م وتحت الضغط ٢٩,٤٣ ميجا باسكال

ولقد أجريت أبحاث عديدة أثناء فترة اعداد الطريقة الصناعية لتخليق النشادر وذلك بغية ايجاد مواد حفازة فعالة . وجرب الآلاف من المواد حسب مبدأ « جرب كل شيء محتمل وغير محتمل » وكانت نتيجة هذه الأعمال مدهشة للغاية : فقد تبين أن المادة الحفازة الأكثر ملاءمة لتخليق

النشادر هي الحديد الذي اكتشفت خواصه الحفزية بالنسبة الى تفاعل تفكك النشادر منذ مئة عام. وبصورة أدق، فإن هذه المادة ليست الحديد النقي، الذي يفقد فاعليته بسرعة ، وإنما الحديد « المنشط » : تصبح المادة الحفازة طويلة العمر ( تحافظ على فاعليتها خلال عدة سنوات ) عندما تحتوي على كمية قليلة من المواد المضافة مثل أكسيد الألومنيوم وأكسيد البوتاسيوم . وتسمى المواد المضافة الى المواد الحفازة والتي ترفع فاعلية وثبات هذه الأخيرة بالمنشطات ( activators ) .

وفي حال اشتراك المواد الحفازة الأكثر فاعلية ، فإن سرعة التخليق تصبح واضحة فقط عند درجات لا تقل عن ٣٠٠ - ٣٥٠ °م . وبناء على القوانين العامة في الكيمياء الحركية ، فإن سرعة التفاعل تنضاهل كلما انخفض تركيز المواد الأصلية : يزداد تركيز النشادر أثناء سير التفاعل ، وتكون هذه الزيادة في أول الأمر سريعة جدا ثم تتباطىء، وأخيرا تصبح بطيئة جدا عند الاقتراب من حالة التوازن ( الشكل ١٠ ) . ونرى على المخطط البياني أن نسبة النشادر في الخليط الغازي خلال الثواني العشرة الأولى من بدء التفاعل تساوى تقريبا ١٩% ، ويبلغ الزمن اللازم لتحقيق التوازن حوالى ٤٠ ثانية ، أى أن هذه النسبة تزداد بمقدار ٧,٥% فقط خلال الثلاثين ثانية التالية .

ويمكن وصف التفاعل بايجاز على النحو التالى : فهو ناشر للحرارة

وعكس وحزى لامتناس . وتتطابق هذه الصفات مع صفات تفاعل الأكسدة الثلاثية لثاني أكسيد الكبريت . ومع ذلك ، فإن تخليق النشادر يجب أن يصنف فى فصيلة خاصة ويعود ذلك الى احدى خصائصه المهمة من الناحية العملية : وهى أن بلوغ محصول عال من المنتج لا يتحقق إلا تحت ضغوط عالية جدا ، فى حين أن ثاني أكسيد الكبريت SO<sub>2</sub> يتأكسد بأكمله تقريبا تحت الضغط الجوى .

#### ٥- الظروف المثلى لتخليق النشادر صناعيا

اختيار الضغط : عند دراسة الظروف المثلى للتخليق يعار اهتمام خاص الى صعوبة بلوغ محصول عال من المنتج . وفى غضون ذلك ، فإن الخليط المؤلف من النتروجين والهيدروجين غالى الثمن ( وبخاصة الهيدروجين ) وبالتالي يجب الاستفادة منه على الوجه الأكمل . وهنا يخطر فى الذهن حلان ( ما هما ؟ )

يتلخص أحدهما فى اجراء العملية وفق المعطيات الخاصة بالتوازن وتحت ضغط قريب من ٣٠٠ ميجانوتن/م<sup>٢</sup> . ويبدو هذا الحل بسيطا الا أنه يتوقف على تصميم جهاز يتحمل ضغطا عاليا جدا ودرجة حرارة مرتفعة . وعلاوة على ذلك ، فإن كلا من الهيدروجين والنتروجين والنشادر يتفاعل مع الفولاذ عند هذه الظروف . وعندما شرع ببناء المصانع النتروجينية كان من المتعذر تصميم مثل هذه الأجهزة الصناعية ، وهى حتى الآن غير متوفرة . ومن ناحية أخرى ، فإن الطاقة اللازمة لضغط الغازات كبيرة وهى تزداد بارتفاع الضغط .

ومن الممكن حل المشكلة بطريق غير مباشر : فبدلا من السعى لبلوغ محصول عال من النشادر عند مرور الخليط الغازي مرة واحدة عبر طبقة المادة الحفازة ، تجرى العملية تحت ضغط غير مرتفع نسبيا ، ويفصل من الخليط الغازي النشادر المتكون ، ثم يعاد الخليط غير المتفاعل مرة أخرى الى جهاز التفاعل ، أى العملية تتم عن طريق دوران الخليط المؤلف من النتروجين والهيدروجين فى حلقة مغلقة .

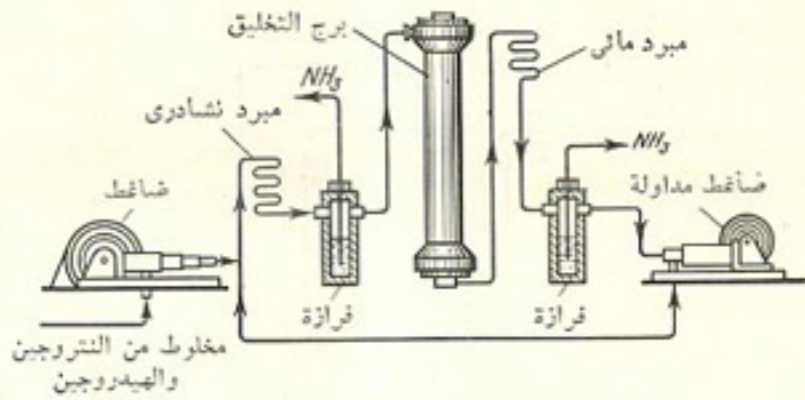
العمر ورخيصة الثمن . ولقد جربت حتى الوقت الحاضر عشرات الآلاف من المواد الحفازة. ولكن المادة الأكثر تلبية للمتطلبات الحديثة هي الحديد المنشط بمواد اضافية . فهو يلبي الشروط الثلاثة المذكورة أعلاه . بيد أن الأبحاث مستمرة في هذا المضمار . ويوجه اهتمام كبير نحو مسألة الحصول على مواد حفازة فعالة عند درجات حرارة أكثر انخفاضا ( لماذا ؟ ) .

اختيار درجة الحرارة المثلى : تعلمون أن النظام الأمثل للتفاعلات العكوسة الناشئة للحرارة هو النظام الذى تنخفض فيه تدريجيا درجة الحرارة أثناء سير التفاعل وذلك كلما ازداد تركيز المنتج . وإذا أخذت بعين الاعتبار مقاومة المادة الحفازة الحديدية للحرارة وفعاليتها ، أمكن خفض درجة الحرارة تدريجيا من الدرجة  $550^{\circ}\text{C}$  حتى الدرجة  $450^{\circ}\text{C}$  وذلك أثناء التبادل الحرارى مع الغاز الوارد .

#### ٦- المخطط الأمثل لتخليق النشادر ونظام المفاعل

يضغط فى الضاغطة ( compressor ) الخليط النتروجينى الهيدروجينى ذو التركيب القياسى والخالى من السموم والحاوى على نسبة صغيرة من المواد الخاملة . وفى المصانع الحديثة الضخمة تستخدم بدلا من الضواغطة الكباسة ( piston compressors ) ضواغطة ترينينية ( turbo-compressors ) أكثر اقتصادية . يبرد الخليط الغازى الخارج من المفاعل فى مبردات مائية ونشادرية بالتتابع . ويفصل النشادر السائل فى الفرازات ، أما الخليط الهيدروجينى النتروجينى غير المتفاعل ، فيضغط مرة أخرى فى ضاغطة مداولة ( circulating compressor ) ويحول برفقة الغاز الطازج الى المفاعل أى الى برج تخليق النشادر ( الشكل ١٢ ) .

يجب تسخين الخليط الغازى فى البرج حتى الدرجة التى يبدأ عندها التفاعل الحفزى ، ثم تمريره خلال طبقة المادة الحفازة الحديدية ( يبلغ قطر جسيمات هذه المادة ٥ - ٦ ملم ) . وأثناء سير التفاعل تسحب الحرارة الفائضة ويستفاد منها على أكمل وجه ممكن . ومن هنا يتضح أنه يجب أن



شكل ١٢ : مخطط تخليق غاز النشادر تحت ضغط مقداره ٣٠ ميجاباسكال

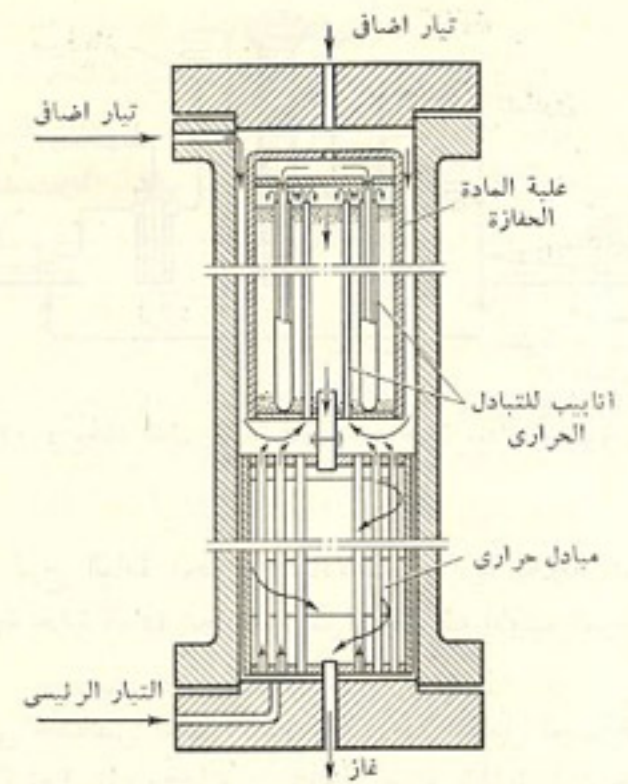
توضع فى البرج المادة الحفازة والمبادلات الحرارية اللازمة لتسخين الغاز وتنظيم درجة حرارة المادة الحفازة وربما وضعت فيه أنابيب المرجل البخارى أيضا .

ما هى خصائص الجهاز الذى يجرى فيه التفاعل تحت ضغط مرتفع ودرجة حرارة تصل الى  $550^{\circ}\text{C}$  ؟ تتألف أجهزة التفاعل المستخدمة لتخليق النشادر من اسطوانات قطرها ٢,١ م وارتفاعها يصل الى ٢٤ مترا وتبلغ سماكة جدران هيكلا حوالى ٢٥٠ ملم ( طبعا ، هذه الأرقام تقريبية ) وهى مغطاة من الأسفل والاعلى بأغطية سميكة . وتعرض جدران الجهاز من الداخل لضغط يصل الى ٣٠ ميغانيوتن م<sup>٢</sup> ، كما تؤثر الكواشف الكيميائية على الكربون وغيره من المواد الداخلة فى تركيب الفولاذ . وينتشر الهيدروجين داخل الفولاذ عند درجات حرارة مرتفعة وضغوط عالية . ولقد اجريت أبحاث كثيرة تهدف الى الحصول على أنواع من الفولاذ متينة جدا وصامدة تجاه التآكل الكيميائى ( corrosion ) . وفى الوقت الحاضر تصنع هياكل أبراج تخليق النشادر من الفولاذ الكرومى - الموليبدنومى والفولاذ الكرومى - النيكلى وأنواع أخرى من الفولاذ السبائكى .

هل يجوز أن يسخن هيكل البرج كثيرا ؟ ستشيرون ، طبعا ، الى أحد أسباب تحديد درجة الحرارة وهو أن الأثر التآكلية للمواد المشتركة فى العملية

وربما اقترحتم أن يبطن البرج بمادة عازلة للحرارة ، الا أن هذه الوسيلة ليست فعالة جدا ، أضف الى ذلك أن برج تخليق النشادر جهاز غالى الثمن ويجب أن يستفاد من حجمه الداخلى الى أقصى ما يمكن ، وهذا يعنى أنه لا يجوز استخدام طبقة عازلة سميكة . أما الحل الناتج لهذه المشكلة ، فلم يظهر فورا الا أنه يطبق الآن فى جميع المصانع : توضع العلبه الحاوية على المادة الحفازة وكذلك المبادل الحرارى داخل برج تخليق النشادر بحيث يبقى فراغ حر بين جدرانها وهيكل البرج ( الشكل ١٣ ) . ويدخل الخليط الهيدروجينى - النتروجينى الذى يقرب درجة حرارته من الدرجة العادية الى البرج من الأعلى حيث يمر فى البداية خلال هذا الفراغ . فيسخن هيكل البرج من الداخل ، بسبب التيار المستمر من الغاز ، حتى الدرجة  $60 - 80^{\circ} \text{C}$  فقط علما بأن درجة حرارة المادة الحفازة تصل حتى الدرجة  $550^{\circ} \text{C}$  . والخليط الغازى المسخن قليلا فى المبادل الحرارى يسخن أيضا فى أنابيب التبادل الحرارى الموضوعه فى طبقة المادة الحفازة مما يحافظ فى لوقت نفسه على النظام الحرارى الأمثل . ويخرج الغاز من البرج ودرجة حرارته حوالى  $200^{\circ} \text{C}$  . وللاستفادة من حرارة التفاعل على الوجه الأكمل توضع فى منطقة التلامس أنابيب يجرى فيها الماء الذى يتحول الى بخار .

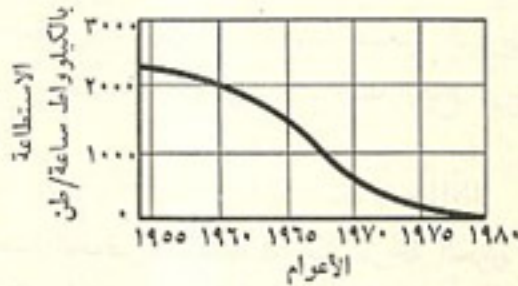
ما هى الغاية من ارسال قسم من الخليط الغازى الى المادة الحفازة مباشرة دون المرور فى المبادل الحرارى ؟  
 قدرة برج التخليق : تعلمون أنه يفضل من الوجهة الاقتصادية بناء أجهزة كيميائية ذات قدرة كبيرة . ولقد كانت الورشات الأولى لصناعة النشادر مزودة بأبراج تخليق تنتج  $5 - 10$  أطنان من النشادر فى اليوم . الا أن لتجارات التى تحققت فى مجالات بناء الآلات الكيميائية الحديثة والميتالورجيا والتكنولوجيا الكيميائية تسمح فى الوقت الحاضر بناء أبراج تخليق تصل قدرتها الى  $1500$  طن من النشادر فى اليوم ، أى أكثر من نصف مليون طن فى السنة الأمر الذى يحقق وفرا كبيرا فى الفلز ويجعل



شكل ١٣ : برج تخليق غاز النشادر

يشند عند ارتفاع درجة الحرارة . ولكن هناك سبب آخر أيضا : تصوروا أن الجدار الداخلى لهيكل البرج يسخن بحيث تصل درجة حرارته الى عدة مئات من الدرجات . عندئذ يحدث فرق كبير بين درجتى حرارتى الطبقتين الداخلية والخارجية ويتمدد الفلز من الداخل وقد يتشقق هيكل البرج وينفجر الخليط الغازى . وهذا ما كان يحصل أحيانا فى المصانع فى الفترة الأولى من تطبيق العملية . وانطلاقا من أنه من غير الممكن ضمان سلامة عمل هذه الأجهزة ، فقد توصل الأمر فى بعض المصانع الى وضع أبراج التخليق فى حفر مبطنه بالخرسانة ولكن التجربة أكدت أنه من الممكن تصميم البرج بطريقة لن تشكل أى خطر يذكر . ففى المصانع الحديثة تعمل هياكل أبراج التخليق بشكل مضمّن طيلة عشرات السنوات .

- ١- في الأجهزة البدائية كان النشادر يفصل من الخليط الغازي بإذابته في الماء . ما هما العيان الأساسيان لهذه الطريقة بالمقارنة مع الطريقة الحديثة ؟
- ٢- لماذا كان الخليط الغازي ينفجر عند تشقق هيكل برج التخليق ؟
- ٣- ان أحد مقاييس تقييم المواد الحفازة الصناعية هو انتاجية هذه المواد . وضح هذا المفهوم .
- ٤- لماذا لا يصل محصول النشادر في أجهزة التخليق الى ١٠٠٪ ؟ اذكر سببين لذلك .
- ٥- احسب كمية كل من النتروجين والهيدروجين التي تستهلك عمليا في انتاج طن واحد من النشادر .
- ٦- كانت الأجهزة البدائية في تخليق النشادر تستهلك كمية كبيرة من الطاقة ولكن الأجهزة الحديثة المطورة لا تحتاج الى طاقة من الخارج (الشكل ١٤) . لما يعود الفضل في بلوغ هذه النتيجة ؟ ( يمكن ذكر أربعة أسباب على الأقل ) .
- ٧- ما هي القوانين العامة للتفاعلات الناشئة للحرارة والعكوسة والحفرية اللامتجانسة التي يستعان بها عند اختيار الظروف المثلى لتوجيه التخليق الصناعي للنشادر ؟
- ٨- صغ المبادئ العامة لتوجيه التفاعلات العكوسة التي يكون التوازن فيها غير ملائم .



شكل ١٤ : انخفاض الاستهلاك النوعي للطاقة الكهربائية في ورشات تخليق غاز النشادر (حسب معطيات جمهورية ألمانيا الديمقراطية)

نفقات البناء أقل ثمنا ويخفف تكاليف العمل . هذا وتصمم حاليا وحدات تخليق قدرتها ٣٠٠٠ طن من النشادر في اليوم .

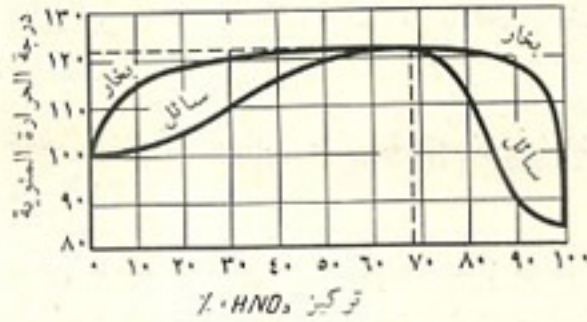
توجيه عملية التخليق: تتصورون مسؤولية العاملين المشرفين على عملية معقدة كعملية تخليق النشادر . وتتضاعف هذه المسؤولية بالنظر الى استخدام أجهزة وآلات ذات قدرة كبيرة . ومن الواضح أنه للمحافظة على النظام الأمثل يجب أن تتوفر لدينا في أى وقت معلومات حول درجات الحرارة والضغط وتركيب الخليط الغازي الوارد الى البرج والخارج منه ومستوى النشادر السائل في الفرازة وغيرها من الأمور العديدة الاخرى .

ما هي الأجهزة التي يمكن بواسطتها الحصول باستمرار على هذه المعلومات ؟ يبدو أن الترمومترات الزيتية والمحللات الغازية اليدوية وغيرها لا تصلح لهذا الغرض . فالعملية هنا تحتاج الى محللات غازية ومزدوجات حرارية (thermo-couples) وغيرها من الأجهزة التي تنتقل اشاراتها الى لوحة عامة حيث تسجل بواسطة مسجلات ذاتية أى أن العملية تحتاج الى مراقبة اوتوماتية . ففي المصانع الحديثة توجد أجهزة اوتوماتية تنظم العملية بعد حصولها على المعلومات من أجهزة القياس والمراقبة الاوتوماتية أيضا . فمثلا عند الحاجة الى تغيير درجة الحرارة في طبقة الحفازة تتغير اوتوماتيا النسبة بين تيار الغاز المار عبر المبادل الحرارى والتيار الذى لا يمر فيه .

كيف تحضر المادة الأولية اللازمة لتخليق النشادر ؟ يحصل على النتروجين من الهواء بطريقتين احدهما ، كيميائية والاخرى فيزيائية . وتتلخص الطريقة الكيميائية في ربط الأكسجين وهي تجرى في المصانع التي تنتج الهيدروجين من الميثان .

وتتألف الطريقة الفيزيائية في تحضير النتروجين من مرحلتين أساسيتين الأولى وتتلخص في تبريد الهواء حتى الدرجة التي يتسبب عندها والطريقة الثانية تهدف الى تجزئة الهواء بتكرير التقطير (rectification) . ومن الملائم أن يستخدم الى جانب النتروجين الأكسجين والغازات الخاملة .

هذا وستعرض فيما بعد الى عملية انتاج الهيدروجين وذلك عند دراسة تكنولوجيا المواد العضوية .



شكل ١٥ : درجات غليان المحاليل المائية لحمض النيتريك

وعند تسخين المحاليل المائية المخففة لهذا الحمض يتكون بخار يختلف فيه النسبة بين كميتي الماء والحمض عما هي عليه في السائل المتبخر (الشكل ١٥) عندئذ يزداد تركيز المحلول وترتفع في الوقت نفسه درجة غليان . وبالتدريج يخف الثباين في تركيب السائل والبخار حيث يزول نهائيا عند ما تصبح نسبة حمض النيتريك في السائل ٦٨,٤٪ . وهنا تكون نسبة حمض نيتريك في البخار المنتشر فوق السائل ٦٨,٤٪ أيضا . فما الذي يحدث عند تسخين هذا المحلول ؟ من الواضح أن تركيب السائل لن يتغير أى أن المحلول غلي عند درجة حرارة ثابتة وكأنه مادة نقية . إذن ، فمن غير الممكن الحصول بالتقطير من المحاليل المخففة على حمض أكثر تركيزا من التركيز السابق . أما صناعة حمض النيتريك المركز ، فتتم بواسطة العمليات التي ستعرف عليها فيما بعد .

وخلافا لحمض الكبريتيك ، فإن حمض النيتريك يحوى عنصرا غذيا هو النتروجين (وعلى كل حال ، فالكبريت ضرورى للنباتات أيضا ، الا أن هذه الأخيرة لا تحتاج الى أسمدة كبريتية في أغلب أنواع التربة) . ومن المفيد أن تضاف الى التربة أملاح حمض النيتريك .

ما هي النترات المفضل استعمالها كسماد ؟ قارن بين المركبات التي خترتها وذلك من حيث كمية العناصر المغذية فيها ثم استنتج (نتيجة بدئية طبعا) مزايا وعيوب هذه المركبات . ويمكنك في المستقبل ، بعد تعرف على خواص وطرائق صناعة الأسمدة النتروجينية والأسمدة المعقدة

- أ - كيف يمكن الحصول على مردود عال من منتج التفاعل ؟  
 ب - ما هي الطريقة الخاصة بالمخططات الدورانية والتي تستخدم لزيادة انتاجية المفاعلات والمادة الحفازة ؟  
 ج - ما هو التركيب الأمثل للخليط الغازي ؟  
 ٩ - ما هي آفاق تطوير التخليق الصناعي للنشادر ؟ ( يمكن تحديد ثلاثة مقترحات تتعلق بمسألة الحفز) .

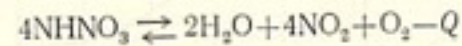
١٠ - قيم ، بالمقارنة ، طريقتي تثبيت نتروجين الهواء . رتب نتيجة عملك هذا في جدول من ثلاثة أعمدة . عدد في العمود الأول الدلائل التي قارنت بها الطريقتين ، وضع قيمها في العمود الثاني ، ثم اكتب في العمود الثالث النتائج التي حصلت عليها من كل دليل .

وأخيرا اشرح رأيك حول الطرق الممكنة لتطوير صناعة المركبات النتروجينية من نتروجين الهواء في المستقبل . وطبيعى أن تكون أجوبتك أكثر أهمية وشمولا اذا استعنت بمراجع إضافية .

### الباب الثالث. حمض النيتريك

١ - لماذا يلعب حمض النيتريك في الحياة العصرية دورا لا يقل أهمية عن دور حمض الكبريتيك ؟ من الواضح أن الاجابة على هذا السؤال تتطلب منكم دراسة تركيب وخواص حمض النيتريك والاعتماد عليها في تحديد الاتجاهات الأساسية لتطبيقاته عمليا ، ثم التفكير مليا في انتقاء المادة الأولية والطرائق المناسبة للحصول عليه في المصانع .

خواص حمض النيتريك : يتجمد حمض النيتريك النقي ( ذو التركيز ١٠٠٪ ) في الدرجة -٤١,٢ م . وعند ارتفاع درجة الحرارة يجرى التفاعل التالى :



ويصبح هذا الحمض غير ثابت عند درجة الحرارة العادية . وتكون محاليله المائية أكثر ثباتا منه ، علما بأن ثباتها يشتد كلما ازداد التخفيف . وفي الوقت نفسه ، فإن خواصه التأكسدية تضعف كلما انخفض تركيزه .

الحاوية على النتروجين ، أن تحكم حكما قاطعا حول أفضلية استخدام هذه الأسمدة أو تلك .

يتمتع حمض النيتريك بخواص مؤكسدة تنصف بها أملاحه وبعض أكاسيد النتروجين أيضا .

كيف يمكن الاستفادة عمليا من هذه الخاصة ؟ ما هو تركيب أنواع البارود والمواد المتفجرة المحضرة أساسا من نترات الأمونيوم ؟

تتكون مركبات النترو عند تفاعل حمض النيتريك مع بعض المركبات العضوية . وتستغل خاصة حمض النيتريك هذه منذ عشرات السنين لصناعة العديد من المنتجات العضوية الاصطناعية ذات الأهمية الكبيرة : كالصبغة والأدوية والمواد المتفجرة .

ما هي أهم مركبات النترو من الناحية الصناعية ؟

يمكن القول بأن مجالات تطبيق حمض النيتريك متنوعة وهامة جدا . ويقدر حجم انتاجه بعشرات الملايين من الأطنان في السنة ، وهو في تزايد سريع . هذا ويستهلك ٨٠٪ من حمض النيتريك في صناعة الأسمدة .

تنتج الصناعة عدة أنواع من الحمض تختلف ، قبل كل شيء ، في تركيزها : فهناك الحمض المركز ، الذي يحوى ٩٧-٩٨٪  $HNO_3$  ، والحمض المخفف ( يسمى أحيانا « بالحمض الضعيف » وهذا خطأ . لماذا ؟ ) الذي يحوى ٤٥-٦٠٪  $HNO_3$  .

إذا علمت خواص حمض النيتريك فبإمكانك الاجابة على السؤال التالى : لماذا تنتج محاليل من حمض النيتريك بتركيز مختلفة ؟

٢- من أية مادة أولية ، وبواسطة أية تفاعلات يصنع حمض النيتريك ؟

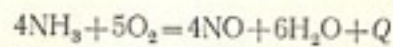
بما أنكم قد تعرفتم على قضية تثبيت النتروجين الجزيئى ، لذا ستقترحون النشادر الاصطناعى كمادة أولية للحصول على حمض النيتريك . وهذا

جواب صحيح . ففى جميع أنحاء العالم يحضر اليوم حمض النيتريك من النشادر الاصطناعى . ولكن تخليق النشادر لم ينتشر بشكل واسع الا فى العشرينات والثلاثينات من هذا القرن فى حين أن الحاجة الى حمض النيتريك ظهرت قبل ذلك بكثير ( متى ؟ وفى أية مناسبة ؟ ) .

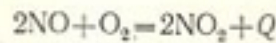
من أية مادة أولية وبواسطة أى تفاعل كان يحضر حمض النيتريك قبل اتقان طريقة انتاجه من النشادر ؟ ما هو تركيز الحمض المحضر آنذاك ؟

وفيما يلى المراحل الرئيسية فى عملية انتاج حمض النيتريك من النشادر :

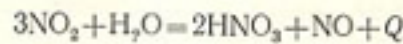
١- أكسدة النشادر :



٢- أكسدة أكسيد النيتريك NO :



٣- تفاعل ثانى أكسيد النتروجين مع الماء :



يتأكسد أكسيد النيتريك المنطلق NO بالأكسجين ، وفى نهاية الأمر

يتحول ثانى أكسيد النتروجين  $NO_2$  بأكمله تقريبا الى حمض النيتريك .

يجب أن تجرى هذه التفاعلات بأسرع ما يمكن وعلى أكمل وجه ،

وذلك كى يكون استهلاك النشادر أقل ما يمكن ونتاجية الجهاز كبيرة والحمض

أكثر تركيزا . ولتحقيق ذلك من الضرورى معرفة الخواص الكيميائية - الفيزيائية

لكل تفاعل ومن ثم الاعتماد على ذلك فى اختيار الظروف المثلى والتصميم

المعقول للأجهزة وكذلك المخطط التكنولوجى الأمثل .

احسب كمية حمض النيتريك ( معتبرا أنه نقى مئة فى المئة ) ،

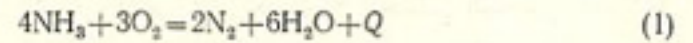
بالأطنان ، المتكونة من طن واحد من النشادر ، علما بأن جميع التفاعلات

تجرى فى الاتجاه المطلوب حتى النهاية . اجر هذه الحسابات دون كتابة

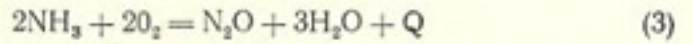
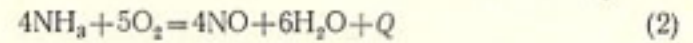
معادلات التفاعلات .

نما عند التفاعل بحضور أكسيد الحديديك . ويعطى تفاعل أكسدة النشادر حضور مواد حفازة مختلفة منتجات متنوعة حيث يتكون غالبا أكسيد  $N_2O$  حضور مواد حفازة معينة بينما يتكون أكسيد النيتريك NO في حضور مواد حفازة أخرى . وهذا يعني أن المواد الحفازة للتفاعل المتفرع تتميز بـ بعضها البعض بتأثيرها الانتقائي أى بانتقائيتها (Selectivity)؛ فهي لا تسرع بصورة متساوية هذا الاتجاه الممكن أو ذلك ، لذا فهي تغير اتجاه التفاعل .

يتمتع تفاعل أكسدة النشادر بخاصة لم تصادفها عند دراسة التفاعلات الأخرى في هذا الكتاب . فالنشادر يحترق في تيار من الأكسجين أو الهواء الساخن حيث يتكون من جراء ذلك التروجين وبخار الماء :



ولكن عندما يجرى التفاعل بحضور بعض المواد ، كالبلاتين أو ثالث أكسيد الحديد مثلا ، تتكون منتجات أخرى الى جانب التروجين . ويحصل في الغالب على NO أو  $N_2O$  وذلك تبعاً للظروف التي يجرى فيها التفاعل :



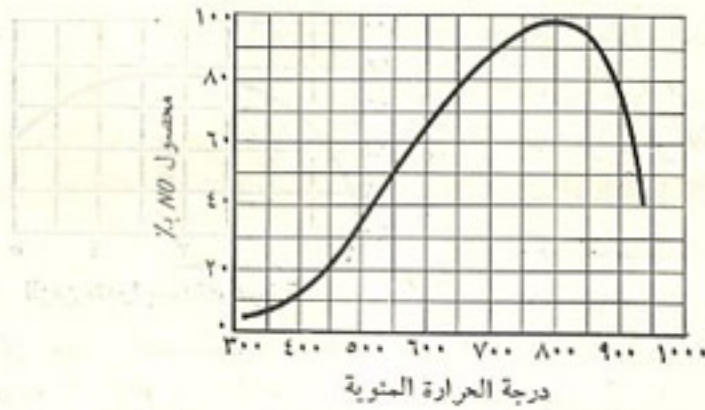
وهناك مواد حفازة أخرى تستخدم في أكسدة النشادر حيث يتكون وجودها على الأغلب NO . ونذكر منها أكسيد الحديديك  $Fe_2O_3$  وأكاسيد كوبالت والفلزات الأخرى . والتفاعل هنا يجرى بسرعة أبطأ منها في حالة مواد الحفازة السابقة . ولكن أهم خاصية للمادة الحفازة في تفاعلات من هذا نوع هي ، كما تعلمون ، انتقائيتها . فهناك بعض المواد الحفازة الأكسيدية التي تتساوى مع المواد الحفازة البلاتينية في هذا المجال ، مع فارق واحد وهو أن انتقائيتها تنخفض خلال ٢ - ٣ أسابيع .

وستتفق على تسمية التفاعلات ، التي لا تعطى فئة واحدة من المنتجات وإنما فئتين أو أكثر ، بالتفاعلات المعقدة أو المتفرعة ، وذلك لتمييزها عن التفاعلات البسيطة (غير المتفرعة) . ويعار اهتمام كبير عند دراسة هذه التفاعلات من الوجهة الكيميائية - الفيزيائية الى قضية علاقة محصول هذه المنتجات أو تلك بظروف التفاعل .

هل يتعلق محصول أكسيد النيتريك NO بنسبة الأكسجين والنشادر في خليط الغازي الأصلي ؟ دلت الأبحاث على أنه في حالة النسبة القياسية لمواد المتفاعلة (١,٢٥ حجم من الأكسجين لكل حجم واحد من النشادر) في أفضل الظروف الأخرى لا يتحول سوى ٥٠٪ من النشادر الى أكسيد نيتريك . أما النشادر المتبقى ، فيتحول الى تروجين (الشكل ١٦) . ولدى إيداد الكمية الفائضة من الأكسجين يرتفع محصول NO ويصبح مساويا ٩٠٪ عندما تكون النسبة حوالي ١,٨ حجما من الأكسجين لكل حجم واحد

ان التفاعلات ١ - ٣ لا عكوسة ، وهي لا تسير في الاتجاه العكسي في أية ظروف يمكن تحقيقها عمليا . اذن ، فمن الخطأ الاعتقاد بأنه من الممكن تغيير اتجاه التفاعلات عن طريق تأمين ظروف أكثر ملائمة لالتزيح التوازن في اتجاه تكوين هذا المنتج أو ذلك .

ما هو دور المادة الحفازة في هذا التفاعل ؟ من الواضح أن دور المادة الحفازة في التفاعل المتفرع يختلف عنه في التفاعل غير المتفرع . ففي تفاعل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت  $SO_2$  تسرع المواد الحفازة التفاعل في الاتجاه الممكن الوحيد ، الا أن فاعلية المواد الحفازة مختلفة ، فنرى مثلا أن التفاعل بحضور المادة الحفازة المصنوعة من البلاتين يجرى بسرعة أكبر



شكل 17 : علاقة محصول أكسيد النتروجين NO بدرجة حرارة التلامس

ليست ممكنة بدون معطيات تجريبية : فلنستعن بالتجارب ، حيث يتبين عند استعمال مادة حفازة من البلاتين والروديوم أن محصول NO (بالنسب المثوية من النشادر المتفاعل) ، في أفضل الظروف ، يزداد في أول الأمر ، ثم يهبط بعد أن يبلغ نهاية عظمى (الشكل 17) . ومن الواضح أن سرعات التفاعلات المنافسة للتفاعل المطلوب تتغير بأشكال مختلفة عند ارتفاع درجة الحرارة . وتصبح سرعة تكوين NO بين الدرجتين 800-850° م أكبر بعدة مرات من سرعة تكوين المنتجات الأخرى :

ما هو الزمن اللازم للحصول ، بأكسدة النشادر ، على محصول أعظمى من أكسيد النتريك ؟ عند دراسة هذه الحالة تصادفكم مرة أخرى علاقة من نوع خاص : فمن المفهوم بسهولة أنه يلزم وقت معين ما كى يتفاعل النشادر بأكمله ، وعندما يقل زمن التلامس عن ذلك الزمن فإن قسماً من النشادر يمر بسرعة عبر المادة الحفازة دون أن يتفاعل . ولكن كما تدل التجربة (الشكل 18) ، فإن محصول NO ينخفض بشدة (لماذا ؟) عندما تزداد مدة التفاعل فيما بعد . ويكون الزمن اللازم لبلوغ محصول أعظمى على مادة حفازة من البلاتين والروديوم 0,0001 ثانية تقريباً وهو يساوى 0,1 ثانية على مادة حفازة من أكسيد الحديد :

كيف يؤثر ارتفاع الضغط فوق الضغط الجوي على محصول أكسيد النتريك ؟ بما أن زمن التلامس الأمثل لا يتغير فإنه تتأكسد على نفس الكمية

من النشادر . هذا ولا تؤثر الزيادة اللاحقة في الكمية الفائضة من الأكسجين على محصوله في نفس الظروف الأخرى .

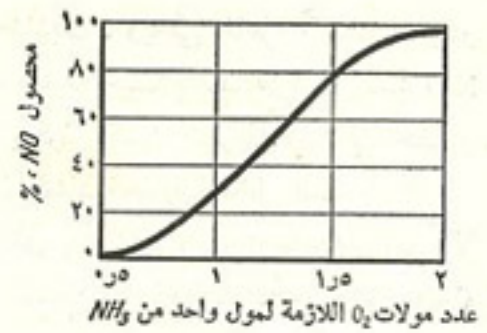
ما هو السبب في ضرورة وجود فائض معين من الأكسجين كى يتحول النشادر بأكمله تقريباً الى الأكسيد NO ، وذلك في وجود المادة الحفازة؟

يجاب أحياناً على هذا السؤال (على غرار أكسدة SO<sub>2</sub>) كما يلي : تزداد الدرجة التوازنية لتحول النشادر الى أكسيد النتريك NO في حال وجود فائض من الأكسجين . وهذا الجواب خاطيء (لماذا ؟) . فلتوجيه التفاعل المتفرع في اتجاه تكوين أحد المنتجات الممكنة لابد من التأثير على آلية التفاعل . ويمكن الافتراض بأن آلية تكوين NO هي على النحو التالي :

1- تنتشر جزيئات النشادر والأكسجين على المادة الحفازة .  
2- تتكون على سطح هذه المادة الحفازة مركبات اكسجينية من البلاتين غير ثابتة .

3- تتحول جزيئات النشادر عند اصطدامها بهذه المركبات الى أكسيد النتريك NO وبخار الماء . وتتكون على سطح البلاتين مركباته الأكسجينية من جديد . وتستمر الحلقة . وإذا كانت هذه الفرضية حول آلية التفاعل صحيحة ، فإن الظروف التي تساعد على تكوين المركبات الأكسجينية السطحية تساعد على رفع محصول المنتج أيضاً . ويبدو أن تحقيق ذلك يتطلب فائضاً معيناً (لماذا ؟) من الأكسجين .

ما هي علاقة محصول أكسيد النتريك NO بدرجة الحرارة ؟ يمكننا القول ، اعتماداً على القوانين الحركية العامة ، بأن سرعة جميع التفاعلات الممكنة تزداد عند ارتفاع درجة الحرارة . إلا أن الاجابة على السؤال المطروح



شكل 16 : علاقة محصول أكسيد النتروجين NO بالنسبة بين الأكسجين والنشادر في مخلوط من الهواء والنشادر



يتم ذلك جزئيا على مادة حفازة من البلاتين والروديوم ونهايا على مادة حفازة غير بلاتينية .

كيف يمكن زيادة سطح التماس بين الخليط الغازي والمادة الحفازة ؟  
ان أفضل طريقة لذلك هي أن تستعمل المادة الحفازة من البلاتين والروديوم على شكل شبكات من خيوط رفيعة ( يبلغ قطرها حوالي ٠,٠٩ ملم ) . وعندما تجرى العملية تحت الضغط الجوي العادي توضع في الجهاز أفقيا ثلاث شبكات الواحدة فوق الأخرى . وتوضع ١٦ - ٢٠ شبكة في حالة اجراء العملية تحت ضغط أعلى من الضغط الجوي .

احسب بالنسب المئوية تركيب خليط من النشادر والهواء توجد فيه لكل مول من النشادر الكمية اللازمة من الأكسجين . هل يتفجر هذا الخليط لدى تماسه مع المادة الحفازة الساخنة ؟ عند أى خلل في النظام يكون انفجار الجهاز أمرا محتملا ؟ ما هي التدابير التي ينصح بها لتأمين سلامة العمل ؟

وبالنظر الى أن التفاعل المدروس تفاعل حفزي فان الهواء والنشادر يجب أن يكونا خاليين من المواد التي تسمم المادة الحفازة ومن الغبار الذي يلوث هذه المادة . فالهواء الموجود في منطقة المصانع الكيميائية يحتوي مثلا على الأميتيلين والسموم الأخرى . ولهذا يجب أن يمرر الهواء خلال المرشحات قبل دخوله الى جهاز التلامس .

ما هي درجة الحرارة المثلى للعملية ؟ انها الدرجة التي يتكون عندها محصول أعظمي من المنتج ( ٨٠٠ م° ) .

ما هي السرعة اللازمة لتمرير خليط النشادر والهواء خلال المادة الحفازة ؟ يتم اختيار تلك السرعة التي يكون عندها محصول NO أعظميا : يساوي زمن التلامس على المادة الحفازة من البلاتين والروديوم حوالي ٠,٠٠٠١ ثانية .

تحت أى ضغط تجرى العملية ؟ قد تجيبون على هذا السؤال بضرورة اجراء العملية تحت ضغط قريب من الضغط الجوي وذلك لأن محصول NO ينخفض عند ارتفاع الضغط . وهذا ما يعمل به في عدد من الحالات

من المادة الحفازة في وحدة الزمن كمية من النشادر أكبر بعدة مرات من الكمية المتأكسدة تحت الضغط الجوي . وهكذا يكون محصول NO تحت الضغط ١-٠,٣ مبيغانيون م/م<sup>٢</sup> أقل منه تحت الضغط الجوي ( حوالي ٩٦٪ ) .



شكل ١٨ : علاقة محصول أكسيد النتروجين NO بزمن التلامس

ان جميع التفاعلات المدروسة ناشرة للحرارة . وتكون مخاليط النشادر مع الهواء ، وبالتالي مع الأكسجين قابلة للانفجار ، فعندما تصل الحرارة الى عدة مئات من الدرجات تنفجر مخاليط النشادر مع الهواء اذا تراوحت النسبة الحجمية للنشادر فيها بين ١٥ و ٢٧ .

#### ٤ - الظروف المثلى لأكسدة النشادر الى أكسيد النتريك NO

ان هذا التفاعل معقد (متفرع) وناشر للحرارة ، وهو لا عكوس وحفزي لامتجانس .

وعند اختيار الظروف المثلى تبرز في المقام الأول مسألة خفض تكوين النتروجين وتحقيق محصول عال من أكسيد النتريك . ويلعب تركيب المادة الحفازة الدور الحاسم في هذا المجال . فهذه المادة يجب تكون انتقائية وثابتة خلال فترة طويلة من الزمن ورخيصة الثمن . وكما تعلمون ، فان المادة الحفازة المؤلفة من البلاتين والروديوم تفي بالشرطين الأوليين الا أنها غالبية الثمن جدا ، أضف الى ذلك أنها تتخرب تدريجيا مكونة غبارا يحمله تيار الغاز معه . أما المادة الحفازة المؤلفة أساسا من أكسيد الحديد ، فتتمتع بالانتقائية المطلوبة وهي رخيصة الثمن الا أنها غير ثابتة . ولكن وجد أنه في بعض الظروف تحافظ هذه المادة الحفازة على فاعليتها وانتقائيتها طيلة عدة سنوات . وتتحقق هذه الظروف أثناء أكسدة النشادر في مرحلتين : حيث

عند دراسة أكسدة النشادر ، اطلعتم لأول مرة على التفاعل ، الذى يسير فى عدة اتجاهات فى آن واحد . ولقد اتفقنا على تسمية هذا التفاعل بالتفاعل المتفرع (أو المعقد) وذلك لتمييزه عن التفاعلات غير المتفرعة (أو البسيطة) التى تنتمى اليها جميع التفاعلات المدروسة سابقا : حرق المادة الأولية الحاوية على الكبريت وأكسدة ثانى أكسيد الكبريت  $SO_2$  وتفاعل ثالث أكسيد الكبريت  $SO_3$  مع الماء وتخليق النشادر . ولقد اقتنعتم بأنه من الضرورى الاعتماد على قوانين خاصة عند اختيار الظروف المثلى للتفاعل المعقد . وتشير هذه القوانين الى أن المهمة الرئيسية هي توجيه التفاعل فى اتجاه تحضير المنتج المطلوب بأعلى محصول ممكن . ويمكن اعتبار هذا التفاعل نموذجا لفئة واسعة من التفاعلات بين المواد العضوية . ما هي قوانين توجيه التفاعلات اللاعكوسة الناشئة للحرارة والمتفرعة (المعقدة) ؟

١ - ان الحفز هو الوسيلة الفعالة لتوجيه التفاعل فى الاتجاه المطلوب . وتقييم نوعية المادة الحفازة ، قبل كل شيء ، انطلاقا من انتقائيتها أى قدرتها على تسريع الاتجاه المطلوب للتفاعل بحيث تزيد سرعته عدة مرات عن سرعة الاتجاهات الأخرى .

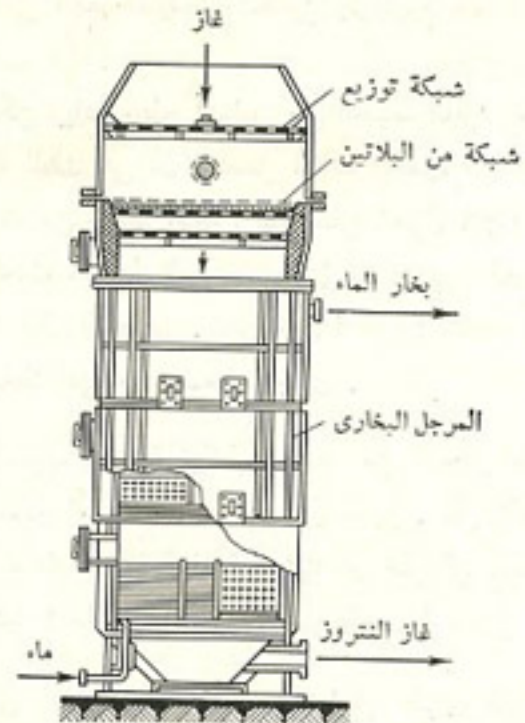
٢ - يبلغ محصول المنتج قيمة عظمى عند نسب معينة وثابتة للمواد الأصلية وفى درجة حرارة معينة وخلال زمن محدد أيضا .

٣ - تنطبق على هذه التفاعلات القوانين العامة فى توجيه التفاعلات الناشئة للحرارة اللامتجانسة والحفزية والتى تجرى عند درجات حرارة مرتفعة .

٤ - تضخم قدرة المفاعلات فى هذه الحالات أيضا .

تعريف :

احسب تركيب الخليط الغازى لدى خروجه من جهاز التلامس الحل : اذا كان خليط النشادر مع الهواء يحوى ١١٪ نشادر (حجما) و ١,٨ حجما من الأكسجين لكل حجم واحد من النشادر ، فان تركيب الخليط يساوى عندئذ : ١١٪  $NH_3$  و ١٩,٨٪  $O_2$  و ٦٩,٢٪  $N_2$  .



شكل ١٩ : جهاز التلامس المخصص لأكسدة النشادر على مادة حفازة ذات مرحلتين ولكن هناك اجهزة أخرى يتأكسد فيها النشادر تحت ضغط مرتفع وذلك لأسباب ستتوضح لكم فيما بعد .

ما هو التصميم الأمثل لجهاز التلامس الخاص بأكسدة النشادر ؟ يجب أن تحمل المادة التى يصنع منها الجهاز درجات الحرارة الناشئة فيه وألا تساعد على حدوث التفاعلات الضارة . ويجب أن يصل الخليط الغازى الى الشبكات بانتظام . ويوجه خليط النشادر والهواء الى علبة الشبكات الأفقية عن طريق غطاء مخروطى الشكل . وبما أن التفاعل ناشئ جدا للحرارة لذا ينبغى الاهتمام بقضية الاستفادة من حرارة التفاعل ، كأن يستفاد منها فى تحضير بخار الماء مثلا .

ويتقل الخليط الساخن من طبقة المادة الحفازة الى المرجل البخارى حيث يبرد الغاز النتروجينى المتكون وتصبح درجة حرارته ٢٠٠° م تقريبا (الشكل ١٩) .

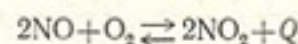
وبناء على معادلة تفاعل أكسدة النشادر الى NO ، فانه تتكون من ٩ مولات من المواد الأصلية ١٠ مولات من منتجات التفاعل . وينتج من هنا أنه اذا أهمل التفاعل الثانوى فانه يتكون ٣٤ مولا من ٣٠,٨ مولا ( ١١ + ١٩,٨ ) ويزداد حجم الخليط الغازى بمقدار ٣,٢ مول أى من ١٠٠ الى ١٠٣,٢ مول .

وتساوى نسبة أكسيد النيتريك فى الغاز : ١١ : ١٠٣,٢ × ١٠٠ = ١٠,٧ .

وتحسب بصورة مماثلة نسبة كل من الأكسجين وبخار الماء والتروجين . ولو أخذتم بعين الاعتبار أن ٢٪ من النشادر قد تأكسدت الى نتروجين ، لأدى ذلك الى حدوث تغيرات طفيفة فى قيمة تركيب الغاز النتروجينى . اجر هذه الحسابات أيضا .

٥ - الخواص الكيميائية الفيزيائية لأكسدة أكسيد النيتريك NO

ان أكسدة الأكسيد NO تفاعل غير متفرع (بسيط) وناشر للحرارة وعكوس ، وهو أيضا تفاعل متجانس ولاحفزى :



فى أى اتجاه يتزاح التوازن عند ارتفاع درجة الحرارة والضغط ؟ هل من الممكن زيادة درجة التحول التوازنية ل NO الى NO<sub>2</sub> بتغيير نسبة المواد المتفاعلة فى الخليط الغازى ؟

تتعلق الدرجة التوازنية لأكسدة أكسيد النيتريك تحت الضغط الجوى (فى تركيب الخليط الغازى المتكون أثناء الأكسدة التلامسية للنشادر) بدرجة الحرارة على النحو التالى :

درجة الحرارة بالدرجات المئوية ٦٠٠ ٥٠٠ ٤٠٠ ٣٠٠ ٢٣٠ ٢٥  
درجة أكسدة NO بالنسب المئوية ٩,٥ ٢٣ ٤٥ ٨١ ٩٥ ١٠٠

ينتج من ذلك أن التفاعل يكون لا عكوسا عمليا عند درجات الحرارة الأقل من ٢٠٠ م° . وعند الدرجة ٧٠٠ م° وما فوق تكون أكسدة NO غير

ممكنة فى الظروف المشار اليها أعلاه . ويكون التفاعل عكوسا تحت الضغط الجوى فى المجال الواقع بين الدرجتين ٢٠٠ و ٧٠٠ م° . وتزداد الدرجة التوازنية لأكسدة الأكسيد بارتفاع الضغط والنسبة NO : O<sub>2</sub> .

ما هى علاقة سرعة هذا التفاعل بدرجة الحرارة ؟

من المرجح أن تجيبوا على هذا السؤال ، انطلاقا من معرفتكم للقانون العام ، بأن سرعة التفاعل تزداد عند ارتفاع درجة الحرارة . وهنا تقعون فى خطأ وذلك لأن هذا التفاعل ، كبعض التفاعلات الأخرى ، يشذ عن القاعدة العامة . فسرعته تزداد مرتين ونصف تقريبا عندما تنخفض درجة الحرارة من الدرجة ٣٠٠ م° الى الدرجة صفر مئوية وهى تزداد ثلاثين مرة عند انخفاض درجة الحرارة من الدرجة صفر مئوية حتى الدرجة - ١٣٠ م° ويستسألون طبعاً عن سبب هذا الشذوذ فى علاقة سرعة التفاعل بدرجة الحرارة ؟

يفترض بأن التفاعل يتم من جراء تصادم ثلاثة جزيئات اذ يكون جزيئان من NO ديمرا (dimer) غير ثابت NO<sub>2</sub> يتناقص تركيزه التوازنى كلما ارتفعت درجة الحرارة (هذا الفعل ناشر للحرارة) ، ثم يتفاعل الديرمر مع جزيء من الأكسجين . فبناء على الحسابات تنخفض عندئذ سرعة التفاعل أثناء ارتفاع درجة الحرارة .

وتكون معادلة سرعة التفاعل على الشكل التالى :

$$v = k [NO]^2 [O_2]$$

ما هى علاقة سرعة هذا التفاعل بالضغط ؟ تزداد سرعته بارتفاع الضغط نظرا لازدياد تركيز الغازات المتفاعلة . وفى حالتنا هذه تتعلق سرعة التفاعل تعلقا قويا بالضغط . فمثلا ، عندما يرتفع الضغط عشر مرات ، فان الزمن اللازم لأكسدة الأكسيد NO حتى النسبة السابقة نفسها يتناقص مئة مرة ، أى أن التفاعل يجرى بسرعة كبيرة عندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة كبيرة وبالعكس فهو يجرى ببطء شديد عندما تكون التراكيز قليلة .

عندما يكون الهدف بالدرجة الأولى هو أكسدة أكسيد النيتريك NO على أكمل وجه ممكن ، تختار عندئذ الظروف ، التي تساعد على ازاحة التوازن باتجاه تكوين NO<sub>2</sub> بشرط ألا يفض النظر عن مسألة تسريع التفاعل . اختيار درجة الحرارة : يجب أن يبرد الغاز التروجيني الساخن حتى

درجة حرارة أقل من الدرجة ٢٠٠° م . ففي هذه الحالة ( بخلاف تفاعل أكسدة SO<sub>3</sub> العكوس والناشر للحرارة ) تزداد سرعة التفاعل بانخفاض درجة الحرارة . ومن الواضح أنه ينبغي اختيار أخفض درجة حرارة ممكنة ( ما هي ؟ ) . ومن السهل أن يحافظ على بقاء درجة الحرارة أعلى بقليل من درجة حرارة الوسط المحيط . ويتم ذلك باستخدام الماء للتبريد . فمثلا ، يتحرك باستمرار الخليط الغازي المراد تبريده في أنابيب مبرد مائي انبوسى ، بينما يحترق في الفراغ الكائن بين الأنابيب وفي اتجاه معاكس لحركة الخليط الغازي ماء التبريد ، الذي تبلغ درجة حرارته درجة حرارة الجو العادية في تلك المنطقة .

اختيار الضغط الأمثل : عند درجة الحرارة ، التي تم اختيارها يكون التوازن متزاحا كليا في اتجاه تكوين أكسيد النيتريك وذلك تحت الضغط الجوي . الا أنه من المستحيل عمليا إنهاء التفاعل في هذه الظروف ، ويعود السبب في ذلك الى أن سرعته تصبح في النهاية صغيرة جدا . وكان يتأكسد حوالي ٩٠٪ من NO في أجهزة تحضير حمض النيتريك الأولى حيث كانت العملية تجرى تحت الضغط الجوي . ومن السهل أن نتصور ما هو الغاز العادم المنطلق من هذه الأجهزة والملون بلون أصفر « ذيل الثعلب » . فهو ضار جدا للإنسان وللنبات ومن الصعب التخلص منه : عندما تبقى في الغاز كمية قليلة من الأكسيد تصبح سرعة أكسدته صغيرة جدا لدرجة أنه من غير الملائم اقتصاديا ترك التفاعل يجرى حتى النهاية .

لماذا تكون الغازات العادمة صفراء اللون ؟

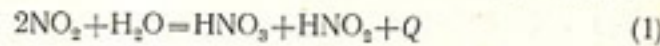
دلت الحسابات الكيميائية - الفيزيائية وأكدت التجربة الصناعية على

أن الضغط الأمثل هو الضغط المرتفع ( ٠,٥ - ١ ميغانيوتن/م<sup>٢</sup> ) الذي تكون عنده سرعة التفاعل أكبر بكثير منها تحت الضغط الجوي بحيث تسهل أكسدة ٩٨ - ٩٩٪ من NO . وعندئذ لا يرتفع محصول المنتج فحسب وانما ، وهذا لا يقل أهمية عن الأول ، يتناقص عدة مرات انطلاق الغازات السامة في الجو .

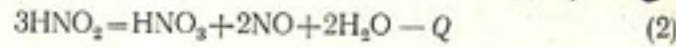
ألا يجوز القضاء كليا على « ذيل الثعلب » ؟ لقد وجدت عدة طرائق لمكافحة هذه الظاهرة السيئة . فمثلا يمكن في حضور الهيدروجين واشتراك المادة الحفازة أن يختزل أكسيد النيتريك بأكمله تقريبا الى نتروجين جزئى . وهذه الطريقة في منع تلوث الجو تستخدم ، كغيرها من الطرائق ، في المصانع الحديثة .

٧ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل ثاني أكسيد النتروجين NO<sub>2</sub> مع الماء

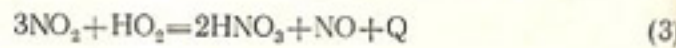
يتفاعل ثاني أكسيد النتروجين مع الماء مكونا حمضى النيتريك والنتروزيك ( nitrous acid ) :



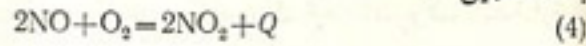
يكون حمض النتروزيك في المحلول الحمضى غير ثابت ويتفكك على النحوالتالى :



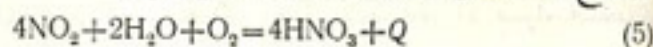
وفيما يلى المعادلة الاجمالية للتفاعل :

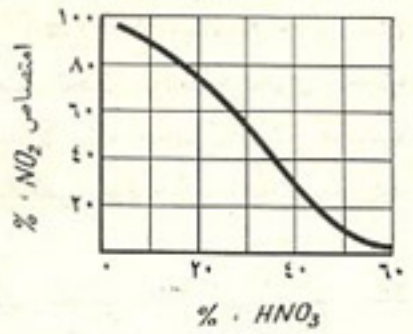


وعندما يجرى هذا التفاعل في حضور الأوكسجين ( وهو موجود في الخليط الغازى الأصيل ) ، فان أكسيد النيتريك يتأكسد مرة أخرى بالأوكسجين :



وبجمع المعادلتين ( 3 ) و ( 4 ) نحصل على :





شكل ٢٠ . العلاقة بين نسبة امتصاص الماء لثاني أكسيد النتروجين NO<sub>2</sub> وتركيز المحلول المائي لحمض النتريك

لقد تعرفتم سابقا على التفاعل الأخير . فهو ذلك التفاعل الذي يعبر عن تفكك حمض النتريك أثناء التسخين . وهو في هذه الحالة يعبر عن تكوين حمض النتريك . هذا وان التفاعلين (3) و (5) ناشران للحرارة وعكوسان ولا متجانسان وحفزيان .

عين في أى اتجاه يتزاح التوازن (3) عند تغير : أ - درجة الحرارة؛

ب - الضغط . هل تتعلق درجة امتصاص NO<sub>2</sub> فى الماء ؛ : أ - تركيز المحلول المائي لحمض النتريك ، ب . تركيز NO<sub>2</sub> فى الخليط الغازى ؟ وكما هو واضح من معطيات الشكل ٢٠ ، فان الحمض ذى التركيز ٦٠٪ لا يستخلص عمليا NO<sub>2</sub> من الخليط الغازى (الذى يحوى ١٪ NO<sub>2</sub> تحت الضغط الجوى وعند الدرجة ٣٥ م°) . ويمكن الحصول تحت الضغط الجوى على حمض مخفف «ضعيف» (تركيزه ٥٠ - ٦٠٪) . ويتزاح التوازن عند ضغط أكثر ارتفاعا (٠,٥ - ١ ميغانيتون / م<sup>٢</sup>) بحيث يمكن الحصول عندئذ على حمض تركيزه ٦٥ - ٧٠٪ . واذا ارتفع الضغط حتى ٥ ميغانيتون / م<sup>٢</sup> حصلنا على ثاني أكسيد النتروجين NO<sub>2</sub> فى حمض تركيزه ١٠٠٪ .

وهنا أيضا تزداد سرعة التفاعل أثناء ارتفاع الضغط وازدياد سطح التماس بين المواد المتفاعلة .

#### ٨ - الظروف المثلى لتكوين حمض النتريك

كما هو واضح من الخواص الكيميائية - الفيزيائية للتفاعل ، فان الناتج يمكن أن يكون حمضا مخففا أو مركزا وذلك تبعا للظروف المختارة . وسندرس الظروف المثلى لتحضير الحمض المخفف . يجرى تفاعل ثاني أكسيد النتروجين NO<sub>2</sub> مع الماء بشكل مواز لأكسدة الأكسيد المنطلق

NO . ويجب هنا أن يحافظ على بقاء الظروف المثلى للتفاعلين : أى أن تبقى درجة الحرارة أعلى بقليل من الدرجة العادية وأن يساوى الضغط ٠,٥ - ١ ميغانيتون / م<sup>٢</sup> وأن يكون سطح التماس بين الطورين الغازى والسائل .

برهن على صحة هذه الظروف بنفسك . استعن لدى اختيارك لجهاز التفاعل بالمبادئ المصاغة أثناء دراسة عملية تكوين حمض الكبريتيك . ارمس مخطط برج التفاعل (برج الامتصاص) . بين مكان دخول غاز النتروجين والماء أو المحلول المائي لحمض النتريك الى البرج وكذلك مكان خروج الغاز والحمض المتكون . قارن بين عمليتى تكوين حمض النتريك وحمض الكبريتيك ما هو الفرق الأساسى بينهما ؟

وفى هذه الحالة يجرى بالإضافة الى التفاعل بين ثاني أكسيد النتروجين NO<sub>2</sub> والماء تفاعل متجانس هو أكسدة أكسيد النتريك NO . اذن يجب أن يتوفر حجم زائد فى المفاعل ويتحقق هذا الشرط فى الأبراج الحاوية على حشوة من الحلقات .

ولتحضير الحمض المركز ، يطبق ضغط قدره ٥ ميغانيتون / م<sup>٢</sup> تقريبا . فيحصل فى البداية من الغاز النتروجينى على ثاني أكسيد النتروجين السائل الذى يوجه الى المفاعل حيث يدفع بالأكسجين والماء الى هناك أيضا . ولتسريع التفاعل يحافظ على درجة الحرارة فى حدود ٧٥ م° .

كيف يركز حمض النتريك المخفف ؟ لماذا لا يجوز الحصول عليه بالتقطير ؟ ماذا يحدث عندما يضاف الى محلول مخفف من حمض النتريك سائل يمتص الماء لحمض الكبريتيك المركز أو نترات المغنسيوم مثلا ؟

عند تسخين هذا الخليط الثلاثى يتبخر حمض النتريك ويتكون محلول مائى مخفف من الماء وحمض الكبريتيك أو نترات المغنسيوم . وتطبق هذه الطرائق فى انتاج حمض النتريك المركز على نطاق واسع فى لصناعة ، وذلك الى جانب عملية تخليقه المباشر من أكسيد النتريك والأكسجين والماء .

	تفاعلات عكسية		تفاعلات لا عكسية
	مختلطة	لا مختلطة	
تفاعلات بسيطة	I	II	III
	IV	V	VI
تفاعلات معقدة	لا حفزية	حفزية	لا حفزية

لدى مقارنة الظروف المثلى المنتقاة من أجل كل مرحلة يمكن أن تلاحظوا تناقضا واحدا وهو أنه يستحسن أن يؤكسد النشادر تحت الضغط الجوي (فمحصول NO أعلى في هذه الحالة والخسارة في الفلزات الثمينة أقل). أما أكسدة أكسيد النيتريك NO وتفاعل ثاني أكسيد التروجين  $O_2$  مع الماء ، فيفضل أن يجري تحت ضغط مرتفع (حيث تكون حجوم المفاعلات أقل وبالتالي يتطلب بناؤها كمية أقل من الفلز ، ويكون تركيز الحمض المنتج أعلى ودرجة امتصاص أكاسيد التروجين أعلى بحيث تنطلق في الجو كمية أقل منها) .

اختيار الضغط الأمثل لعملية الانتاج ككل : تحت أى ضغط؟ كانت هذه العملية تجرى في أول الأمر في المصانع ؟ كانت العملية تجرى في البداية تحت الضغط الجوي . ويعود ذلك ، قبل كل شيء الى بساطة وسهولة بناء مثل هذه المصانع . ففي أول مصنع لانتاج حمض النيتريك تم بناؤه في روسيا عام ١٩١٦ كانت تصنع أبراج الامتصاص من حجر الجرانيت وكانت العملية تجرى تحت ضغط قريب من الضغط الجوي . ويظهر من مثل لتوجيه التفاعلات الكيميائية في الصناعة يعتمد على الخواص الكيميائية المعطيات الكيميائية - الفيزيائية أنه من المستحسن اجراء المرحلة الأولى من الفيزيائية لهذه التفاعلات ، علما بأن الدور الحاسم في هذا المجال التفاعل تحت الضغط الجوي ، ثم ضغط الغاز التروجيني المبرد حتى يندرج الى البارامترات التالية :

بعض المبادئ العامة لعملية الانتاج

لقد اقتنعتم ، بعد دراسة عدد من العمليات التكنولوجية ، بأن الحل ومن أمثل لتوجيه التفاعلات الكيميائية في الصناعة يعتمد على الخواص الكيميائية المعطيات الكيميائية - الفيزيائية لهذه التفاعلات ، علما بأن الدور الحاسم في هذا المجال التفاعل تحت الضغط الجوي ، ثم ضغط الغاز التروجيني المبرد حتى يندرج الى البارامترات التالية :

- ١ - عدد الاتجاهات الممكنة (اتجاه واحد أو أكثر)
- ٢ - عكسية التفاعلات (في ذلك المجال من الظروف الذي قد ين له أهمية عملية)

ولقد بنيت أجهزة تجرى فيها أكسدة النشادر ، وكذلك أكسيدة أكسيد النيتريك وتكوين حمض النيتريك تحت ضغط مرتفع (يصل الى ١ ميغاباوتن/م<sup>2</sup>) وفي أبراج من الفولاذ السبائكي . وتستخدم هذه الأجهزة في الوقت الحاضر بشكل واسع في الصناعة ، وذلك الى جانب الأجهزة المجمعة . هذا وتصمم حاليا اجهزة لانتاج حمض النيتريك تبلغ قدرة الوحدة منها ٢٥٠٠ بارامترات . ويمكن بناء على هذه البارامترات تصنيف التفاعلات الكيميائية لساعية وتعيين الظروف المثلى العامة لتفاعلات كل فصيلة . فاذا تم التصنيف

حسب البارامترين الأوليين اللذين يلعبان دورا أساسيا عند تعيين الظروف اللازمة للحصول على مردود عال من المنتج ، حصلنا على ست فصائل رئيسية للتفاعلات الكيميائية الصناعية . وهي مرقمة على الشكل ٢١ من الرقم I حتى الرقم VI .

#### اسئلة وواجبات

- ١- عند صناعة حمض النيتريك تحت ضغط مرتفع تصرف على ضغط الغاز كمية من الطاقة أكبر بعدة مرات منها في حالة انتاج الحمض تحت الضغط الجوى . كيف يمكن خفض استهلاك الطاقة ؟
- ٢- صنف التفاعلات الكيميائية الصناعية التى درستها حسب فصائل ، ثم تابع املاء الجدول ( الشكل ٢١ ) كلما تجمعت لديك المعطيات اللازمة لذلك .
- ٣- لقد تعرفت على أنواع مختلفة من أجهزة التفاعل . فالعديد من التفاعلات الكيميائية يجرى عند درجات حرارة مرتفعة في مفاعلات - أفران . وتستخدم بشكل واسع أجهزة التلامس وأجهزة الامتصاص وأجهزة التبادل الحرارى . وزع الأجهزة المدروسة ضمن مجموعات وذلك حسب الأنواع الأربعة السابقة . اذكر خواص كل نوع من أنواع هذه الأجهزة وفقا للعمليات المخصصة لها . استنتج مبادئ تصميم هذه الأجهزة .

#### الباب الرابع. الأسمدة النتروجينية

- ١- ما هى الشروط الواجب توفرها فى الأسمدة المعدنية فى الوقت الحاضر ؟ قبل البحث فى قضية الأسمدة النتروجينية ، سنوضح الشروط العامة الواجب توفرها فى الأسمدة المعدنية .

من الضرورى فى أغلب الحالات أن تضاف الى التربة أسمدة نتروجينية وفوسفورية وبوتاسيومية . وأحيانا يجب أن تحتوى الأسمدة على عناصر مغذية أخرى . فالنباتات القرنية والخضار مثلا تحتاج الى الكبريت

فى الأتربة الفقيرة بالمواد العضوية ، ويحتاج الشوندر والشاجم ( الساق ) والهندب الى المغنسيوم فى التربة السوداء . كما أن حاجة أنواع الشوندر الى الأسمدة الصوديومية ماسة جدا . وتحتاج النباتات ، بالإضافة الى العناصر الكبيرة ، الى عناصر ميكروية أيضا كالبورون والنحاس والمنجنيز وغيرها .

فى أية مركبات يستحسن ادخال العناصر المغذية فى التربة ؟ ألا يجوز فرض بعض الشروط العامة على هذه المركبات ؟

تحتل قضية تركيز العناصر المغذية فى الأسمدة مكانا رئيسيا أثناء انتاج هذه الأخيرة . واذا كانت هذه القضية لم تراع فى الماضى نظرا لقله انتاج الأسمدة المعدنية واستخدامها على نطاق محدود ، الا أن دورها هام جدا فى الوقت الحاضر . فنرى مثلا أن رفع تركيز العناصر المغذية فى الأسمدة مرتين أو ثلاث مرات أو أكثر يعنى تأمين توفير كبير جدا أثناء نقلها وحفظها وادخالها الى التربة .

احسب نسبة العناصر المغذية فى كبريتات الامونيوم ونترات الامونيوم والكرباميد  $CO(NH_2)_2$  واورثوفوسفات الكالسيوم الأولية وميتافوسفات البوتاسيوم ( فى الحالة الأخيرة يجب جمع هذه العناصر فى  $P_2O_5$  و  $K_2O$  ) . هل يجب انتاج أسمدة تحوى عنصرا مغذيا واحدا أم يستحسن استخدام أسمدة معقدة تحتوى على عنصرين وأكثر أو تحوى جميع المواد المغذية بنسب ضرورية للنبات المعنى فى التربة المعينة ؟ اذكر أمثلة على أسمدة معقدة حاوية على النتروجين والفوسفور معا والنتروجين والبوتاسيوم معا ، والفوسفور والبوتاسيوم وأخرى تحوى النتروجين والفوسفور والبوتاسيوم . عين التفاعلات الكيميائية التى يمكن بواسطتها الحصول على هذه الأسمدة . ألا يجوز تحضير الأسمدة المعقدة بخلط أسمدة بسيطة ( ما هى ؟ ) ؟

فى أية حالة تجمعية تصنع ، ومن ثم ، تستخدم الأسمدة المعدنية ؟ تستخدم غالبا فى الاتحاد السوفيتى الأسمدة الصلبة . ولهذا قد تتكون لديكم فكرة تقضى بضرورة استخدام الأسمدة فى الحالة الصلبة فقط . ولكن ستأكدون فيما بعد من أنه يفضل من الناحية الاقتصادية فى عدد من الحالات

استخدام الأسمدة وهي في حالة سائلة نظرا لسهولة نقلها وتطبيقها ولأن انتاجها أرخص ثمتنا .

ان أهم شرط من الشروط الواجب توفرها في الأسمدة الصلبة هو قدرتها على عدم التعجن والتكتل فترة طويلة . وأهمية هذا الشرط واضحة : فالأسمدة التي تحولت الى كتل صلبة متلبدة يجب سحقها (وأحيانا تذاب في الماء) ، وهذا يتطلب جهدا اضافيا كما ينجم عنه ضياع قسم منها . يحدث تكتل الأسمدة ، بصورة رئيسية ، من جراء امتصاصها للرطوبة من الهواء . فيتكون عندئذ محلول مشبع من الملح . وهذا المحلول يملأ الفراغات الكائنة بين الجسيمات ، حيث تترسب منه ، لدى تغير الظروف الخارجية ، بلورات الملح التي تحيط بالجسيمات عندئذ . وتظهر الأملاح الاسترطابية التي تتغير ذوبانيتها تغيرا شديدا بتغير درجة الحرارة ميلا نحو التكتل . وتعلق الاسترطابية بضغط بخار الماء الخاص بمحلول المادة المشبع . فكلما انخفض ضغط بخار المحلول ازدادت استرطابيته : والسماذ يمتص الرطوبة من الهواء عندما يكون ضغط بخار الماء في الهواء أعلى منه فوق المحلول المشبع . وتتبع المواد الاسترطابية جدا حتى في الهواء الجاف حيث الرطوبة النسبية غير كبيرة . وكمثال على سماذ كهذا نخص بالذكر نترات الأمونيوم . أما الأسمدة الضعيفة الاسترطابية ، فهي كبريتات الأمونيوم ونترات البوتاسيوم والكراميد . يزداد انتاج الأسمدة المعدنية في السنوات العشر الأخيرة بسرعة في جميع انحاء العالم . ويحتل الاتحاد السوفيتي الآن المركز الأول في العالم في انتاج الأسمدة المعدنية .

يتطلب بناء مصانع الأسمدة المعدنية بما في ذلك انتاج المواد الأصلية (الأولية) توظيفات مالية كبيرة نظرا لأن انتاج الأسمدة يمر بعدة مراحل من العمليات التكنولوجية المعقدة كما أن التفاعلات هنا تجرى في مجال واسع من درجات الحرارة والضغط وتستخدم فيها . الحفازات وتحتاج هذه المصانع الى مواد بناء تقاوم التأثير الضار الذي تحدثه المنتجات الكيميائية . الا أن مردود النفقات على بناء هذه المصانع كبير جدا . فهي تعوض بسرعة فائقة ، خلال سنة ونصف تقريبا .

ما هي المواد الأولية اللازمة لانتاج الأسمدة النتروجينية والفوسفورية والبوتاسيومية ؟ أعتقد بأنكم ستجيئون بسهولة على هذا السؤال كما يلي : النشادر ، وحمض النيتريك وحمض الكبريتيك وحمض الفوسفوريك وأملاح البوتاسيوم (كلوريد البوتاسيوم مثلا) . وهذه المواد تستخدم غالبا في انتاج الأسمدة المعدنية الا أنها تستخدم في آن واحد في صناعة عدد كبير جدا من المنتجات الأخرى . فهي اذن المنتجات الرئيسية في الصناعة الكيميائية . وتقوم صناعتها على أحدث منجزات العلم حيث أن التعرف عليها يساعد على الالمام جيدا بالقوانين العامة للتكنولوجيا الكيميائية الحديثة .

## ٢- ما هي الأسمدة النتروجينية التي يفضل انتاجها ؟

ما هي الشروط المطلوبة في الوقت الحاضر من الأسمدة المعدنية وتركيبها الكيميائي وخواصها الفيزيائية ؟ ما هي مزايا الأسمدة المركزة والمعقدة والحبيبية (granular) ؟

ان هذا البند مخصص للأسمدة النتروجينية ، وسنفرد بندا خاصا للأسمدة المعقدة . هنالك مادتان أوليتان تستخدمان في صناعة الأسمدة النتروجينية هما : النشادر وحمض النيتريك .

ما هي المواد التي تحضر من المادتين السابقتين وتستخدم كأسمدة نتروجينية صلبة وسائلة ؟

أظن بأنكم ستذكرون من بين الأسمدة الصلبة الأملاح النتروجينية مثل كبريتات الأمونيوم ونترات الأمونيوم ونترات الصوديوم ونترات الكالسيوم (تدخل نترات البوتاسيوم وفوسفات الأمونيوم ، ضمن الأسمدة المعقدة) . ويستخدم ثنائي أميد حمض الكربونيك أي الكراميد (البولينا)  $CO(NH_2)_2$  في هذا المجال ايضا . أما الأسمدة النتروجينية السائلة فهي النشادر السائل ومحلوله المائي ، أي ماء الأمونيوم ( $NH_3$  ٪ ٢٥) ، ومحاليل أخرى . تختلف الخواص الفيزيائية للأملاح النتروجينية اختلافا شديدا من



مسألة: رتب الأسمدة التروجينية في الجدول التالي:

طريقة الإنتاج	المادة الأولية	الخواص الفيزيائية	النسبة المئوية N %

وفي السنوات الأخيرة بدأ نمو حجم إنتاج هذا السماد بالتباطؤ وسيضاءل

وبما أنكم تعلمون أن ضغط بخار النشادر عند درجة حرارة عادية رزته النوعى في المستقبل . ويعزى هذا الأمر أنه قد تم في الوقت الحاضر كبير جدا ، لذا فقد تتوقعون ضياع قسم منه أثناء اضافته الى التربة . ولكن نقان انتاج سماد أفضل هو الكرباميد .

تبين أن النشادر السائل يمتص بسرعة ولن يتطاير عندما يطمر في التربة على عمق 10-15 سم . ولانقل فعالية النشادر السائل (محسوبة على أساس مادة غالية الثمن هي الصودا . وتتمتع نترات الكالسيوم ، وهي مركب وحدة التروجين عن فعالية الأسمدة التروجينية الصلبة ، الا أن حفظه ونقله قير بالتروجين ، بخواص فيزيائية سيئة ، أما كبريتات الأمونيوم ، فذات يجب أن يتم في أوعية تحت الضغط .

ولتحضير نترات الصوديوم لا يستعان بهيدروكسيد الصوديوم وانما لهذا فانه حتى في مصانع انتاج الكوك التي يستخدم فيها حمض الكبريتيك تستخدم لهذا الغرض مادة أرخص ثمنها هي الصودا  $Na_2CO_3$  . ويتم التعادل لالتقاط النشادر من غاز الكوك يستعاض عن هذا الحمض بحمض . الفوسفوريك ليس فقط بحمض النتريك وانما بأكاسيد التروجين الموجودة في الغازات ذلك بهدف الحصول على سماد معقد ألا وهو فوسفات الأمونيوم .

العامة المنطلقة من ورشات تحضير حمض النتريك . وتحضر نترات الكالسيوم بصورة مماثلة . أما كبريتات الأمونيوم ، فتحضر بتفاعل غاز النشادر مع حمض الكبريتيك . ولا تحتاج صناعة نترات الأمونيوم الى أية مادة أولية مع أخرى علاوة على المواد التي تنتجها المصانع التروجينية . وتنتج البولينا من النشادر وثاني أكسيد الكربون الذي ينطلق أثناء الحصول على الهيدروجين من الحساب بالنسبة الى وحدة التروجين أن تكلفة النشادر السائل لاتعادل من الغاز الطبيعي . سوى 40% من تكلفة نترات الأمونيوم ( لماذا ؟ ) .

ما هي الأسمدة التروجينية الشائعة الاستعمال وما هو مدى تطبيقها ، هذا وسندرس فيما يلي عمليات انتاج سمادين هما نترات الأمونيوم ما هي اتجاهات تطور الانتاج في الاتحاد السوفيتي ؟ يبرز بين الأملاح والكرباميد .

ملح الى آخر . فترات الكالسيوم استرطابية ( hygroscopic ) جدا ونترات الأمونيوم استرطابية أيضا كما أنها قابلة للتكتل والتلبد . أما الأملاح الأخرى ، فاقل استرطابية . ويتمتع الكرباميد ( البولينا ) بخواص أفضل منها عند نترات الأمونيوم : فاسترطابته قريبة من استرطابية كبريتات الأمونيوم . والبولينا الحبيبية لا تتكتل عمليا وهي تتفتت جيدا . وتتكون أثناء اضافتها الى التربة ايونات الأمونيوم التي تمتصها الجسيمات الغروية ومن ثم تهضمها النباتات تدريجيا . ومن الممكن استخدامها كسماد اضافي لأغصان النباتات نظرا لأن محاليلها المائية المخففة لا تتلف الأوراق .

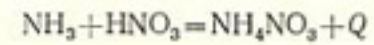
ولما أنكم تعلمون أن ضغط بخار النشادر عند درجة حرارة عادية رزته النوعى في المستقبل . ويعزى هذا الأمر أنه قد تم في الوقت الحاضر كبير جدا ، لذا فقد تتوقعون ضياع قسم منه أثناء اضافته الى التربة . ولكن نقان انتاج سماد أفضل هو الكرباميد .

تبين أن النشادر السائل يمتص بسرعة ولن يتطاير عندما يطمر في التربة على عمق 10-15 سم . ولانقل فعالية النشادر السائل (محسوبة على أساس مادة غالية الثمن هي الصودا . وتتمتع نترات الكالسيوم ، وهي مركب وحدة التروجين عن فعالية الأسمدة التروجينية الصلبة ، الا أن حفظه ونقله قير بالتروجين ، بخواص فيزيائية سيئة ، أما كبريتات الأمونيوم ، فذات يجب أن يتم في أوعية تحت الضغط .

ولتحضير نترات الصوديوم لا يستعان بهيدروكسيد الصوديوم وانما لهذا فانه حتى في مصانع انتاج الكوك التي يستخدم فيها حمض الكبريتيك تستخدم لهذا الغرض مادة أرخص ثمنها هي الصودا  $Na_2CO_3$  . ويتم التعادل لالتقاط النشادر من غاز الكوك يستعاض عن هذا الحمض بحمض . الفوسفوريك ليس فقط بحمض النتريك وانما بأكاسيد التروجين الموجودة في الغازات ذلك بهدف الحصول على سماد معقد ألا وهو فوسفات الأمونيوم .

٣- خواص نترات الأمونيوم والموصفات الكيميائية- الفيزيائية لتخليقها من غاز النشادر وليس هنالك أي خطر من ذلك . والحقيقة أن هذه الأكياس الفارغة خطرة جدا وقد تسبب حدوث الحرائق. فالأكياس الفارغة المتشربة بالنترات تشتعل نائيا تحت تأثير أشعة الشمس .  
وحض النترك

يبدو لأول وهلة أن تحضير نترات الأمونيوم الصلبة لا يصطدم بأية صعوبات كانت ولا يرتبط بحل مشاكل معقدة :



وقد تتكون هذه الفكرة لديكم لسبب آخر وهو أنكم على معرفة تامة بتفاعلات التعادل وقد أجريتم بأنفسكم هذا التفاعل بالذات وحصلتم دون أية صعوبات تذكر ، على نترات الأمونيوم الصلبة . الا أن هذه الفكرة خاطئة . وسنورد عدة حقائق مأخوذة من تاريخ صناعة نترات الأمونيوم وتطبيقاتها .  
وأخيرا هناك حقيقة أخرى ، وهي أنه حتى وقت قريب كانت نترات الأمونيوم تتحول غالبا بعد حفظها في المستودع الى كتل حجرية يصعب تحويلها الى نترات الأمونيوم تميل نحو التكتل . وهذا كان من الخطر ( وربما كان من الأخطار ) سحقها . ونترات الأمونيوم تميل نحو التكتل .  
وقد تتكون هذه الفكرة لديكم لسبب آخر وهو أنكم على معرفة تامة بتفاعلات التعادل وقد أجريتم بأنفسكم هذا التفاعل بالذات وحصلتم دون أية صعوبات تذكر ، على نترات الأمونيوم الصلبة . الا أن هذه الفكرة خاطئة . وسنورد عدة حقائق مأخوذة من تاريخ صناعة نترات الأمونيوم وتطبيقاتها .  
وقد تتكون هذه الفكرة لديكم لسبب آخر وهو أنكم على معرفة تامة بتفاعلات التعادل وقد أجريتم بأنفسكم هذا التفاعل بالذات وحصلتم دون أية صعوبات تذكر ، على نترات الأمونيوم الصلبة . الا أن هذه الفكرة خاطئة . وسنورد عدة حقائق مأخوذة من تاريخ صناعة نترات الأمونيوم وتطبيقاتها .

استرعت خواص نترات الأمونيوم اهتمام العالم كله لأول مرة عقب الحرب العالمية الأولى . فقد انفجرت كمية كبيرة من هذه النترات كانت

قد تجمعت حتى ذلك الحين في أحد المصانع في ألمانيا وذهب ضحية ذلك عدد كبير من الناس كما تضرر الكثير من الأبنية والمنشآت الواقعة على مسافة عدة كيلومترات من مستودع النترات . وليست هنالك معلومات موثوقة حول أسباب هذا الانفجار ، ولكن يمكن الافتراض بأنه قد نجم بفعل مفسر (detonator) شديد .

وأثناء الحرب العالمية الثانية كانت قتابل الطائرات تحشى (تعبأ) بمواد متفجرة من بينها الأموتول وهو مخلوط من الترويتيل (ثلاثي نترتولوين) ونترات الأمونيوم .

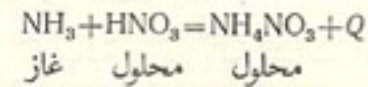
اذن ، فالسماد الذي ينتج في جميع انحاء العالم وتستهلك منه عشرات الملايين من الأطنان في العام يتحول تحت شروط معينة الى مادة متفجرة أو مكون لمادة متفجرة ، وهذا ، بالطبع ، يتطلب اتخاذ تدابير احتياطية .

تحفظ نترات الأمونيوم وتنقل في أكياس من الورق . فما الذي يحدث بعد تفريغ هذا السماد من الأكياس ؟ يبدو وكأن كل شيء على ما يرام محصور بين -١٦,٩ و ٣٢,٣°م . وهي أكثر تراصا من البلورات الثابتة

عند درجة حرارة أعلى كما أن الانتقال الى هذا الشكل البلورى يرافقه انطلاق حرارة .

تحوى النترات المنتجة فى المصنع كمية كبيرة من الرطوبة ( من الصعب جدا تجفيف النترات وخاصة الحبيبية منها ) وتبلغ درجة حرارتها أثناء تعبئتها فى الأكياس حوالى ٥٠° م . ما الذى سيحدث لهذه النترات عند حفظها فى الظروف العادية ؟

تنصهر نترات الأمونيوم وبالتالي تتبلور من الصهارة عند درجة حرارة قريبة من ١٧٠° م . وهى تنفكك عند درجات حرارة أعلى من ١٩٠° م مكونة أكاسيد النتروجين والنتروجين الجزيئى والأكسجين وبخار الماء . ومن الممكن عندئذ الحصول على  $N_2O$  كمنتج أساسى ، وهو غاز مخدر يستعمل بشكل واسع فى الطب الحديث . هذا وتكون المحاليل المائية لنترات الأمونيوم أكثر ثباتا أثناء التسخين من الملح الصلب .  
تنطلق من جراء تفاعل غاز النشادر مع حمض النتريك كمية كبيرة من الحرارة :



ويدل حساب هذه الكمية من الحرارة على أنها تكفى لتبخير القسم الأكبر من الماء الموجود مع حمض النتريك المخفف . ويمكن ، بعد معرفة خواص نترات الأمونيوم ومحاليلها المائية ، التوصل الى نتيجة مفادها أن هذا التفاعل لاعمكوس عمليا فى مجالات معينة من درجات الحرارة وهى يعطى منتجا واحدا فقط لا يتعرض لأية تحولات فيما بعد . ولا يجوز ، مع ذلك ، أن يغيب عن ذهننا أن حمض النتريك يتفكك عند درجات حرارة عالية . هذا وتعلق سرعة التفاعل بمقدار سطح التلامس بين الغاز والسائل .

#### ٤ - الشروط المثلى لصناعة نترات الأمونيوم

ما هى الأهداف المطلوبة لدى اختيار الشروط المثلى لصناعة نترات الأمونيوم ؟

بالاضافة الى الأهداف العامة بالنسبة لأية صناعة كيميائية ، وهى لاستغلال الكامل للمواد الأولية والسرعة الكبيرة لجميع العمليات والاستفادة من حرارة التفاعل ، نشير فى مثالنا هذا بنوع خاص الى شرطين اضافيين :  
١) الحصول على منتج لا يتكثل ويحافظ خلال عدة شهور على قدرته على التفتت .  
٢) توفير الأمن الصناعى . وبناء على المعطيات الكيميائية - فيزيائية المذكورة أعلاه يمكن التأكيد على أن المنتج الموجه للتعبئة يجب أن يحوى على نسبة من الرطوبة أقل من ٠,٤ ٪ وأن تكون درجة حرارته أقل من ٣٢,٣° م :

ما هو تركيز حمض النتريك المفضل لصناعة نترات الأمونيوم ؟

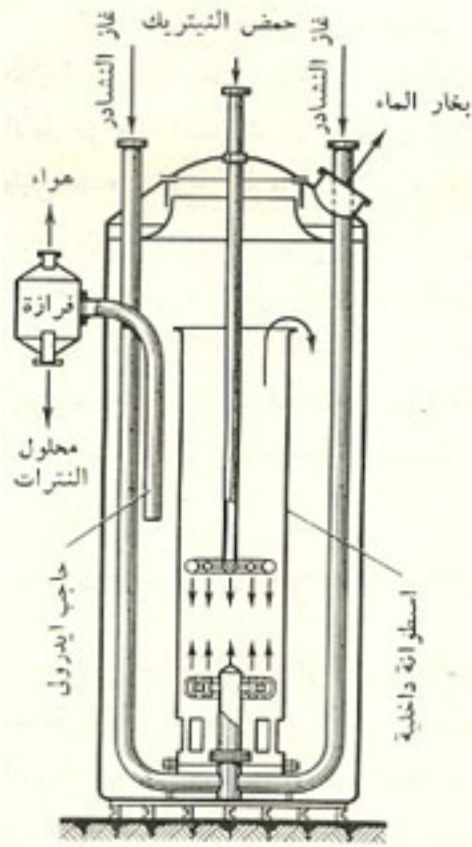
من الواضح أنه يفضل الحمض المخفف على الحمض المركز بالأقل لأنه أرخص ثمنا بكثير . وعلاوة على ذلك ، فإن الحمض المخفف أكثر ثباتا أثناء التسخين من الحمض المركز . وتنتج الصناعة ، كما تعلمون ، محاليل مخففة من حمض النتريك بتراكيز مختلفة . ويفضل هنا استخدام لحمض ذى التركيز ٦٠ ٪ وما فوق على الحمض ذى التركيز ٥٠ ٪ نظرا لأنه فى الحالة الأولى يلزم تبخير كمية أقل من الماء .

بأية نسبة تضاف المواد الأولية الى المفاعل ؟

يبدو وكأنه لا داع لتغيير النسب القياسية ، أى يجب أن يضاف لكل مول واحد من النشادر مول واحد من حمض النتريك . الا أنه يفضل أن تضاف كمية فائضة قليلا من حمض النتريك وذلك لضمان ارتباط النشادر به ارتباطا كاملا . أما معادلة الفائض من حمض النتريك ، فتجرى فى جهاز مستقل .

عند أية درجة حرارة يجب اجراء التفاعل ؟

من الممكن اجراء العملية عند درجات حرارة عالية دون التخوف من تفكك نترات الأمونيوم المتكونة . ولاداع لتبريد الكتلة المتفاعلة أثناء سير



شكل ٢٢ : مفاعل تعادل النشادر بحمض النيتريك حيث تستخدم حرارة التفاعل لتبخير الماء

والأفضل منه بخار الماء ذو الضغط الأعلى . ولهذا تجرى عملية التعادل في عدد من الأجهزة تحت ضغط مرتفع ( يبلغ حوالي ٠,٥ ميغاباسكال ) حيث يستخدم البخار المتكون لتبخير محاليل نترات الأمونيوم .

وبعد التعادل يبخر محلول نترات الأمونيوم بالتسخين . وللحصول على صهارة من النترات تحوى فقط ٠,٣ - ٠,٤ ٪ يسخن السائل حتى الدرجة ١٧٥°م تقريبا . ويستخدم هنا كل من بخار الماء والهواء الساخن كحامل للحرارة .

ما هي العمليات اللازمة للحصول من الصهارة على حبيبات كروية صلبة ذات شكل بلورى معين ؟

ارسم مخططا لجهاز تعادل يمكن فيه اجراء العملية حسب المبادئ المذكورة أعلاه وقارنه بالشكل ٢٢ .

هل يستحسن اجراء تعادل حمض النيتريك بالنشادر تحت ضغط مرتفع؟ يبدو وكأنه لاداع لتطبيق ضغط أعلى من الضغط الجوى نظرا لأن التفاعل ليعكوس وسرعته كبيرة تحت الضغط العادى كما أن تصميم الجهاز بسيط طبعاً. ففى أغلب الأحيان تجرى العملية تحت الضغط الجوى العادى . الا أن بخار الماء المتكون فى المفاعل ذو

ضغط منخفض ، وبالتالي يستخدم على نطاق محدود ،

والأفضل منه بخار الماء ذو الضغط الأعلى . ولهذا تجرى عملية التعادل في عدد من الأجهزة تحت ضغط مرتفع ( يبلغ حوالي ٠,٥ ميغاباسكال ) حيث يستخدم البخار المتكون لتبخير محاليل نترات الأمونيوم .

وبعد التعادل يبخر محلول نترات الأمونيوم بالتسخين . وللحصول على صهارة من النترات تحوى فقط ٠,٣ - ٠,٤ ٪ يسخن السائل حتى الدرجة ١٧٥°م تقريبا . ويستخدم هنا كل من بخار الماء والهواء الساخن كحامل للحرارة .

ما هي العمليات اللازمة للحصول من الصهارة على حبيبات كروية صلبة ذات شكل بلورى معين ؟

التفاعل . وهذا الأمر يسمح باستخدام حرارة التفاعل لتبخير الماء فى المفاعل مباشرة . وثبتت درجة الحرارة فى المفاعل عند الدرجة ١٢٠°م تقريبا اذا لم تصرف حرارة التفاعل . وعندئذ يظهر المفاعل وكأنه مرجل بخارى لا يختلف عن المرجل العادى سوى فى أنه لا يحتاج الى وقود وفرن لحرق هذا الوقود . وبناء على المعطيات الكيميائية - الفيزيائية يمكن رفع درجة الحرارة فى المفاعل حيث تبخر عندئذ كمية أكبر من الماء ويتكون محلول من النترات أكثر تركيزاً . ولتحقيق ذلك يجب تسخين كل من غاز النشادر وحمض النيتريك الواردين الى المفاعل مستخدمين لهذا الغرض بخار الماء المتكون فى المفاعل .

احسب تركيز المحلول المائى لنترات الأمونيوم الذى يتكون من جراء تعادل غاز النشادر بحمض النيتريك ذى التركيز ٦٠ ٪ وذلك عندما لا يتبخر الماء أثناء العملية . ما هى كمية الماء المتبخرة عندما يحصل باستخدام الحمض ذى التركيز السابق على محلول من النترات تركيزه ٨٤ ٪ .

ما هى مبادئ جهاز التعادل الذى تستخدم فيه حرارة التفاعل ؟ كيف يؤمن سطح تلامس كبير بين الغاز والسائل ؟

يجرى التفاعل بين الغاز والسائل حيث يتكون سائل وبخار . ويبدو أن أبسط حل لذلك هو اجراء العملية فى وسط محلول مائى من نترات الأمونيوم ، ثم ادخال كل من غاز النشادر وحمض النيتريك الى المفاعل بتيار معاكس عن طريق أجهزة توزيع . وينبغى أن يسحب الفائض من المحلول باستمرار من الجهاز ويحول لمعالجة فيما بعد . أما بخار الماء المتكون ، فيصرف من الجهاز ثم يستخدم تبعاً لبارامتراتة فى هذه الأغراض أو تلك .

هذا ويجرى التحول الآن نحو بناء أجهزة ضخمة ( يصل انتاجها الى ١٥٠٠ طن نترات الأمونيوم فى اليوم ) وذلك بقصد خفض ثمن الجهاز ( بالحساب على أساس وحدة الانتاج ) وسعر تكلفة المنتج والإقلال من النفقات .

تجزأ كتلة الصهارة الى قطرات ذات حجوم مناسبة وتؤمن الشروط اللازمة لتبريدها حتى درجة حرارة أقل من الدرجة  $32,3^{\circ}\text{C}$  . وتتم العملية الأولى من هذه العمليات بالإضافة الى التبريد الجزئي في أبراج تكوين الحبيبات . وتبنى هذه الأبراج اما من الألومنيوم أو من الخرسانة المسلحة المبطنة بطبقة رقيقة من الألومنيوم . ويبلغ قطرها أكثر من عشرة أمتار كما يزيد ارتفاعها عن ستين مترا . تصل الصهارة باستمرار الى سلة تدور بسرعة وتوجد على سطحها الجانبي عدة آلاف من الثقوب . أما الهواء ، فيدخل من أسفل البرج . وعندما تتساقط قطرات الصهارة فانها تبرد وتتجمد مكونة حبيبات كروية الشكل ، الا أن درجة حرارتها عندئذ لاتزال أعلى بكثير من درجة الحرارة المطلوبة .

ما هي الطريقة التي تقترحونها لتبريد الحبيبات نهائيا ؟

لقد تعرفتم سابقا على طريقة الطبقة الغالية واستخدامها لتعجيل حرق المادة الأولية الحاوية على الكبريت والأكسدة التلامسية لـ  $\text{SO}_2$  . فلو تذكرتم فعالية هذه الطريقة لاقترحتم استخدامها من أجل تبريد جيبات النترات . وبالفعل فقد انتشرت طريقة التبريد هذه في السنوات الأخيرة انتشارا واسعا في الصناعة . ومن المستحسن طبعا أن يستخدم الهواء كمادة تبريد هنا . ولكن ، اذا أخذنا بعين الاعتبار تقلبات درجات حرارة الهواء والحبيبات ، فانه من غير المتوقع أن يتم التبريد حتى درجة الحرارة المطلوبة . اذن كيف يمكن تحسين التبريد ؟ يمكن امرار الحبيبات خلال طبقتين : يتم التبريد في الطبقة الأولى منهما بهواء ذي درجة حرارة عادية ، وفي الثانية بهواء بارد يمر مسبقا خلال مبرد نشادري (النشادر السائل كثير في المصنع . أما الحصول على حمض النيتريك والنترات ، فيحتاج الى غاز النشادر) . والآن يبقى علينا أن نفرز الحبيبات ذات الحجوم القياسية (قطرها ٢-٣ ملم) حيث يتم ذلك بواسطة مناخل ذات ثقوب واسعة وأخرى ذات ثقوب ضيقة . وتضاف الحبيبات غير القياسية الى محلول نترات الأمونيوم . وعندما ترش بعد ذلك الحبيبات القياسية بمواد غير ذوابة في الماء وتعبأ في

كياس لا تسمح بنفوذ الرطوبة ( تفضل الأكياس المصنوعة من البولي اثيلين لهذا الغرض ) فانها تحافظ عندئذ على قدرتها الكاملة على التفتت خلال فترة طويلة .

هذا وفي حال تطبيق الشروط المثلى تجرى العملية بسرعة وانتاجية كاملة (لا تتعدى الكمية الضائعة من التروجين المرتبط (١٪) كما تستخدم حرارة تفاعل وتؤمن عندئذ سلامة العملية وجودة عالية للمنتج .

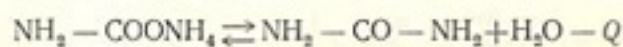
- خواص الكرباميد (البولينا) والصفات الكيميائية- الفيزيائية لتفاعل تحفيزها من غاز النشادر وثاني أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$

لقد تعرفتم سابقا على بعض خواص الكرباميد التي وجهت الاهتمام حوله كسماد نتروجيني جيد .

ينصهر الكرباميد عند الدرجة  $132,7^{\circ}\text{C}$  م (وتحت الضغط الجوي العادي) ويذوب جيدا في الماء والنشادر السائل ، وهو يعطى بتفاعله مع حمض الفوسفوريك فوسفات البولينا  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  التي تعتبر سمادا ثائيا مركزا .

ومن خواص الكرباميد الهامة أنه يكون مع الفورمالدهيد مركبات بوليمرية تستخدم في صناعة المواد البلاستيكية (اللداين) وأنواع الورنيش (اللك أو الدهان) والصمغ والمواد الأخرى . كما تعتبر مركبات الكرباميد مع الفورمالدهيد أسمدة نتروجينية ذات تأثير طويل المدى . ويعوض الكرباميد حتى ٣٠٪ من البروتينات في علف الحيوانات المجترة التي تتكون البروتينات في جهازها الهضمي من نتروجين الكرباميد وكربوهيدرات الكائنات الميكروبية . عندئذ يعطى كل روبل يصرف في هذا المجال ما قيمته عشرة روبلات من المنتجات اللازمة في تربية المواشى . فهذه الصفات التي يتمتع بها كرباميد هي التي فرضت منذ زمن بعيد قضية تطوير انتاجه . وبالرغم من أن طريقة تخليق الكرباميد كانت قد اكتشفت منذ عام ١٨٦٨ من قبل العالم الروسي ا. ي . بازاروف (عندما دافع عن أطروحة موضوعها «التحضير

المباشر للبولينا من ثاني أكسيد الكربون وغاز النشادر) ، الا أن تنصهر كربامات الأمونيوم عند الدرجة ١٥٢ م . وهي تنفك أثناء وحدة صناعية لهذا الغرض قد تم بناؤها في ١٩٢٢ ، بينما بلغ الانتاج العالميين مكونة الكرباميد والماء (محلول مائي من الكرباميد) :  
 من الكرباميد في عام ١٩٥٠ حوالي ٠,٥ مليون طن فقط . أما النمو المتصا في انتاج الكرباميد ، فلم يبدأ الا في الستينات .



ان الأثر الحرارى الموجب للتفاعل (2) أكبر بكثير من الأثر الحرارى

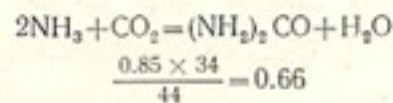
ما هو السبب في تأخر انتاج البولينا على نطاق صناعي ؟ تتوفر مصانع تحضير غاز النشادر مادة أولية تكفى لتخليق الكرباميد وهنا يحصل الى جانب غاز النشادر على ثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> جيث يتكون اثناء معال الغاز الطبيعي مع كل طن من NH<sub>3</sub> ٠,٨٥ طن من CO<sub>2</sub> . وهذا الأخير أرخص بكثير من حمض النيتريك اللازم لصناعة نترات الأمونيوم .

ان التفاعل (2) ناشر للحرارة (exothermic) ولامتجانس (heterogene-)

أما سبب التطور البطيء لصناعة الكرباميد ، فيعود الى أنه لم ينسب خلال فترة طويلة وضع طرائق متطورة لتخليقه ، كما أن سعر تكلفة الترويج في الكرباميد كان أعلى بعدة مرات منه في نترات الأمونيوم .

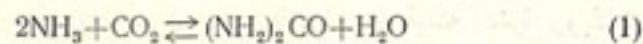
ما هي كمية النشادر التي يمكن تحويلها الى كرباميد فيما اذا استخدم كل كمية ثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> التي تتكون في مصنع تحضير النشادر

الحل : ينتج من المعادلة التالية أنه يلزم لكل ٠,٨٥ طن من D<sub>2</sub> كمية (بالأطنان) من NH<sub>3</sub> مقدارها :



اذن ، فتخليق كربامات الأمونيوم عند درجات حرارة مرتفعة لا يتم

تحت ضغوط عالية . ويعتبر رفع درجة الحرارة أمرا ضروريا نظرا لأن التفاعل صغيرة عند درجة الحرارة العادية ، وهي تزداد بارتفاع درجة النشادر وثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> ؟ ان معادلة تفاعل الحصول على الكرباميد من النشادر وثاني أكسيد الكربون معلومة لديكم بشكلها الاجمالي :



ان التفاعل (3) ماص للحرارة (endothermic) بسيط وعكوس ، وتقاس

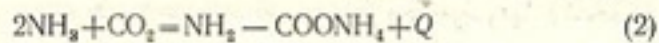
والحقيقة أن هذه العملية أعقد من ذلك بكثير . فعند تفاعل هاتين

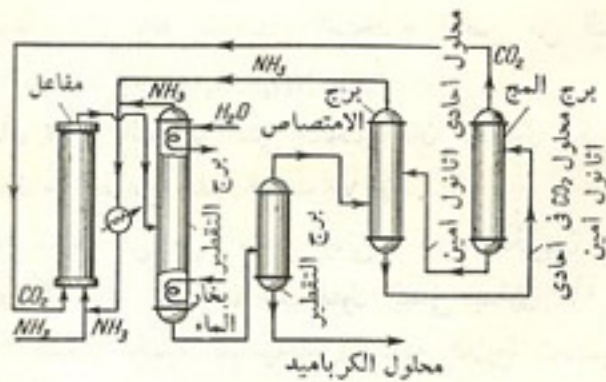
المادتين تتكون في بادىء الأمر كربامات الأمونيوم (وهي ملح أموني لحمض

الكرباميك (NH<sub>2</sub>-COOH) :

؟ نورد فيما يلي معطيات كمية حول تأثير درجة الحرارة على المحصول

(دود) التوازنى للكرباميد :





شكل ٢٣ : مخطط تخليق الكرباميد

درجة الحرارة المثوية	٢٠٠	١٨٠	١٦٠	١٤٥
محصول الكرباميد بالنسب	٥٣	٥٠	٤٨	٤٤
المثوية %				

هل تزداد نسبة تحول ثنائي أكسيد الكربون  $CO_2$  الى كرباميد جرى التفاعل في وجود كمية فائضة من غاز النشادر ، أى اذا كان المخ الأصلي يحتوى على أكثر من ٢ مول من  $NH_3$  لكل مول واحد من  $CO_2$  عند الدرجة ١٥٥ م وتحت الضغط ٢٠ ميغاباسكال يرتفع محصول الكرب من كربامات الأمونيوم بازدياد الفائض من غاز النشادر وذلك على التالى :

الفائض من النشادر بالنسب المثوية : لا يوجد ٤٥,٢ ٧٦,٥ ٩٦ ١٧٣  
 محصول الكرباميد بالنسبة المثوية : ٤٣,٥ ٥٨,٥ ٦٧,٠ ٧٠,٦ ٨٠,٢  
 وهنا يؤثر ارتباط أحد منتجات التفاعل ، وهو الماء ، بالنشادر انزياح التوازن أيضا .

#### ٦- الشروط المثلى لتخليق الكرباميد

لقد درسنا التفاعلين التاليين كل على حده : تفاعل تشكل كربا الأمونيوم وتفاعل نزع الماء (dehydration) من كربامات الأمونيوم . يحدث عند تخليق الكرباميد أن كربامات الأمونيوم المتكونة تتحرر الماء فوراً . وكما رأيتم ، فإن التفاعل (3) يتسم بوضع توازن غير ملائع لا تتوفر امكانية لتحول المواد الأصلية بأكملها الى المنتج النهائي خلال واحد عبر المفاعل . واذا استعنا بالقوانين المستخرجة آنفاً والخاصة بتفاعلات الفئة الثالثة أمكن التوصل الى نتيجة مفادها أنه من المفضل العمليات التى يتم بموجبها دوران circulation المواد المتفاعلة فى مغلقة . وهذه العمليات بالذات هى المعتمدة فى أغلب المصانع التى تختار النسبة بين المواد المتفاعلة . تقضى الخواص الكيميائية - (شكل ٢٣) .

ولقد صممت وطبقت سابقا عمليات تخلو من دوران المواد المتفاعلة حلقة مغلقة . كيف يستخدم النشادر المتبقى بعد التفاعل فى وحدات الج التى لا تتضمن حلقة مغلقة ؟ هل من الضرورى تحقيق محصول للكرباميد فى وحدات انتاج تتضمن حلقة مغلقة ؟ يمكنكم ، باستخدام بين المعروفة ، البرهان على أنه لاضرورة لذلك . ويحدد زمن التفاعل ساعة وذلك لضمان انتاجية عالية فى المفاعلات أى أبراج تخليق . هذا ويجب أن يكون تركيز الشوائب «الخاملة» فى المادة الأولية من هذه الشوائب من  $CO_2$  .

اختيار درجة الحرارة المثلى . عند ارتفاع درجة الحرارة ينزاح توازن الماء فى الاتجاه المناسب . وتزداد سرعتنا التفاعلين بارتفاع درجة الحرارة . يفضل أن يحافظ (ويتم ذلك بصورة أساسية على حساب حرارة التفاعل) على درجة حرارة بحدود ١٨٠ - ٢٠٠ م حيث لا تجرى عندئذ عمليات أخرى باستثناء التفاعلات الأساسية . يتبع من الخواص الكيميائية - الفيزيائية للتفاعلات اختيار درجة الحرارة هو فى حد ذاته اختيار للضغط المناسب . فلكى التوازن وتزداد سرعة التفاعل لا بد أن يطبق عند الدرجة ١٨٠ - ٢٠٠ م . وهذه العمليات بالذات هى المعتمدة فى أغلب المصانع التى قدره حوالى ٢٠ ميغاباسكال .

الفيزيائية للتفاعل (3) بأنه يستحسن استخدام فائض من النشادر ولهذا تؤخذ عمليا النسبة التالية  $NH_3:CO_2=4$  .

وفي حال تطبيق الشروط المثلى المختارة فان محصول الكرباميد خلال مرور واحد اثناء المفاعل يبلغ ٦٠ - ٧٠ % .

احسب كمية كل من النشادر وثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  اللازمة للحصول على الكرباميد اذا كان المحصول العملي يساوي ٩٣ % .

الحل : تساوي الكمية القياسية من النشادر اللازمة للحصول على طن واحد من الكرباميد :

$$\frac{2 \times 17 \times 1000}{60} = 566.7$$

وتساوي الكمية القياسية من  $CO_2$  اللازمة لذلك

$$\frac{44 \times 1000}{60} = 733.3$$

و بالأخذ بعين الاعتبار الخسارة في المواد المتفاعلة تصبح الكمية اللازمة من النشادر (بالكيلوجرامات) :

$$566.7 \times 1.07 = 606.4$$

والكمية اللازمة من ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  (بالكيلوجرامات) :

$$733.3 \times 1.07 = 784.6$$

برج تخليق الكرباميد . يشبه برج تخليق النشادر ، فهو اسطوانة سميكة الجدران أيضا . وكان من نتيجة الأبحاث الطويلة ان اكتشفت أنواع من الفولاذ مقاومة لوسط التفاعل المعنى وتحتوى على الكروم والنيكل والموليبدينوم . ويبطن بها هيكل البرج المصنوع من الفولاذ الكربوني . ويدخل الى البرج من الأسفل النشادر السائل سواء الطازج منه أو المار في دورة وكذلك ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  ومحلول الأملاح المائي الدوار . ولخلط المواد المتفاعلة خلطًا جيدا توضع في البرج حواجز أفقية ذات ثقب . ويبلغ قطر البرج ذى الانتاجية ٢٥٠ طن من الكارباميد في اليوم ١,٥ مترا وارتفاعه

٢٤ مترا (شكل ٢٤) . هذا وتصمم أبراج يبلغ انتاجها ٨٠٠ طن في اليوم .

يخرج من برج التخليق مخلوط من المواد يحوى الكرباميد والماء والكربامات والغازات التي لم تتفاعل . فلفصل هذه المواد عن بعضها البعض والحصول على محلول مائي من الكرباميد يجب خفض الضغط . وبفضل ذلك ينزاح توازن التفاعل (2) في اتجاه تكوين النشادر وثاني أكسيد الكربون. ولا بد من تسخين المخلوط كي تنتهي العملية وينفصل النشادر الفائض . أما الطور السائل الناتج ، فهو محلول تركيزه ٧٠ % من الكرباميد في الماء. يبخر هذا المحلول حتى يصبح تركيزه ٩٩,٨ % من  $CO(NH_2)_2$  ثم يحول الى حبيبات .

#### اسئلة وواجبات

١- ما هي الخواص التي يجب أن تتمتع بها الأسمدة المعدنية في الوقت الحاضر ؟

٢- قارن بين السمادين النتروجينيين السائليين : النشادر وهدروكسيد الامونيوم

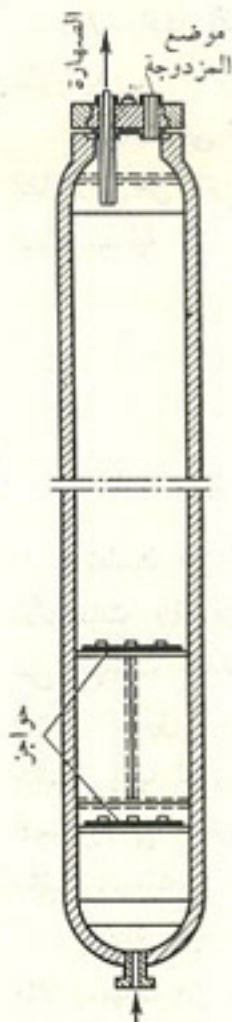
٣- الى أية فئة من التفاعلات الصناعية ينتمى تفاعل تشكل نترات الأمونيوم من غاز النشادر وحمض النتريك ؟

٤- لماذا تتكثل نترات الأمونيوم أثناء حفظها ؟

٥- كيف يحصل على نترات أمونيوم لا تتكثل ؟

٦- كيف تؤمن سلامة العمل أثناء انتاج نترات الأمونيوم ، وما هي التدابير التي تتخذ لتأمين خزنها واستخدامها ؟

٧- ما هي الشروط المثلى لصناعة نترات الأمونيوم ؟



مخلوط الغاز والسائل  
شكل ٢٤ : برج تخليق الكرباميد



٨- اذكر القوانين التي يستند اليها أثناء اختيار الشروط المثلى لتخليق

الكراميد .

٩- ما هي خواص الطبقة الغالية التي يستفاد منها عند اجراء : ١-

التفاعلات من النوع غاز + صلب ، ٢- التفاعلات الحفزية ٣- تجفيف المواد الصلبة ؟

## الباب الخامس . الفوسفور ومركباته

١- لماذا تعتبر صناعة الفوسفور ومركباته من المهام الحيوية بالنسبة للانسان ؟

تعلمون من كتب البيولوجيا والكيمياء أن الفوسفور يدخل في تركيب الأنزيمات والفيتامينات ، وبدونه لا يتشكل الكلوروفيل وبالتالي يتعذر على النباتات عندئذ امتصاص ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  . وتتأمن الطاقة اللازمة لتخليق البروتينات والدهون والكربوهيدرات من مركبات يلعب الدور الرئيسي بينها ثلاثي فوسفات الأدينوزين (adenosine triphosphate) ويدخل الفوسفور في تركيب الأحماض النووية (nucleic acids) التي تشترك في تخليق البروتينات وتساعد على النمو والتكاثر ونقل الخواص الوراثية .

تحتاج النباتات الى كمية غير قليلة من الفوسفور . فالقمح الخريفي مثلا يستهلك من ١ كجم الى ١,٧ كجم من  $P_2O_5$  لكل ١٠٠ كجم من الحبوب (وهنا لا يدخل في الحساب الفوسفور الذي يبقى في الجذور والقش بعد الحصاد) . كما يتوقف محصول النباتات وكذلك نوعية المنتجات الزراعية على تلك الكمية من المركبات الفوسفورية التي تستخلصها النباتات من التربة . هذا ويتسرع نمو نضوج النباتات ، كما يتحسن التركيب الكيميائي للمنتجات الزراعية عندما تكون التغذية بالفوسفور طبيعية .

ان دور الفوسفور في حياة الحيوانات لا يقل أهمية عن دوره في تغذية النباتات . ففي جسم الانسان (المتوسط العمر) يوجد حوالي ١,٦ كجم من الفوسفور (محسوبة على أساس  $P_2O_5$ ) تتوزع كما يلي : ١,٤

كجم في العظام و ١٣٠ جم في أنسجة العضلات و ١٠ جم في الكبد و ٦ جرامات في الرئتين و ٤ جرامات في الدم و ١٢ جم في الدماغ . ولقد سمي الأكاديمي ا . ي . فرسمان الفوسفور «عنصر الحياة والتفكير» .

كيف تتمون النباتات بالفوسفور ؟ يتفاعل ثاني أكسيد الكربون الذي ينطلق من جذور النباتات مع الماء مكونا حمض الكربونيك الذي يتفكك الى ايونات . وكبديل لأيونات حمض الكربونيك تستخلص النباتات من محاليل التربة أيونات  $H_2PO_4$  . أما أملاح حمض الفوسفوريك ثنائية الاستبدال ، فلا تذوب في الماء ولكنها تذوب في الأحماض الضعيفة ، لذا تمتصها النباتات أيضا .

في أية مركبات يوجد الفوسفور في التربة ؟ ينتشر في التربة معدن الأباتيت وبصورة رئيسية فلور الأباتيت  $Ca_5(PO_4)_3F$  الذي يصعب على النباتات امتصاصه ، الا أنه يعتبر المصدر الرئيسي لمركبات الفوسفور اللاعضوية التي تستفيد منها النباتات . ومن ناحية أخرى ، توجد في جميع الأتربة مواد عضوية هي منتجات النشاط الحيوي للنباتات ويدخل في تركيبها الفوسفور أيضا . وتتحول هذه المواد بواسطة الكائنات الميكروبية الى مواد لاعضوية ، ومن ثم تتكون الفوسفات الذوابة في الماء تحت تأثير الأحماض الموجودة في التربة . هذا وتجرى في التربة عمليات عكسية ينجم عنها تحول الفوسفات الذوابة الى فوسفات غير ذوابة .

ان كمية الفوسفور الموجود في التربة كبيرة الى حد كاف . فمثلا ، تحتوى الطبقة المحروثة من الأراضي السوداء على حوالي ٦ أطنان من  $P_2O_5$  في الهكتار . بيد أن توازن الفوسفور في التربة يختل من جراء ضياع قسم منه مع المحصول . ولا يمكن تحقيق زراعة متطورة دون استخدام الأسمدة الفوسفورية . ولهذا توسيع انتاج هذه الأسمدة بكميات كبيرة تزداد عاما بعد عام يعتبر قضية هامة جدا يؤكد لها المثال التالي حول فعالية الأسمدة الفوسفورية : ان كل كيلوجرام من  $P_2O_5$  يضاف الى التربة على شكل مسحوق من السوبرفوسفات يعطى حوالي ٢٥ كجم اضافيا من حبوب القمح الخريفي .

لا يدخل الفوسفور في عداد العناصر النادر وجودها على كوكبنا ، فهو يشكل ٠,١٢ ٪ من الكتلة العامة للقشرة الأرضية ويحتل بذلك المركز الثالث عشر بين العناصر .

وبمعرفة خواص الفوسفور يمكنكم ، دون الاعتماد على المراجع الكيميائية ، أن تتصوروا الأشكال التي يوجد فيها غالبا على الكرة الأرضية . وسيكون جوابكم صحيحا ، طبعا ، اذا قلتم بأن الفوسفور يصادف في الطبيعة في حالة مؤكسدة ، اذ غالبا ما يكون على شكل أملاح لحمض الفوسفوريك . أما المعدن الأكثر انتشارا والحاوي على الفوسفور ، فهو فلور الأباتيت  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$  أو  $Ca_5(PO_4)_3F$  . ولقد تشكلت مكامن الأباتيت الضخمة أثناء عملية تجمد وتبلور الماجما (magma) المنصهرة. هذا ويعرف العديد من مكامن الفوسفات المترسبة .

احسب نسبة  $P_2O_5$  في فلور الأباتيت . هل تعتقدون أنه يمكن تشكل

مكامن ثانوية من الفوسفات ؟

كان يعتقد قبل ثورة أكتوبر الاشتراكية العظمى بأن أراضي الاتحاد السوفيتي فقيرة بالفوسفات . وكان يعرف عدد قليل من المكامن الصغيرة الحاوية على خامات ذات نوعية رديئة . وعندما بدأ انتشار الزراعة على مساحات هائلة واصبحت الحاجة ماسة الى رفع محصول المنتجات الزراعية كان اهتمامنا منصبا نحو اكتشاف مكامن جديدة للخامات الفوسفاتية . ولهذا كان اكتشاف مكامن لخامات غنية بالفوسفور في شبه جزيرة كولسك عام ١٩٢٦ حدثا بالغ الأهمية . ولقد تحقق ذلك نتيجة العمل الدؤوب للجيولوجيين السوفيت بقيادة الأكاديمي ا. ي. فرسمان ، فهو الذي نظم في عام ١٩٢٠ وأثناء الحرب الأهلية أول بعثة جيولوجية للتنقيب في تلك المنطقة . وتحتوي هذه الخامات ، بالإضافة الى الأباتيت ، على النيغيليت nephelite أى الألومينوسيليكات  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (ويوجد فيه  $K_2O$  وفائض من  $SiO_2$  أيضا) ومعادن أخرى . ولقد كانت هذه الخامات خلال عشرات السنين

المصدر الوحيد لتموين مصانعنا بالمادة الأولية اللازمة لانتاج الفوسفور ومركباته . الا أن البحث عن مكامن جديدة لخامات الفوسفات ظل مستمرا بعزم متواصل نظرا لأن تموين البلاد السوفيتية كلها بالمادة الخام من مصدر واحد كان أمرا بالغ التكليف ، ولهذا فقد كان اكتشاف مكامن هائل للفوسفوريتات عام ١٩٣٧ في جنوب كازاخستان وبالتحديد في جبال كاراتاو الغنية بالفوسفور انجازا هاما جدا . فهذا المكمن يلعب الآن دورا كبيرا في تموين الاقتصاد الزراعي بالأسمدة الفوسفاتية . هذا ولا تزال تستغل مكامن الفوسفوريتات المترسبة الصغيرة نسبيا والمعروفة منذ زمن بعيد . وهذه المكامن أقل احتواء على الفوسفور من الصخور البركانية كما تحتوى على كمية كبيرة من أكاسيد الحديد والألمنيوم .

هل تكفى مكامن الفوسفات لسد حاجة البشرية اليها فترة طويلة ؟ يستخرج في جميع أنحاء العالم في العام الواحد حوالى ١٢٠ مليون طن من الفوسفات . ويقدر الاحتياطي العام للفوسفات المكتشفة على الكرة الأرضية بحوالى ٢٠ مليار طن . اذن فهذه الكمية تكفى لعشرات السنين القادمة . ولكن لا بد من تشديد البحث عن مكامن جديدة . والآن يحسب حساب لقضية انخفاض احتياطي المادة الخام الغنية بالفوسفات حيث تعد طرائق لانتاج الأسمدة المركزة من المادة الخام الفقيرة بالفوسفات .

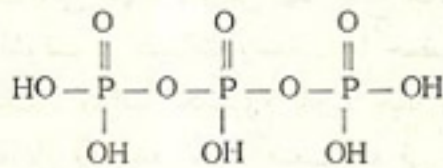
٣ - ما هي المهام المطروحة أمام صناعة الأسمدة الفوسفورية ؟

هل يجوز استخدام الفوسفات الطبيعية مباشرة كأسمدة معدنية ؟ تعلمون أن هذه الفوسفات لا تذوب في الماء ، الا أن البعض منها ، وهو في حالة مسحوق دقيق ، يذوب في الأحماض الضعيفة . ويمكن الافتراض بأن الفوسفات غير الذوابة تتحول في الأتربة الحمضية الى فوسفات ذوابة . ولقد دلت الابحاث التي قام بها مؤسس الكيمياء الزراعية في الاتحاد السوفيتي د . ن . برانيشنيكوف وغيره من العلماء على أن الدقيق الفوسفاتي هو في الحقيقة سماد جيد لبعض المزروعات كالحنطة السوداء والحمص (الجلبان) والترمس ولكنه أقل فائدة للجبوب في الأتربة الحمضية طبعا .

حمض الفوسفوريك  $H_3PO_4$  مادة صلبة تنصهر عند الدرجة  $+ ٤٢,٣$  م .  
ويتفكك أثناء ذوبانه في الماء مكونا الايونات  $H_2PO_4^-$  و  $HPO_4^{2-}$  و  $PO_4^{3-}$  .  
ودرجة تفككه صغيرة . اذن فهو حمض ضعيف .

يتبخر الماء فقط أثناء تسخين المحاليل المائية لحمض الفوسفوريك  
ويصبح المحلول عندئذ مركزا . وعند متابعة تسخين المحلول المركز لن  
يتبخر الماء الحر فحسب ، بل ويتبخر الماء « المرتبط » أيضا . وهنا تحدث  
عملية نزع الماء من الحمض ويتكون عندئذ كل من حمض البيروفوسفوريك  
(Pyrophosphoric acid)  $H_4P_2O_7$  وحمض ثلاثي بولي الفوسفوريك  $H_5P_3O_{10}$   
(tripolyphosphoric acid) وأحماض أخرى بولي فوسفورية وأخيرا يتكون  
حمض الميتافوسفوريك  $HPO_3$  وبوليمراته . ويسمى مخلوط هذه الاحماض  
في الصناعة بـحمض السورفوسفوريك .

اكتب معادلات تفاعل تشكل جزيء من حمض البيروفوسفوريك  
من جزيئين من حمض الأورثوفوسفوريك وجزيء من حمض ثلاثي بولي  
الفوسفوريك وذلك عند تفاعل الحمضين أورثو وبيرو الفوسفوريك . وفيما  
يلي البنية الخطية لحمض ثلاثي بولي الفوسفوريك .



اقترح طريقة أخرى غير طريقة تسخين حمض الأورثوفوسفوريك  
لتحضير حمض السورفوسفوريك .

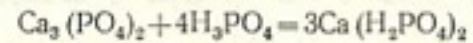
احسب نسبة  $P_2O_5$  و  $H_3PO_4$  في الأحماض التالية ذات التركيز ١٠٠٪ :  
حمض الأورثوفوسفوريك وحمض البيروفوسفوريك وحمض ثلاثي بولي  
الفوسفوريك وحمض الميتافوسفوريك .

يتم انتاج الدقيق الفوسفاتي على نطاق كبير نسبيا ، ولكن تطبيقه  
المحدود يجعل من الضروري تحويل الفوسفات غير الذوابة الى فوسفات  
ذوابة في المصانع . ولقد اقترح هذه العملية لأول مرة العالم الالمانى يو .  
ليبيخ فى عام ١٨٤٠ وذلك بهدف الحصول على الفوسفات الذوابة من العظام ،  
ثم طبق ذلك فى عام ١٨٥٧ للحصول على الفوسفات المذكورة من الفوسفات  
المعدنية . وعندئذ تم وضع حجر الأساس لصناعة الأسمدة الفوسفاتية .  
ما هى الأسمدة الفوسفاتية التى يفضل انتاجها ؟ يفضل انتاج الأسمدة  
الذوابة فى الماء مثل فوسفات الكالسيوم ثنائية الهيدروجين  $Ca(N_2PO_4)_2$   
وفوسفات الأمونيوم ثنائية الهيدروجين  $NH_4H_2PO_4$  وفوسفات الأمونيوم أحادية  
الهيدروجين  $(NH_4)_2HPO_4$  وفوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين  $KH_2PO_4$  .  
أما فوسفات الكالسيوم أحادية الهيدروجين  $CaHPO_4$  ، فضعيفة الذوبان فى  
الماء الا أنها تذوب فى الأحماض الضعيفة .

احسب نسبة المواد المغذية فى هذه الأملاح منسوبة الى N و  $P_2O_5$  و  $K_2O$  .

وكما تدل الحسابات ، فان فوسفات الكالسيوم ثنائية الهيدروجين سداد  
فوسفاتى مركز ، وهى التى يفضل انتاجها (سندرس الأسمدة المعقدة فيما  
بعد) .

بواسطة أى تفاعل يمكن تحويل فوسفات الكالسيوم الى فوسفات  
ثنائية الهيدروجين ؟ لا بد ، لتحقيق ذلك ، من أن تتفاعل فوسفات الكالسيوم  
مع حمض الفوسفوريك :



اذن تحتاج صناعة فوسفات الكالسيوم ثنائية الهيدروجين الى حمض  
الفوسفوريك . وهذا الأخير ضرورى لانتاج الأسمدة المعقدة أيضا . ولهذا  
لا تقل أهمية حمض الفوسفوريك فى الوقت الحاضر عن أهمية كل من  
حمض الكبريتيك وحمض النيتريك فانتاجه يزداد ويتطور بسرعة . وسنستعرض  
بعض خواص هذا الحمض قبل دراسة طرائق تحضيره .

ويحوى عادة حمض السوبرفوسفوريك المحضر فى الصناعة حتى ٨٠ ٪ من  $P_2O_5$  أو حوالى ١١٠ ٪ من  $H_3PO_4$  . وهو أقل تأثيرا على الفلزات والسباتك من حمض الاورثوفوسفوريك ويعتبر مادة أولية ثمينة للحصول على أسمدة عالية التركيز .

٥- ما هى طرائق تحضير حمض الفوسفوريك من الفوسفات الطبيعية ؟

تعرفون جيدا من مقرر الكيمياء احدى هذه الطرائق ألا وهى الطريقة العامة للحصول على الأحماض من الأملاح وذلك بتفاعلها مع حمض آخر . ما هى الأحماض التى تقترحونها للحصول على حمض الفوسفوريك من الأباتيت ؟ اكتب معادلات تفاعل هذه الأحماض مع فوسفات الكالسيوم  $Ca_3(PO_4)_2$  . قارن بين هذه التفاعلات على ضوء امكانية استخدامها فى الصناعة .

ان حمض الكبريتيك رخيص نسبيا . وكبريتات الكالسيوم أحد نواتج تفاعله مع فوسفات الكالسيوم . وهى ضعيفة الذوبان فى الماء والأحماض . وعندما ترسب هذه الكبريتات تنفصل من جو التفاعل ويجرى التفاعل مع حمض الكبريتيك حتى النهاية . وليس لهذا الناتج الثانوى ، أى كبريتات الكالسيوم الملوثة بالشوائب ، تطبيقات واسعة . أما حمض النيتريك ، فأعلى من حمض الكبريتيك . ونترات الكالسيوم تذوب جيدا فى الماء ، وبالتالي فان فصل نواتج التفاعل فى هذه الحالة أصعب منه فى الحالة الأولى ( كأن يتم مثلا بتبريد نترات الكالسيوم) . ولكن يمكن استخدام محلول مائى من حمض الفوسفوريك ونترات الكالسيوم لتحضير أسمدة تحوى النتروجين والفوسفور معا .

سندرس فيما يلى طريقة انتاج حمض الفوسفوريك الأكثر تطبيقا فى الصناعة . وهى تتلخص فى تأثير حمض الكبريتيك على الفوسفات الطبيعية . وتسمى هذه الطريقة بالطريقة الاستخلاصية .

تعلمون من مقرر الكيمياء طريقة أخرى للحصول على حمض الفوسفوريك تتلخص فيما يلى : يختزل الفوسفور أولا من الفوسفات الطبيعية ، ثم يؤكسد الى أكسيد الفوسفور  $P_2O_5$  . وأخيرا يحصل بتفاعل اماهة (hydration) هذا الأكسيد على حمض الفوسفوريك .

اكتب معادلات التفاعلات السابقة بشرط أن تكون المادة المختزلة فيها وقودا صلبا .

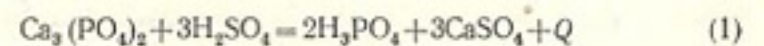
يبدو لأول وهلة أن هذه الطريقة لا تتفق مع مبدأ توفير الطاقة ، فهناك كمية كبيرة من الطاقة تصرف على عملية اختزال الفوسفور الماصة للحرارة (فى طريقة الاستخلاص لا تمس روابط الفوسفور مع الأكسجين) . وخلال عشرات السنين لم تتمكن الطريقة الحرارية لصناعة حمض الفوسفوريك من منافسة الطريقة الاستخلاصية وذلك فى عملية انتاج الأسمدة المعدنية . بيد أن الحاجة الى عنصر الفوسفور ظهرت منذ زمن بعيد فالفوسفور الأحمر يدخل فى تركيب المخروط الذى يطلى على علب الكبريت . كما أن كبريتيد الفوسفور يستخدم فى صناعة الكبريت أيضا . ومن الفوسفور بحضر أكسيد الفوسفور  $P_2O_5$  (وهو مادة ماصة للماء) . ويستمر منذ وقت طويل انتاج حمض الفوسفوريك بالطريقة الحرارية وهو يحتوى على كمية من الشوائب أقل منها فى حمض الفوسفوريك المحضر بالطريقة الاستخلاصية . ولهذا فهو يستخدم فى الصناعة الغذائية وصناعة الأدوية والأسنان الاصطناعية والمنظفات وعلف الحيوانات وصناعة النسيج . ولقد انتشر فى الفترة الأخيرة استخدام مركبات الفوسفور العضوية كمبيدات للحشرات (insecticides) (كالتيوفوس والكربوفوس والمركبتوفوس وغيرها) . ويظهر عند شروط معينة ستتوضح فيما بعد ، أنه من المستحسن انتاج الأسمدة الفوسفورية المركزة والمعقدة من حمض الفوسفوريك الحرارى (المحضر بالطريقة الحرارية) . ولهذا بذلت جهود كبيرة لخفض استهلاك الطاقة اللازمة لاختزال الفوسفور . ولقد تحققت الآن نجاحات كبرى فى هذا المجال حيث يتسع باستمرار استخدام حمض الفوسفوريك الحرارى فى صناعة الأسمدة المعدنية .

هل يجب تعريض المادة الأولية الطبيعية للمعالجة الكيميائية مباشرة أو يجب تركيزها مسبقا وتحريرها ما أمكن من الشوائب الضارة ؟ ما هو الأثر الذى يحدثه استخدام مادة أولية مركزة ونقية : هل يتغير استهلاك حمض الكبريتيك واستهلاك الطاقة اللازمة لاختزال الفوسفور ؟ وهل يتغير تركيب حمض الفوسفوريك ؟ صغ الاجوبة على هذه الأسئلة .

تبلغ النسبة المتوسطة لـ  $P_2O_5$  فى المادة الخام المستخرجة من جبال خيبين السوفيتية فى الوقت الحاضر حوالى ١٨ ٪ . وكما تعلمون ، فان هذه المادة الخام تتألف أساسا من معدنين هما فلور الأباتيت والنيغلين . وفلور الأباتيت ليس مادة أولية لتحضير الأسمدة الفوسفاتية فحسب ، بل ويستخدم لتحضير مركبات الفلور أيضا . وبالقاء نظرة على صيغة النيغلين تجدون أنه يمكن استخدامه كمادة أولية لانتاج الألومنيوم والصودا والبوتاس والاسمنت . اذن ، يجب استغلال هذه المادة الخام بصورة مجمعة . وهذا ما يتم تحقيقه الآن . فبواسطة التعويم يحصل من المادة الخام الأباتيتية النيغلينية على مادة مركزة (concentrate) أباتيتية تحوى ٣٩,٤ ٪  $P_2O_5$  وحوالى ٣ ٪ F وقليل من الشوائب الأخرى ، وتعتبر مادة أولية ممتازة لصناعة الفوسفور ومركباته . وفى الوقت نفسه تحضر مادة مركزة من النيغلين تحوى حتى ٣٠ ٪  $Al_2O_3$  . تحوى الفوسفوريتات المستخرجة من جبال الكاراتاو حتى ٢٦ ٪  $P_2O_5$  وهى تستخدم اما مباشرة أو بعد تركيزها . هذا ويوجد ، سواء فى المادة الأولية الطبيعية ، أو المادة المركزة عدد كبير من مركبات المغنسيوم وأكاسيد الحديد والألومنيوم ، التى تعرقل المعالجة الحمضية ولكنها لا تعيق المعالجة الحرارية .

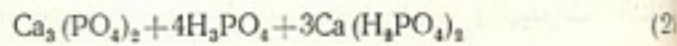
٦- الصفات الكيميائية - الفيزيائية لتفاعلات الفوسفات الطبيعية مع حمض الكبريتيك

سندرس الآن تفاعل حمض الكبريتيك مع فوسفات الكالسيوم ، أى أننا سنغض النظر فى المناقشة الأولية عن التفاعلات التى يشترك فيها الفلور الموجود فى معدن الأباتيت وكذلك الشوائب مثل أكسيد الحديدك .

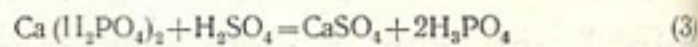


ان هذا التفاعل ناشر للحرارة ، غير متجانس ، ومن النوع  $S+L=S+L$  (يدوب حمض الفوسفوريك الناتج فى الماء الموجود فى محلول حمض الكبريتيك) . وهو لا عكوس عمليا (ينفصل أحد النواتج من جو التفاعل وهو فى حالة صلبة) .

وربما أن حمض الفوسفوريك المتكون يتفاعل مباشرة مع فوسفات الكالسيوم مكونا مثلا فوسفات الكالسيوم أحادية الاستبدال ؟

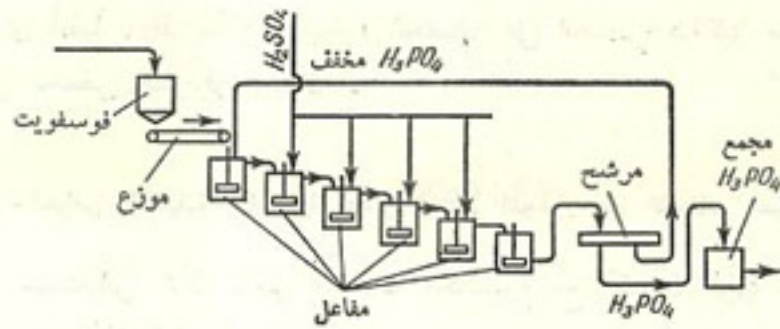


هل يحتمل حدوث مثل هذا التفاعل مادام حمض الكبريتيك موجودا فى المخلول المتفاعل ؟ من الواضح أن الجواب على هذا السؤال هو النفي نظرا لأن الأملاح الحمضية ، وكذلك فوسفات الكالسيوم ثلاثية الاستبدال تتفاعل مع حمض الكبريتيك مكونه كبريتات الكالسيوم :



بما تتعلق سرعة التفاعل (١) ؟ يمكن الاجابة على هذا السؤال استنادا لى القوانين العامة فى الكينيتيكا (الحركية - kinetics) الكيميائية : فسرعة التفاعل تزداد كلما ارتفع تركيز ايونات الهيدروجين واتسع سطح التماس بين الأطوار ، أى كلما صغر حجم جسيمات المادة الأولية الفوسفاتية ، كما يزداد بارتفاع درجة الحرارة أيضا . ومع ذلك يبقى السؤال التالى غير واضح وهو ألا تعيق كبريتات الكالسيوم المتكونة سير التفاعل الامتجانس ولا يمكن الاجابة على هذا السؤال الا بعد تحديد مكان وجود الناتج الصلب المتكون (أليس على سطح الأباتيت «الذى يدوب» ؟) وتقدير كثافة طبقاته .

لا تترسب كبريتات الكالسيوم على حبيبات الفوسفات عندما تكون نسبة بين كميتى السائل والطور الصلب كبيرة ، وعندما يجرى التفاعل فى حال توفر الشروط الملائمة الأخرى بسرعة كافية حيث ينتهى خلال نصف ساعة تقريبا . ولاختيار الظروف المثالية يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار شروط نشيخ وغسل الراسب الذى يحتفظ دوما بكمية ما من السائل وهذا السائل



شكل ٢٥ : مخطط انتاج حمض الفوسفوريك بالطريقة الاستخلاصية

حمض الفوسفوريك حوالي ٣٢٪ (النسبة محسوبة على أساس  $P_2O_5$ ) وعند ١ : ١ وأقل يقل زمن التفاعل عن أربع ساعات . ولتفادي شرط اثباع المحاليل درجة حرارة تصل الى  $80^{\circ}C$  . وتنفصل النصف هيدرات عند درجات حرارة تحريك الحبيبات العالقة باستمرار أثناء العملية . أعلى (حتى  $95^{\circ}C$ ) وتركيز أكبر من التركيز السابق . أما الأنهيدريت ، يحتوي المفاعل على حواجز داخلية ، وتوجد في كل قطاع منه خلاطة . فتنفصل عند شروط أقصى من الشروط السابقة .

ما هي الشروط الملائمة للحصول على بلورات ضخمة ؟ تذكر مرحلة الترشيح . يحول حمض الفوسفوريك المرشح الى المستودع (أو بلا شك أنه كلما جرت عملية التبلور ببطء ازداد حجم البلورات وأصبحت جمع) ، ثم يعاد جزئيا مع المحلول المغسول الى المفاعل (شكل ٢٥) . أكثر تجانسا . ويلعب كل من تركيز الحمض ودرجة الحرارة وحبيبات المواد أكسد (corrode) الفولاذ جدا بفعل حمض الفوسفوريك الساخن والحاوي الصلبة العالقة في السائل دورا في هذا المجال . ومن غير المرغوب فيه حدوث تغيرات حادة في التركيز ودرجة الحرارة . هذا وينفصل فورا من المحاليل أجهزة الأخرى بمواد تمنع حدوث ذلك .

تتكون كبريتات الكالسيوم (الجص الفوسفوري) كمادة ثانوية في العملية . وتدخل في تركيبها فوسفات الحديد التي تتكون من جراء تفاعل

٧- الشروط المثل لصناعة حمض الفوسفوريك بالطريقة الاستخلاصية  
يتضح من الخواص الكيميائية الفيزيائية للعملية أن محصول النانج والمؤشرات التكنيكية - الاقتصادية الأخرى تعتمد على نوعية بلورات كل النصف هيدرات . وتطبق مثل هذه الطريقة في الصناعة حيث يعار كبريتات الكالسيوم . فمن الضروري المحافظة على الشروط التي تتكون نام رئيسي أثناء اجراء هذه العملية لشروط ترسب بلورات النصف هيدرات عندها بلورات من الهيدرات الثنائية لكبريتات الكالسيوم جيدة الترشيح بها : اذ تكون درجة الحرارة المثلى في حدود  $90^{\circ}C$  . ويبلغ تركيز حمض وسهولة الغسل ، أى يجب أن يكون التركيز المحسوب على أساس  $P_2O_5$  فوسفوريك محسوبا على أساس  $P_2O_5$  حوالي ٥٠٪ . هذا وتكون النفقات حوالي ٣٢٪ . وألا تعلق درجة الحرارة عن  $80^{\circ}C$  . ولهذا السبب فان الشروط اساسية لصناعة حمض الفوسفوريك بهذه الطريقة أقل بـ ٤٠٪ منها عند المثل لهذه العملية هي أن تكون النسب بين كتلتى الطورين السائل والصلب بوجه بطريقة الهيدرات الثنائية ، كما تتحسن هنا المؤشرات الاقتصادية

في حالتنا المعنية هو حمض الفوسفوريك الثمين . وتعلمون من تجاربكم في مخبر الكيمياء المدرسى أن هاتين العمليتين تتمان على نحو أكمل وبسرعة أكبر فيما اذا انفصل الناتج الصلب على هيئة بلورات كبيرة نسبيا تتمتع بقدرة جيدة على الترشيح ويسهل غسلها أيضا . وعلينا الآن أن نفتش عن الشروط التي تتكون عندها مثل هذه البلورات .

توجد كبريتات الكالسيوم على شكل أنهيدريت (anhydrite) ونصف هيدرات (hemihydrate) وهيدرات ثنائية (dihydrate) (الهيدرات الثنائية الطبيعية هي الجص المعروف) . وتنفصل الهيدرات الثنائية عندما يبلغ تركيز حمض الفوسفوريك حوالي ٣٢٪ (النسبة محسوبة على أساس  $P_2O_5$ ) وعند ١ : ١ وأقل يقل زمن التفاعل عن أربع ساعات . ولتفادي شرط اثباع المحاليل درجة حرارة تصل الى  $80^{\circ}C$  . وتنفصل النصف هيدرات عند درجات حرارة تحريك الحبيبات العالقة باستمرار أثناء العملية . أعلى (حتى  $95^{\circ}C$ ) وتركيز أكبر من التركيز السابق . أما الأنهيدريت ، يحتوي المفاعل على حواجز داخلية ، وتوجد في كل قطاع منه خلاطة . فتنفصل عند شروط أقصى من الشروط السابقة .

ما هي الشروط الملائمة للحصول على بلورات ضخمة ؟ تذكر مرحلة الترشيح . يحول حمض الفوسفوريك المرشح الى المستودع (أو بلا شك أنه كلما جرت عملية التبلور ببطء ازداد حجم البلورات وأصبحت جمع) ، ثم يعاد جزئيا مع المحلول المغسول الى المفاعل (شكل ٢٥) . أكثر تجانسا . ويلعب كل من تركيز الحمض ودرجة الحرارة وحبيبات المواد أكسد (corrode) الفولاذ جدا بفعل حمض الفوسفوريك الساخن والحاوي الصلبة العالقة في السائل دورا في هذا المجال . ومن غير المرغوب فيه حدوث تغيرات حادة في التركيز ودرجة الحرارة . هذا وينفصل فورا من المحاليل أجهزة الأخرى بمواد تمنع حدوث ذلك .

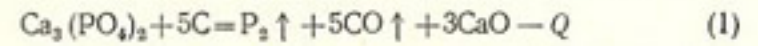
تتكون كبريتات الكالسيوم (الجص الفوسفوري) كمادة ثانوية في العملية . وتدخل في تركيبها فوسفات الحديد التي تتكون من جراء تفاعل

٧- الشروط المثل لصناعة حمض الفوسفوريك بالطريقة الاستخلاصية  
يتضح من الخواص الكيميائية الفيزيائية للعملية أن محصول النانج والمؤشرات التكنيكية - الاقتصادية الأخرى تعتمد على نوعية بلورات كل النصف هيدرات . وتطبق مثل هذه الطريقة في الصناعة حيث يعار كبريتات الكالسيوم . فمن الضروري المحافظة على الشروط التي تتكون نام رئيسي أثناء اجراء هذه العملية لشروط ترسب بلورات النصف هيدرات عندها بلورات من الهيدرات الثنائية لكبريتات الكالسيوم جيدة الترشيح بها : اذ تكون درجة الحرارة المثلى في حدود  $90^{\circ}C$  . ويبلغ تركيز حمض وسهولة الغسل ، أى يجب أن يكون التركيز المحسوب على أساس  $P_2O_5$  فوسفوريك محسوبا على أساس  $P_2O_5$  حوالي ٥٠٪ . هذا وتكون النفقات حوالي ٣٢٪ . وألا تعلق درجة الحرارة عن  $80^{\circ}C$  . ولهذا السبب فان الشروط اساسية لصناعة حمض الفوسفوريك بهذه الطريقة أقل بـ ٤٠٪ منها عند المثل لهذه العملية هي أن تكون النسب بين كتلتى الطورين السائل والصلب بوجه بطريقة الهيدرات الثنائية ، كما تتحسن هنا المؤشرات الاقتصادية

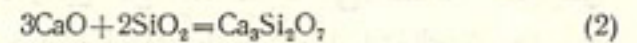
الأخرى أيضا . اذ يمكن بالتبخير الحصول على الحمض بتركيز مختلفة تنتهي بحمض السوبرفوسفوريك .

٨- الخواص الكيميائية- الفيزيائية لتفاعل اختزال الفوسفور من الفوسفات الطبيعية

سنستعرض الآن تفاعل فوسفات الكالسيوم مع كربون الوقود بغض النظر عن التفاعلات الثانوية :

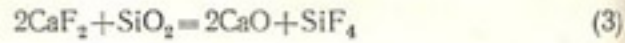


يتكون هنا مخلوط غازي ومادة صلبة هي أكسيد الكالسيوم . وهذا التفاعل ماص جدا للحرارة ولا عكوس عمليا . وهو لا متجانس نظرا لأن المواد الأصلية صلبة وتتكون منها منتجات غازية وصلبة . يبدأ التفاعل عند درجات أعلى من الدرجة ١١٠٠ م . وتزداد سرعته كلما ارتفعت درجة الحرارة وصغر حجم جسيمات المواد الأصلية . كما تتعلق هذه السرعة بنوع المختزل المستخدم أيضا . فالتفاعل يجري مع الكوك في حال تساوى الشروط الأخرى بسرعة أكبر منها مع الانتراسيت (anthracite) . ويعزى ذلك الى أن بلورات الجرافيت في الكوك أصغر حجما منها في الانتراسيت . يتكون أكسيد الكالسيوم الصلب أثناء التفاعل . وفي غضون ذلك ، فان الحصول على خبث (slag) سائل يسهل نزعه من الفرن أمر يستحق الاهتمام . ومن المعروف أن أكسيد الكالسيوم CaO يتفاعل عند درجة حرارة مرتفعة مع أكسيد السليكون SiO<sub>2</sub> حيث تتكون من جراء سليكات الكالسيوم السائلة .



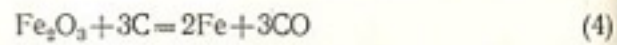
وعلاوة على ذلك ، فان التفاعل الرئيسى يجري بسرعة أكبر في وجود أكسيد السليكون رباعى التكافؤ . اذن ، يجب أن تحتوى الحشوة على كمية كافية من هذه المادة . ومن بين التفاعلات الثانوية ، سندرس أولا التفاعل الناجم عن وجود

الفلور في الشبكة البلورية لفلور الأباتيت : يتفكك فلور الأباتيت أثناء اختزاله بالكربون مكونا فوسفات الكالسيوم وفلوريد الكالسيوم الذى يتفاعل مع أكسيد السليكون SiO<sub>2</sub> :



ويعتبر فلوريد السليكون مادة أولية في تحضير مختلف المركبات الفلورية .

تحتوى المادة الخام على أكسيد الحديد Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . وفي شروط العملية المعينة يختزل الحديد :



ثم يتفاعل مع الفوسفور مكونا فوسفور الحديد في حالة سائلة لا يمتزج مع الخبث :



٩- الشروط المثل لاختزال الفوسفور

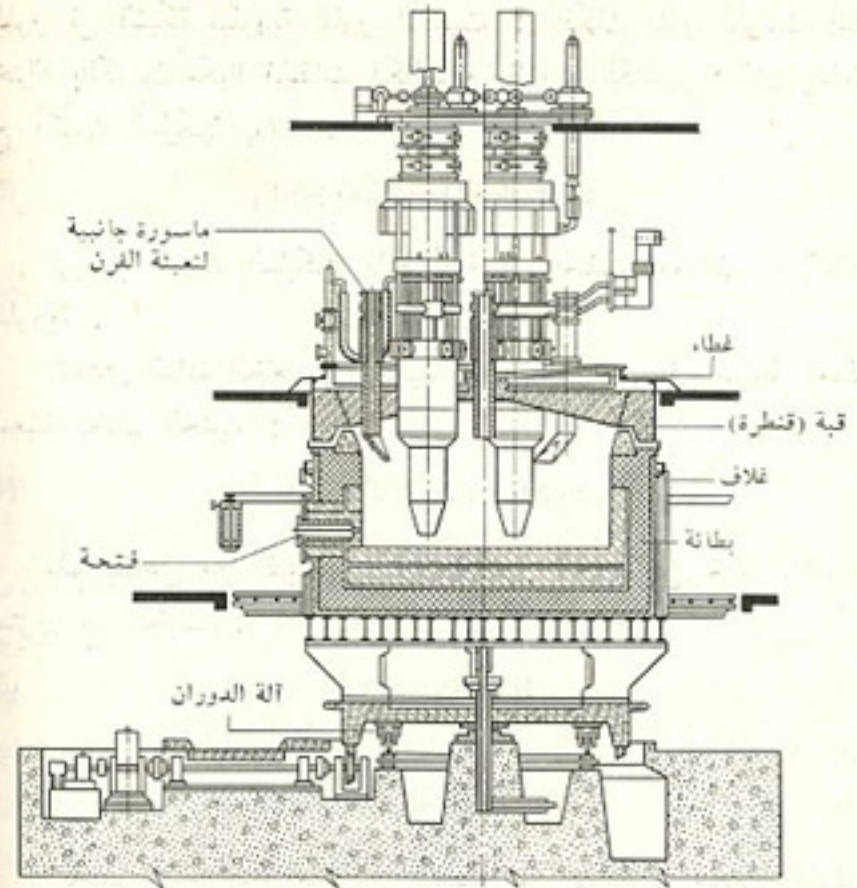
يحرص أثناء اجراء العملية فى المصنع على أن يكون محصول الفوسفور أكبر ما يمكن وذلك فى حال استهلاك أقل كمية ممكنة من الطاقة اللازمة لكل وحدة من الناتج . ويراعى أن تجرى العملية بأسرع ما يمكن والاستفادة من النواتج الثانوية على نحو أفضل .

ان درجة الحرارة المثلى هى الدرجة التى يجرى عندها الاختزال بسرعة . ما الذى يحد من درجة الحرارة ؟ تجرى العملية فى أفران كهربائية . فالحشوة تسخن من لهب القوس الكهربائى وعلى حساب مقاومتها . ويبطن غلاف الفرن الفولاذى من الداخل بمواد مقاومة للأحماض وصامدة للحرارة ، كألواح الكربون والطوب الحرارى . ويفضل أن يعمل الفرن باستمرار عدة سنوات دون أن تجرى له اصلاحات جذرية . وهو يتخرب ويتلف بسرعة اذا ارتفعت درجة الحرارة الى أعلى من ١٥٠٠ - ١٦٠٠ م .

مختلفة تختار من بينها قطع ذات حجوم معينة (لا يزيد قطرها على ٢٥ ملم) وتفصل القطع الأخرى بالغريلة .

ومن المعلوم أن الاستهلاك الكبير للطاقة قد عرقل ، انتشار إنتاج حمض الفوسفوريك بالطريقة الكهربائية الحرارية. فكيف تحل اذن قضية خفض الاستهلاك النوعي للطاقة ؟ ألا يجوز أن تستبدل ، ولو جزئيا ، الطاقة الكهربائية الغالية الثمن نسبيا بحرارة احتراق الوقود ؟ يستحسن أن تحمص الحشوة مسبقا مستخدمين لذلك احتراق الناتج الثانوي للتفاعل CO . وعندها يتبخر الماء وتتفكك الكربونات والمواد العضوية ، أى تحدث تفاعلات تمتص كمية كبيرة من الطاقة . أما الحل الآخر لخفض الاستهلاك النوعي من الطاقة الكهربائية ، فيتلخص فى تصميم أفران ضخمة : اذ تصل قدره الأفران الحديثة حتى ٧٠٠٠٠ كيلواط وتصمم الآن أفران تبلغ قدرتها حوالى ١٠٠٠٠٠ كيلواط (قارن هذين الرقمين بقدرات المحطات الكهربائية) . هذا وينخفض استهلاك الطاقة الكهربائية لكل طن واحد من الفوسفور حوالى مرة ونصف حيث يصل الى ١٢,٥ كيلواط ساعة وذلك بفضل التهيئة المسبقة للحشوة وتضخيم الأفران .

كيف يفصل الفوسفور النقي ؟ من الواضح أنه لا بد أولا من تنقية الغاز من الغبار فى مرشحات كهربائية . ولتفادى تكاثف الفوسفور لند بعد اى تسخين المرشحات الكهربائية من الخارج بواسطة غاز الاحتراق combustion gas وهو عبارة عن ناتج احتراق أكسيد الكربون CO المتكون . يبرد الغاز المنقى حتى الدرجة ٦٠° م وذلك بتلامسه المباشر مع الماء . ويحفظ الفوسفور المكثف تحت الماء فى مجمعات مزودة بمصان مائية يجرى خلالها ماء ساخن باستمرار . هذه ويبلغ محصول الفوسفور حوالى ٩٢٪ . وأخيرا نذكر أن أكسيد الكربون CO المركز ليس وقودا جيدا فحسب ، وإنما يعتبر مادة أولية كيميائية ثمينة . ويستخدم فوسفور الحديد فى الميتالورجيا (علم الفلزات metallurgy) . كما يحضر من الخبث الاسمنت ومواد أخرى .



شكل ٢٦ : الفرن الكهربائي لاغتزال الفوسفور

والفرن جهاز يعمل باستمرار وتصل اليه الحشوة على دفعات وخلال فترات زمنية معينة ، كما يسكب منه الخبث وفوسفور الحديد دوريا . أما الغاز ، فيصرف باستمرار (شكل ٢٦) ، وهو يحوى حوالى ٢٥٪ فوسفور ويتألف الباقى من أكسيد الكربون CO وشوائب أهمها رباعى فلوريد السليكون . ويحمل الغاز معه كثيرا من الغبار وتبلغ درجة حرارته لدى خروجه من الفرن حوالى ٤٠٠° م .

ان تهيئة المادة الأولية والوقود فى هذه الحالة مماثلة لما هى عليه فى العمليات اللامتجانسة الأخرى وهى تتلخص فى تفتيتها وسحقها الى قطع



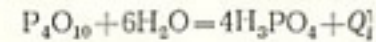
تتكون من جراء ارتفاع درجة الحرارة أثناء حرق الفوسفور جزيئات ديمرية من أكسيد الفوسفور خماسي التكافؤ:



ومن المحتمل هنا أن تتكون أكاسيد الفوسفور الدنيا التي تعطى بتفاعلها مع الماء كلا من حمض الأورتوفوسفوروز وتحت الفوسفوروز . وفي حال وجود فائض من الهواء ، يجرى التفاعل كلياً حيث يتكون عندئذ الأكسيد  $P_4O_{10}$  فقط .

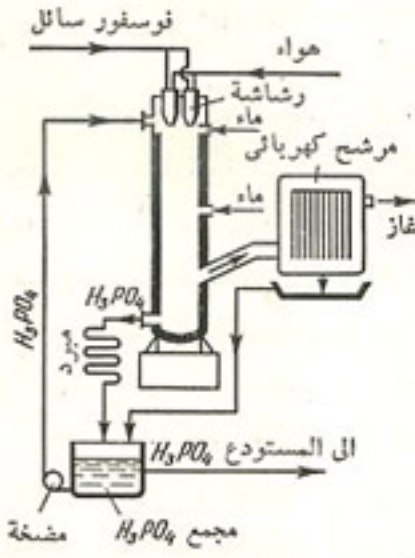
إن احتراق الفوسفور تفاعل لعاكوس ، ناشر للحرارة ( ذو أثر حراري كبير ) ومتجانس لأن أبخرة الفوسفور والأكسجين تكون أبخرة من أكسيد الفوسفور خماسي التكافؤ ، الذي تبلغ درجة تصعده  $359^\circ C$  . وتكون سرعة هذا التفاعل كبيرة عند درجة حرارة عالية ترتفع بسبب انطلاق كمية كبيرة من الحرارة .

وكما يظهر من الخواص الكيميائية - الفيزيائية ، فإن اختيار الشروط المثلى لسير هذا التفاعل ليس أمراً سهلاً . إذ ينبغي تأمين سطح تلامس كبير بين الفوسفور السائل والهواء ، كأن تستخدم لهذا الغرض ، مثلاً ، رشاشات تشبه الرشاشات المستعملة في حرق المازوت ، حيث يرش بها الهواء المضغوط على الفوسفور السائل ، فيتفاعل أكسيد الفوسفور المتكون عندئذ مع الماء :



يسر هذا التفاعل بمرحلة تشكل حمض الميتافوسفوريك وأحماض أخرى . وهو ناشر جداً للحرارة ولا عكوس عملياً عند درجات حرارة غير مرتفعة . وهو لا متجانس أيضاً نظراً لأن أبخرة  $P_4O_{10}$  تكون مع الماء السائل محلولاً مائياً من حمض الفوسفوريك . هذا ومن الممكن ، تبعاً لدرجة الحرارة والنسبة بين كميات المواد المتفاعلة ، الحصول على محاليل مختلفة التركيز من حمض الفوسفوريك والحصول على حمض السوبرفوسفوريك أيضاً .

إن المهمتين الرئيسيتين في هذه الحالة هما تأمين سطح تلامس كبير بين المواد المتفاعلة وتصريف حرارة التفاعل . وتحل هاتان المهمتان معاً حيث يجرى التفاعل في وسط من حمض الفوسفوريك المبرد والدوار . ويستحسن جمع الأجهزة اللازمة لعملية حرق الفوسفور وامتصاص أكسيد الفوسفور خماسي التكافؤ . وهكذا تجرى العملية مثلاً في جوف البرج . ويرش الفوسفور بالهواء الذي يصل القسم الأعظم



شكل ٢٧: مخطط انتاج حمض الفوسفوريك بالطريقة الحرارية

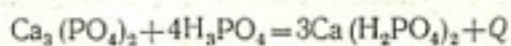
منه عن طريق المواسير الموجودة في منتصف غطاء البرج . ويدخل الماء الى البرج من أماكن مختلفة بينما يصل اليه حمض الفوسفوريك المبرد من الأعلى . ويرد الغاز الذي تبلغ درجة حرارته حوالي  $100^\circ C$  الى المرشح الكهربائي حيث يلتقطه حمض الفوسفوريك الموجود هناك على شكل ضباب كثيف ( شكل ٢٧ ) .

إن اختيار مواد البناء التي تتحمل ظروف العمل في البرج والمضخات والأنايبب والأجهزة الأخرى أمر غير سهل . إذ يطلى هيكل البرج الفولاذي من الداخل بالمطاط (rubberize) ثم يالصق على طبقة المطاط هذه بلاط مقاوم للأحماض . وبالرغم من ذلك ، يجب ألا تزيد درجة حرارة حمض الفوسفوريك لدى خروجه من البرج عن  $85^\circ C$  وذلك لتفادي حدوث صدأ هناك . يساوي محصول حمض الفوسفوريك من الفوسفور حوالي ٩٨ ٪ . وتعتبر تكلفته أساساً بسعر الفوسفور الذي يستهلك ٩٢ ٪ من مجموع المصاريف بينما يذهب ٨ ٪ منها فقط على معالجته .

ان تسمية السوبرفوسفات الثنائية ليست دقيقة : فهي لا تحتوي على ضعف المادة المغذية الموجودة في السوبرفوسفات البسيطة ، بل تتراوح نسبة هذه المادة فيها من ٤٥ الى ٥٦ %  $P_2O_5$  في حين تتراوح هذه النسبة في السوبرفوسفات البسيطة من ١٤ الى ١٩,٥ % . ولهذا تسمى أحيانا بالسوبرفوسفات الثلاثية . والسوبرفوسفات البسيطة هي مخلوط من فوسفات الكالسيوم أحادية الاستبدال وكبريتات الكالسيوم . أما السوبرفوسفات الثنائية ، فتتألف فقط من فوسفات الكالسيوم أحادية الاستبدال (فوسفات الكالسيوم الأحادية وفوسفات الكالسيوم ثنائية الهيدروجين) . ويعزى هذا التباين في التركيب الى أن كبريتات الكالسيوم تفصل أثناء صناعة السوبرفوسفات الثنائية عن حمض الفوسفوريك ومن ثم يعالج الأباتيت بها .

هل تعتبر التجزئة المذكورة للعملية الى عمليتين معقولة من الناحية الاقتصادية علما بأنها تتضمن مرحلة فصل معقدة لحمض الفوسفوريك ؟ قارن بين المؤشرات الاقتصادية - التكنيكية لهاتين العمليتين (بالنسبة لكل طن مستهلك من  $P_2O_5$ ) . يبلغ استهلاك كل من المادة المركزة الأباتيية وحمض الكبريتيك في صناعة السوبرفوسفات الثنائية ١٠٥ % بالنسبة الى صناعة السوبرفوسفات البسيطة . وتبلغ تكلفة السوبرفوسفات الثنائية بالمقارنة مع تكلفة السوبرفوسفات البسيطة ١١٣ % . فهل يعنى ذلك أن تطوير صناعة السوبرفوسفات الثنائية قضية لا فائدة منها ؟ كلا ، فهذه المادة يجب تعبئتها ونقلها الى مكان الاستهلاك حيث تخزن وأخيرا تضاف الى التربة . فاذا أخذنا بعين الاعتبار التكاليف المترتبة على هذه الأعمال رأينا أن تكلفة السوبرفوسفات الثنائية لا تعادل عندئذ سوى ٨٠ % من تكلفة السوبرفوسفات البسيطة . وهذا يعنى ، كما هو وارد في خطط تنمية الاقتصاد الوطنى فى الاتحاد السوفييتى ، أنه يجب تطوير انتاج السوبرفوسفات الثنائية ، لاسيما وأن الحاجة تدعو لنقل هذا السماد الى مسافات كبيرة .

لندرس تفاعل فوسفات الكالسيوم مع حمض الفوسفوريك دون التعرض للعمليات الثانوية الناجمة عن وجود الفلور والشوائب فى فلور الأباتيت وكذلك احتمال تشكل فوسفات الكالسيوم الثنائية (dicalcium phosphate) .



ان هذا التفاعل ناشر للحرارة ، لا عكوس ولا متجانس . وخلافا لتفاعل فوسفات الكالسيوم مع حمض الكبريتيك ، يتكون فى هذه الحالة ناتج جيد الذوبان .

وبناء على القوانين العامة ، تزداد سرعة التفاعل بارتفاع كل من تركيز حمض الفوسفوريك ودرجة الحرارة وسطح التلامس بين الطورين الصلب والسائل وشدة الخلط . وهى تتعلق ببنية المادة الأولية أيضا . فالفوسفوريتات تتفاعل بسرعة مع حمض الفوسفوريك بينما يتفاعل معه ببطء الأباتيت المستخرج من جبال خيبين السوفييتية . كما تتوقف سرعة التفاعل على ما اذا كانت فوسفات الكالسيوم الأحادية ستبقى فى المحلول حتى «الذوبان» الكامل لفوسفات الكالسيوم الثلاثية أم أنها ستترسب أثناء العملية وما هى الخواص الفيزيائية للراسب عندئذ .

ويمكن ، بأخذ فائض كبير من حمض الفوسفوريك ، تحويل فوسفات الكالسيوم كليا الى فوسفات الكالسيوم الأحادية دون اجراء عملية تبلور للناتج . وفى هذه الشروط يجرى التفاعل بسرعة : اذ نرى مثلا أن مسحوق الفوسفوريت يتحول خلال نصف ساعة الى ملح أحادى الاستبدال عند الدرجة ٦٠° م وفى حمض الفوسفوريك ذى التركيز ٤٠ % . وعندما تتكون البلورات أثناء سير التفاعل ، فانها تحيط سطح الفوسفات ، التى لم تتفاعل بغلاف يمنع نفوذ ايونات الهيدروجين الى سطح الفوسفات . ويتباطئ التفاعل كلما ازداد هذا الغلاف سماكة وتراصا .

وفى المصانع تتم العملية بطريقتين : فاما أن تجرى عملية تبلور لفوسفات الكالسيوم الاحادية أثناء سير التفاعل أو لا تجرى هذه العملية .

ففى الطريقة الثانية يجب ( أثناء معالجة مركز الأباتيت وحمض الفوسفوريك الحرارى الحاوى تقريبا على ٥٥ %  $P_2O_5$  أن تبقى النسبة بين كتلتى الطورين السائل والصلب حوالى ٨ : ١ وعند الدرجة ٩٠° م ينتهى التفاعل خلال ساعة ونصف . وبعدها تكثف الكتلة الناتجة وتفصل فوسفات الكالسيوم الأحادية بالترشيح ثم تحول الى مسحوق . أما حمض الفوسفوريك ، فيعاد من جديد الى المفاعل .

#### أسئلة وواجبات

- ١- عبر بيانيا عن دورة الفوسفور فى الانتاج الزراعى المتكاثف .
- ٢- قارن علاقة تركيب كل من السائل والبخار بدرجة حرارة حمض الكبريتيك وحمض النيتريك وحمض الفوسفوريك . ما هى النتائج العملية التى تستخلصها من هذه المقارنة ؟
- ٣- لماذا يراعى صناعة حمض الفوسفوريك بالطريقة الاستخلاصية استهلاك أقل كمية ممكنة من الماء اللازم لغسل بلورات كبريتات الكالسيوم ؟
- ٤- ما هى خصائص اختيار الشروط المثلى لاجراء التفاعلات اللامتجانسة من النوع  $L+S=L+S$  فى الصناعة ؟
- ٥- ما هى القوانين العامة المتبعة لدى تعيين الشروط المثلى لعملية اختزال الفوسفور ؟ ما الذى يحدد درجة الحرارة ؟ كيف يتحقق خفض استهلاك الطاقة الكهربائية ؟

٦- لماذا ينسب الفرن الكهربائى المخصص لتصعيد الفوسفور الى الأجهزة التى تعمل باستمرار علما بأن شحن الحشوة وكذلك فصل فوسفور الحديد والخبث يتم دوريا ؟

٧- قارن بين المؤشرات الاقتصادية - التكنيكية لانتاج حمض الفوسفوريك بالطريقتين الاستخلاصية والحرارية الكهربائية وذلك حسب الخطة التالية :

- أ- مخططات العمليات التكنولوجية (متضمنة انتاج حمض الكبريتيك)
- ب- أنواع المادة الأولية . ما هى الطريقة التى تتطلب توفر شروط أقسا فى

المادة الأولية . ألا تؤثر تكاليف نقل المادة الأولية لمسافات بعيدة على اختيار طريقة الانتاج ؟

ج- استهلاك الطاقة ووسائل خفضه .

د- نوعية المنتجات .

هـ- المنتجات الثانوية وامكانيات الاستفادة منها .

قد تتوصلون الى نتيجة مفادها أنه من الأفضل استخدام الطريقتين الآتيتى الذكر . فاختيار احدى الطريقتين يتوقف على نوعية المادة الأولية المستخدمة فى المصنع وتوفر الطاقة الكهربائية وتكلفتها ، كما يتوقف على المواصفات التى يشترط المستهلك توفرها فى نوعية حمض الفوسفوريك . هذا ويجرى تطوير الطريقتين علما بأن الوزن النوعى للطريقة الحرارية يزداد باستمرار .

٨- لقد تعرفتم على صناعة كل من نترات الأمونيوم وفوسفات الكالسيوم أحادية الاستبدال وحمض الفوسفوريك بالطريقة الاستخلاصية مع الحصول فى آن واحد على ملح هو كبريتات الكالسيوم . قارن بين الخواص الكيميائية - الفيزيائية لهذه الصناعات والشروط المثلى لتطبيقها فى المصانع .

#### الباب السادس . أملاح البوتاسيوم

##### ١- دور البوتاسيوم فى حياة النباتات

يدخل البوتاسيوم ، الى جانب النتروجين والفوسفور ، فى عداد العناصر المغذية الأساسية . فمن المعلوم أن نمو النباتات يتأخر وتندنى نوعية ثمارها ، كما يصعب عليها تحمل الجفاف والبرودة عندما تكون تغذيتها بالبوتاسيوم غير كافية .

كيف تعلق تأثير البوتاسيوم على النشاط الحيوى للنباتات ؟

لا يدخل البوتاسيوم فى تركيب البروتينات والأحماض النووية والأنزيمات وغيرها من المركبات العضوية المعقدة ولكنه يوجد غالبا فى العصارة الخلوية

للنباتات على شكل ايونات  $K^+$  . وتنظم ايونات البوتاسيوم أهم العمليات الكيميائية - الحيوية . فهي ، مثلا ، تساعد على التخليق الضوئي حيث تقوى تسرب الكربوهيدرات من الأوراق ، الأمر الذي يؤثر مباشرة على زيادة كمية النشا والسكر في الثمار والخضار . وتؤثر ايونات البوتاسيوم على التبادل التروجيني في النباتات حيث تساعد على هضم التروجين بشكل أفضل . وهي تنشط تخليق العديد من الأنزيمات والفيتامينات . وأخيرا تحتفظ المادة الفروانية في الخلايا النباتية بالماء على نحو أفضل وذلك عندما تكون التغذية بالبوتاسيوم كافية .

تميل بعض النباتات الى البوتاسيوم . ونذكر منها على سبيل المثال البطاطس ودوار الشمس والشوندر والبرسيم والكتان والتبغ . ففي رماد حبة البطاطس يوجد حتى ٧٤ %  $K_2O$  (لقد اتفق شرطيا على التعبير عن كمية البوتاسيوم بالنسب المئوية «للمادة المغذية» وهي اكسيد البوتاسيوم) . ولكن الحبوب بحاجة ماسة الى الكثير من البوتاسيوم أيضا . فمثلا عندما يبلغ محصول القمح الخريفي ٢٥ كنتالا (كنتال واحد يساوي مئة كيلوجرم) من الهكتار تخسر التربة ١٠ كجم من البوتاسيوم تذهب مع الحبوب وحوالي ٥٨ كجم (محسوبة بالنسبة الى  $K_2O$ ) تذهب مع القش . وخلافا للتروجين والفوسفور ، يوجد البوتاسيوم غالبا في أعضاء الاستنبات (vegetative) ، ولهذا يعود قسم كبير منه الى التربة مع الزبل .

ما هي مصادر البوتاسيوم ، وكيف تؤمن تغذية النباتات به ؟

يتسمى البوتاسيوم الى أكثر العناصر انتشارا على الأرض حيث تبلغ نسبته في القشرة الأرضية ٢,١٤ % . وهو يدخل غالبا في تركيب الألومنيوم سليكات : كالفلسبار (felspar) والميكا (mica) والتيفيليت وغيرها من المعادن وذلك بأشكال يصعب على النباتات استيعابها . فالنباتات لا تستطيع استيعاب سوى ايونات البوتاسيوم ، التي تستخلصها انتقائيا من محاليل التربة . وتوجد في هذه المحاليل كمية من البوتاسيوم أقل بكثير من الكمية التي تحتاجها النباتات . ويكون القسم الأكبر من ايونات البوتاسيوم ممترا

لسطح الغروانيات في التربة . وهي تنتقل الى محاليل لدى تبادلها مع كاتيونات الأخرى ، وتعتبر عندئذ المصدر الرئيسي لتغذية النباتات . ويزداد نشاط ايونات البوتاسيوم في التربة من جراء العمليات الكيميائية - الفيزيائية التي يتحول فيها البوتاسيوم المتعذر على النباتات الى ايونات البوتاسيوم . شترك في هذه العمليات منتجات النشاط الحيوي للنباتات أيضا . اذن ، لنباتات تهيبء بنفسها الظروف الملائمة لحياة الأجيال القادمة .

تمتص المحاصيل الزراعية من التربة كميات ضخمة من البوتاسيوم ما يجعل الحاجة ماسة الى اضافة الأسمدة البوتاسيومية الى التربة ولقد لوحظ في القديم أن رماد النباتات يساعد على زيادة المحصول . ففيه الكثير من بوتاسيوم على شكل البوتاس أي كربونات البوتاسيوم كما توجد فيه كمية بأس بها من الفوسفات والسماذ الميكروئي .

يعتبر رماد جذوع (عيدان) دوار الشمس سمادا جيدا بنوع خاص . هو يرفع محصول حبات البطاطس عند اضافته الى تربة معشبة ومرمدة حتى كجم لكل كجم واحد من الرماد . ولكن لا يجوز في الوقت الحاضر لاقتصار على الأسمدة المحلية كالزبل والرماد . وتعوض الأسمدة البوتاسيومية يبدأ الجهد المبذول على صنعها . إذ أن اضافة ١ كجم من  $K_2O$  الى التربة يدي الى الحصول على كمية اضافية (على سبيل المثال) قدرها ٨ كجم من الحبوب أو ٣٥ كجم من البطاطس أو ٤٠ كجم من الشوندر السكري . لذا وتعتبر صناعة الأسمدة البوتاسيومية ، كصناعة الأسمدة التروجينية فوسفورية ، فرعا هاما من فروع الصناعة الكيميائية .

ما هي أكثر الأسمدة البوتاسيومية فعالية ؟

انطلاقا من الشروط والمواصفات العامة التي تفرض الزراعة الحديثة وفرها في الأسمدة ، ستقترحون ، على ما يبدو ، صناعة أسمدة بوتاسيومية مركزة وأسمدة معقدة تحوى عنصر البوتاسيوم الى جانب العناصر الأخرى . الأسمدة ، يجب أن تتمتع بخواص فيزيائية جيدة ، إذ يجب ألا تتكتل أثناء تخزينها وأن تنفثت جيدا . وهناك شرط آخر يتعلق بالأسمدة البوتاسيومية

بدأ التنقيب عن أملاح البوتاسيوم في الستينات من القرن الماضي بعد أن ثبتت فعالية الأسمدة البوتاسيومية . ولقد اكتشفت رواسب أملاح لبوتاسيوم لأول مرة في مدينة ستراسبورج وذلك عند حفر الممرات في المناجم الملحية . ومنذ ذلك الحين وحتى الحرب العالمية الأولى كانت ألمانيا البلد لمصدر الوحيد للأملاح البوتاسيوم .

وفي روسيا اكتشف في عام ١٩٠٧ وجود البوتاسيوم في الملح الصخري المستخرج من مكن سوليكامسك . ولقد كان اكتشاف مكن للأملاح البوتاسيوم في منطقة سوليكامسك على الشاطئ الأيسر لنهر كاما في الخامس من أكتوبر عام ١٩٢٥ حدثا بالغ الأهمية ، حيث وجدت على عمق يتراوح بين ١٠٠ و ٣٠٠ متر طبقة من أملاح البوتاسيوم يبلغ سمكها ١٢٥ مترا وتحتوي على السلفينيت الذي تصل نسبة كلوريد البوتاسيوم فيه إلى ٣٩,٦ ٪ ، أن الطبقة المذكورة تحتوي على مليارات الأطنان من الأملاح . وعلى أثر ذلك أنشأ هناك منجم للأملاح البوتاسيوم وبدأ في عام ١٩٣٤ إنتاج الأسمدة في مصنع سوليكامسك . وفي الخمسينات اكتشف مكن للسلفينيت في جمهورية بلوروسيا السوفيتية حيث تبلغ نسبة كلوريد البوتاسيوم في طبقاته الصالحة للتصنيع حوالي ٤٠ ٪ ، ويمون هذا المكن منذ منتصف الستينات مصانع إنتاج الأسمدة البوتاسيومية في مدينة سوليجورسك . وفي نهاية الستينات بدأ إنتاج المصانع التي تعتمد على المكامن المكتشفة بالقرب من جبال الكربات .

يحتل الاتحاد السوفيتي في الوقت الراهن المكان الأول في العالم من حيث احتياطي أملاح البوتاسيوم وحجم إنتاج الأسمدة البوتاسيومية . وستبنى في السنوات القادمة مصانع جديدة لإنتاج الأسمدة البوتاسيومية تعتمد سواء على المكامن القديمة أو المكامن المكتشفة في آسيا الوسطى . هذا وتنتج الأسمدة البوتاسيومية في كندا والولايات المتحدة الأمريكية وجمهورية ألمانيا الديمقراطية وجمهورية ألمانيا الاتحادية وفرنسا وفي بلدان أخرى .

فقط . وهو أن استخدام كلوريد البوتاسيوم أو مخاليط منه يستدعى في آن واحد إضافة كمية كبيرة من الكلور إلى التربة بيد أن بعض المزرعات تتأثر بالكلور . وهكذا نرى أن وجود كلوريد البوتاسيوم تحت نبات البطاطس يخفض نسبة النشا في حياته ويسبب إلى طعمها . كما تتدنى نوعية التبغ من جراء تراكم الكلور في أوراقه . ومن ناحية أخرى ، فإن الحبوب لا تتأثر بالكلور الموجود في الأسمدة البوتاسيومية . إذن ، يتطلب الأمر صناعة أسمدة بوتاسيومية خالية من الكلور مثل كبريت البوتاسيوم ونترات البوتاسيوم وفوسفات البوتاسيوم .

احسب عدد الكيلوجرامات من الكلور التي يجب أن تضاف إلى التربة على شكل كلوريد البوتاسيوم مع ١ كجم من  $K_2O$  .

#### ٢- المادة الأولية اللازمة لصناعة الأسمدة البوتاسيومية

تطرقنا في الباب السابق إلى صناعة أملاح البوتاسيوم أثناء المعالجة المجمعة لخامات جبال خيبين . وطبعي أن تحظى المعادن الحاوية على أيونات البوتاسيوم ، أي أملاح البوتاسيوم ، على اهتمام كبير . وكما هو معروف ، فإن ماء البحر يحوى كمية كبيرة من البوتاسيوم . وترسب أثناء التبخير الشديد لهذا الماء بتتابع معين كلما ازداد تركيز الماء والأملاح الموجودة في المحلول مثل كربونات الكالسيوم وكربونات المغنسيوم وكبريتات الكالسيوم وكلوريد الصوديوم وأملاح البوتاسيوم . ولقد نشأت في بعض العصور الجيولوجية ظروف ملائمة لتشكيل المكامن الملحية . وهكذا تشكلت الصخور البوتاسيومية كالسلفينيت (sylvinit) والكرناليت (carnallite) والكابنيت (kainite) التي تعتبر أهم الصخور البوتاسيومية وأكثرها انتشارا . ويتألف السلفينيت أساسا من بلورات السلفين (sylvine)  $KCl$  والهاليت (halite)  $NaCl$  الملتحمة مع بعضها البعض . وتتكون صخور الكرناليت غالبا من معدني الهاليت والكرناليت  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  بينما تشكل صخور الكابنيت من الكابنيت  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$  والهاليت .

ستاتية الكهربية (electrostatic) أيضا ، وفي تقوم على فصل الجسيمات  
ثانية في المجال الكهربائي والتي يكون سطحها مشحونا بشحنات مختلفة .  
تم تطوير الطريقتين الأولى والثانية . وسندرسهما مفصلا .

تعملون أن سرعة العمليات اللامتجانسة تزداد بازدياد سطح التلامس  
المواد الموجودة في حالات تجمعية مختلفة . وهذا يعني أنه يجب سحق  
الخام قبل استخدامه في أية طريقة من طرائق المعالجة .

٤- الطريقة الملحية لصناعة كلوريد البوتاسيوم من السلفينيت

الخواص الكيميائية - الفيزيائية للعملية .

ستعرفون على عملية تنتمي الى فرع واسع من فروع التكنولوجيا  
يسمى بالهالوجينية ( هذه التسمية مشتقة من كلمتين يونانيتين :  
halos ) وتعنى الملح ، والثانية ( ergon ) وتعنى عمل أو شغل )  
هذا الفرع بدراسة طرائق الحصول على الأملاح المختلفة عن طريق  
التبلور أثناء التسخين والتبريد وكذلك تبخير المذيب وغيرها من العمليات  
الأخرى . وبالرغم من أن هذه العمليات تختلف اختلافا ملموسا عن  
العمليات الكيميائية ، الا أنه تستحسن دراستها حسب المخطط المتبع آنفا .  
وتعتبر الخواص الكيميائية - الفيزيائية للعملية المستند الأول لاختيار  
روط المثلى هنا أيضا .

تعملون أن عمليات الذوبان عكوسة . وبالتالي يجب أن تتوفر لدينا  
معطيات حول التوازن بين الطور الصلب والمحلول . ونورد أدناه معطيات  
الذوبانية المشتركة لكلوريد البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم في الماء  
تبعاً لدرجة الحرارة :

وتشير هذه المعطيات الى أنه يمكن فصل الأملاح باذابة السلفينيت .  
بماذا تتعلق سرعة ذوبان السلفينيت في الماء ؟ تتسرع عملية الذوبان

تحضر الأسمدة البوتاسيوية غالبا من السلفينيت . وتستخرج خامات  
البوتاسيوم من تحت الأرض باستثناء حالات نادرة تكون المناجم فيها مكشوفة  
وتصل الخامات الى سطح الأرض عادة على شكل قطع كبيرة يزيد قطرها  
عن ٢٠٠ - ٥٠٠ ملم وهي تحتوى على كمية كبيرة من التراب والغضار  
وهناك اتجاه في السنوات الأخيرة يستحق الاهتمام ، ويقضى بالاستعاضة  
عن الأعمال المنجمية تحت الأرض برفع المحاليل الملحية الى سطح الأرض  
عن طريق ضخ أملاح البوتاسيوم بالماء الساخن .

هل يمكن استخدام خامات البوتاسيوم كسماد بعد سحقها مباشرة  
يفضل أن يكون كلوريد البوتاسيوم المستخلص من الملح الخام على أكبر  
درجة ممكنة من النقاوة وحاويا على كمية قليلة من الشوائب وهذا يعنى الحصول  
على سماد بوتاسيومي مركز يستخدم اما مباشرة أو في انتاج الأسمدة المعقدة  
وهنا يجب أن تكون نسبة استخلاص كلوريد البوتاسيوم عالية .

ما هي العمليات التي يمكن بموجبها فصل الملحين التاليين كلوريد  
البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم ؟ تعلمون من مقرر الكيمياء أن ذوبانية كل  
من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم متساوية تقريبا عند درجة حرارة  
الغرفة . ولكن عندما ترتفع درجة الحرارة تزداد ذوبانية ملح الطعام ،  
حين تزداد كثيرا ذوبانية كلوريد البوتاسيوم . وهذا التباين في الذوبانية يستغل  
في الطريقة الكيميائية أو الملحية الواسعة الانتشار والمستخدمه في انتاج كلوريد  
البوتاسيوم .

لقد صادفتم في هذا الكتاب أكثر من مرة عملية أخرى لفصل  
المعادن هي طريقة التعويم (flotation) . وتقوم هذه الطريقة على التباين  
في قدرة البلورات على التبلل (المبتلية wettability) والتي تشهد باستخدام  
بعض الكواشف . ولقد تبين أنه يمكن استخدام هذه الطريقة بنجاح في فصل  
كلوريد البوتاسيوم والصوديوم . ومنذ وقت قريب دخلت هذه الطريقة حيز  
التنفيذ في صناعة الأسمدة البوتاسيوية . ولقد جربت في هذا المجال الطريقتين

كيف يمكن الحصول على بلورات كبيرة من كلوريد البوتاسيوم ؟

من الواضح أنه ينبغي المحافظة على شروط تكون عندها سرعة نمو البلورات أكبر بكثير من سرعة تشكل بلورات جديدة . وتجرى عملية التبلور المستمرة للحصول على بلورات كبيرة في جهاز تبلور مفرغ (vacuum-cry-stallizer) يدور فيه المحلول المفرط الاشباع بكلوريد البوتاسيوم . وعندها تترسب البلورات الكبيرة تحت تأثير ثقلها في أسفل الجهاز بينما تستمر البلورات الدقيقة بالدوران وهي في حالة معلقة الى أن تحصل على الحجم المطلوبة . كما أن اختيار السرعة المناسبة للدوران يلعب دور المنظم لنمو البلورات حيث يمكن الحصول على بلورات يتراوح قطرها بين ٢ و ٤ ملم . ومن الممكن الحصول بالكبس (pressing) والقولبة (briquetting) على جسيمات كبيرة من جسيمات دقيقة أيضا . وتسحق القوالب (briquettes) تغربل حيث تنتقى منها الجسيمات ذات الحجم المطلوبة . هذا ويحتوي كلوريد البوتاسيوم الناتج على نسبة كبيرة من الرطوبة لذا يجب تجفيفه جيدا . في أية أجهزة تكون عملية التجفيف أسرع منها في الاجهزة الأخرى عند تطبيق نظام حرارى مثالى ؟ للإجابة على هذا السؤال ، ستفترضون ، اعتمادا على المعطيات الخاصة بمزايا الطبقة الغالية ، استخدام الأجهزة التي تعمل باستمرار ، والتي تحافظ فيها غازات الاحتراق الساخنة على المنتج المراد تجفيفه في حالة غليان .

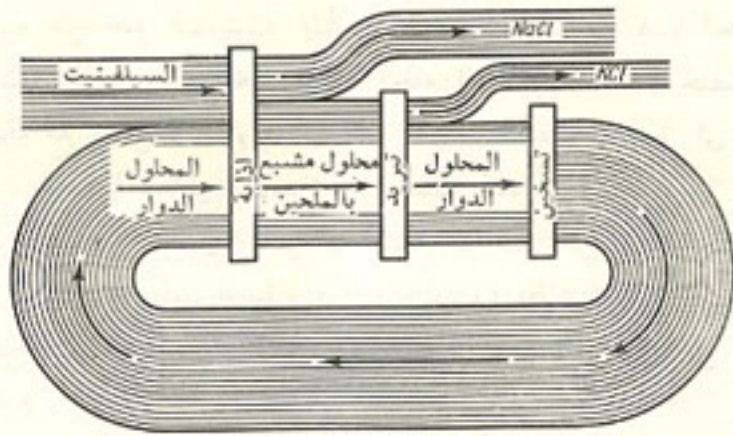
ما هي مخلفات هذه الصناعة ؟ انها الجاليت الملوث بشوائب أهمها كلوريد البوتاسيوم . فلخفض الكمية الضائعة من كلوريد البوتاسيوم يجب غسل الجاليت بالماء الساخن ثم اضافة المحلول الناتج الى المحلول الوارد الى عملية التبلور .

يستخدم الجاليت كمادة أولية في صناعة الصودا . واذا لم تتوفر امكانية تحقيق ذلك ظهرت أمام الصناعة مشكلة معقدة وهي كيفية التصرف بكميات هذه المادة الضخمة دون الحاق ضرر بالوسط المحيط . فلقاء هذه المادة في الأنهار والبحيرات وغيرها من الأحواض المائية لا يسمح به الا بكميات

التركيز التوازني للمحاليل مقدرا بالجرام/١٠٠٠ جرام		درجة الحرارة المتوبة
KCl	NaCl	
١٤٧	٢٩٢	٢٠
١٩٥	٢٨٢	٤٠
٢٤٦	٢٧٢	٦٠
٣٠٠	٢٦٤	٨٠
٣٥٩	٢٥٩	١٠٠

أثناء التسخين . والمهم في حالتنا هذه ليس فقط ازدياد سطح التلامس بين الطورين الصلب والسائل ، وانما يجب أن يحيط المذيب بسطح كلوريد البوتاسيوم الذى تشكل بلوراته تكتلات مع بلورات كلوريد الصوديوم ، ولتحقيق ذلك يجب سحق المادة الخام كى تنفتت هذه التكتلات بحيث لا يزيد قطرها على ٥ ملم .

ما هي الأهداف المطروحة أمام انتاج كلوريد البوتاسيوم كسماد معدنى ؟ يفضل الحصول على سماد أكثر تركيزا . وحسب المواصفات الحكومية السوفيتية يجب ألا يحتوى الناتج من النوع الأول ذو الماركة «K» والمحضّر بالتبلور بالطريقة الملحية على أقل من ٩٨% KCl (تقدر النسبة على أساس المادة الجافة) . وكلوريد البوتاسيوم مادة استرطابية الى حد كاف ويميل الى التكتل . ولقد تعرفتم سابقا على احدى طرائق الوقاية من هذه الظاهرة السيئة : اذ تحضر المادة الصلبة على شكل بلورات كبيرة أو حبيبات هي أقل تكتلا من المساحيق . ويمكن أن تعالج جسيمات الناتج الصلب بمواد تحول دون امتصاص الرطوبة من الهواء . ومن الضرورى أن يستخلص كلوريد البوتاسيوم من المادة الأولية على أكمل وجه ممكن وألا تضيع منه مع كلوريد الصوديوم سوى كمية قليلة جدا . وهنا ينبغي حل قضية التصرف بكلوريد الصوديوم الملوث بكلوريد البوتاسيوم . وأخيرا يجب استهلاك أقل كمية ممكنة من الطاقة والماء أيضا .



شكل ٢٨ : الميزان المادى لىساعة كلوريد البوتاسيوم من السلفينيت بالطريقة المحلية دوران المحلول المشبع بالملحين وذلك عبر السلفينيت الوارد باستمرار الى الجهاز . والقوة المحركة هنا هى الفرق بين التركيزين التوازنيين لكلوريد البوتاسيوم عند درجتى حرارة مرتفعة ومنخفضة . هذا ويحوى المحلول الدوار حوالى ١٢٠ جم من كلوريد البوتاسيوم و ٢٤٠ جم من كلوريد الصوديوم فى اللتر ، بينما يحتوى المحلول المتكون بعد اذابة السلفينيت على ٢٦٥ جم من كلوريد البوتاسيوم و ٢٧٠ جم من كلوريد الصوديوم فى اللتر . وعند نض (leaching) السلفينيت يجرف المحلول معه جسيمات الغضار وبلورات كلوريد الصوديوم الصغيرة أيضا . ولهذا فان الحصول على ناتج نقى يستدعى ترك المحلول قبل عملية التبلور ليصفو فى المروق (clarifier) . ويفضل فصل كلوريد البوتاسيوم من المحلول فى أجهزة الطرد المركزى (centrifuges) حيث يبقى عالقا على جدرانها . هذا ويبين الشكل ٢٨ مثالا على الميزان المادى لهذه العملية .

٥ - طريقة التعويم فى معالجة السلفينيت

يمكنكم اعتمادا على المعلومات التى تم الحصول عليها آنفا حول طريقة التعويم ، وضع سلسلة من العميات التى يمكن بواسطتها فصل كلوريد

محدودة جدا . ولعل أفضل وسيلة للتخلص من هذه المادة هى القاؤها وطمرها فى الحفر الموجودة فى مناجم البوتاسيوم . هل يمكن فصل مكونات السلفينيت كليا والحصول على كلوريد بوتاسيوم نقى ؟ تبقى حتما كمية ما من كلوريد البوتاسيوم فى المادة الأصلية وذلك لأن القسم الموجود منه فى التكتلات لا يتعرض كله لتأثير المذيب . كما يتبلور قسم كلوريد الصوديوم مع كلوريد البوتاسيوم فى آن واحد . فلحصول على ناتج أكثر نقاوة يجب اللجوء الى العملية المعروفة فى العمل المخبرى وهى اعادة التبلور (recrystallization) .

#### أسئلة وواجبات

- ١- سحق السلفينيت
- ٢- اذابة العينة الأولى من السلفينيت فى الماء الغالى والحصول عندئذ على محلول مشبع بالملحين عند درجة حرارة عالية .
- ٣- فصل المتبقى الصلب من المحلول الساخن
- ٤- تبلور كلوريد البوتاسيوم أثناء تبريد المحلول .
- ٥- فصل بلورات كلوريد البوتاسيوم من المحلول المشبع بالملحين عند درجة حرارة منخفضة .
- ٦- تسخين هذا المحلول حتى الغليان .
- ٧- اذابة العينة الثانية من السلفينيت فيه .
- ٨- غسل المتبقى الصلب ، أى كلوريد الصوديوم ، الملوث أساسا بكلوريد البوتاسيوم .

هل تتطابق خطتك مع هذه الخطة ؟ قرر الخطة النهائية ثم اشرع باجراء التجربة .  
ضع مخططا لعملية الانتاج آخذا بعين الاعتبار أنها عملية يتم فيها



البوتاسيوم من خام السلفينيت وتتألف طريقة التعويم في هذه الحالة من العمليات التالية : ( ١ ) سحق المادة الخام البوتاسيومية . ( ٢ ) خلط المادة المسحوقة مع سائل لا تذوب فيه ( ٣ ) اضافة كاشف المجمع الى العجينة ( pulp ) المتكونة يستطيع الامتزاز على سطح كلوريد البوتاسيوم ويحمله من التبلل بالسائل السابق الذكر ثم اضافة كاشف آخر يساعد على تشكل الرغوة ( foam ) ( مكون الرغوة ( foaming agent ) وفعالات ثابتة من الهواء ، ( ٤ ) نفخ الهواء في العجينة ، ( ٥ ) فصل الناتج الرغوى الحاوى على كلوريد البوتاسيوم .

تجرف الجسيمات من على سطح العجينة بتريينات ( عنفات ) دوار وترسل لترح الماء منها ( dewatering ) . وتتكون تدريجيا في قعر المغلظ ( thickener ) طبقة متماسكة من راسب كلوريد البوتاسيوم تعلوها طبقة من السائل الصافى . وتتبع ذلك مرحلة فصل هاتين الطبقتين بالترشيح في أجهزة الطرد المركزي ثم تجفيف الراسب . وتنتشر في مصانع البوتاسيوم طريقة التجفيف في الطبقة الغالية حيث يكون كلوريد البوتاسيوم الرطب على تماس مباشر مع غازات الاحتراق . يحرق الغاز أو المازوت مع فائض كبير من الهواء كى تبلغ درجة الحرارة حوالى ٧٥٠ م . وتصل غازات الاحتراق الى المجفف وهي مضغوطة الى حد ما ، حيث تحافظ بذلك على بقاء المادة المراد تجفيفها في الطبقة الغالية .

تنخفض سرعة ذوبان كلوريد البوتاسيوم في مياه التربة عندما تغطى بلوراته بطبقة رقيقة من الكبريت المصهور . كما ترش جسيماته اضافة بمواد لا ينفذ منها الماء كالبازافين المخلوطة مع قطران الفحم الحجري . واذا أمعتم التفكير في مخطط عملية التعويم ، صادفتم بلا شك مشاكل على درجة مختلفة من التعقيد . واليكم بعضا منها :

ما هي الدرجة المثلى لسحق السلفينيت الخام ؟ ان الاجابة على هذا السؤال ليست سهلة ، ويعود ذلك الى أن استخلاص كلوريد البوتاسيوم على الوجه الأكمل يتطلب سحق السلفينيت الى درجة « تفتيح » عندها بلوراته . ولكى تتم عملية التعويم كاملا وبسرعة ينبغى سحق السلفينيت والحصول على

حبيبات منه يتراوح قطرها من ٠,٧٥ الى ١ ملم . بيد أن حجم جسيمات الناتج في هذه الحالة يتوقف هو الآخر على درجة سحق المادة الأصلية . فكيف يتم الحصول اذن على بلورات كبيرة في عملية فصل سريعة وكاملة ؟ بدأ الاهتمام في الفترة الأخيرة بتركز حول الحصول على سماد لا يتكتل ويتألف من حبيبات كبيرة . ولهذا فقد صممت الآن عملية تعويم حديثة تستطيع بنجاح معالجة حبيبات كبيرة من السلفينيت يصل قطرها الى ٣ ملم . وبجعل عملية التعويم أكثر فعالية يستعان بفكرة الطبقة الغالية الآتفة الذكر حيث يصل السلفينيت من الأعلى الى طبقة الرغوة الموجودة في حالة دوران دائم بفضل تيار من الهواء . هذا ويسمح تعويم السلفينيت المستخرج من مكامن كامسك في هذه الآلات بالحصول على حبيبات كبيرة من الناتج تبلغ فيه نسبة كلوريد البوتاسيوم ٩٣ - ٩٥ ٪ عندما تصل نسبة استخلاصه الى ٨٨ ٪ . كما تنخفض هنا في الوقت نفسه التكاليف المترتبة على عملية السحق والتي تلعب دورا كبيرا في تحديد سعر الناتج .

في أية سوائل لا يذوب السلفينيت وأيهما أفضل للاستعمال ؟ ان الاجابة على هذا السؤال ليست سهلة أيضا . فالملاحان يذوبان جيدا في الماء ، كما أن استعمال أى سائل آخر ، كالكيروسين مثلا ، يعقد العملية كثيرا . الا أنه وجد حل معقول لهذه المشكلة ألا وهو استخدام محلول مائى مشبع بالملحين . فهذا المحلول يخرج من آلة التعويم مع نفايات الجاليت ثم يعود بعد الترشيح الى حلقة الدوران .

ما هي الكواشف التي يمكن استخدامها كمجمعات ومكونات للرغوة ؟ يتبلل كل من السلفينيت والجاليت على حد سواء بالماء . وهذا يعنى أنه يلزم استعمال كاشف يمتز على سطح حبيبات أحد هذين المعدنين حيث يجعلها غير قادرة على التبلل بالماء . ويمكن أن تقوم بمثل هذا الدور ، مثلا ، كلوريدات الأمينات التي تشكل طبقة رقيقة على سطح بلورات كلوريد البوتاسيوم . وهنا تظهر ، مع ذلك ، مشكلة جديدة وهي أن جسيمات الغضار الموجودة في المادة الخام تمتز هذه المواد جيدا . ولهذا يستحسن اجراء التعويم فقط على المواد الخام التي تحوى قليلا من جسيمات الغضار او يفضل

فصل هذه الجسيمات مسبقا بواسطة مجمعات مناسبة . الا أن هذه المرحة ٦- ما هي نسبة كل عنصر في السلفينيت الحاوى على ٢٥٪ KCl  
تعد العملية وتجعل الناتج أغلى ثمنا . فهل يجوز اقتراح حل آخر لهلنى الكرناليت أيضا ؟  
المشكلة يأخذ بعين الاعتبار ما تتطلبه كل من الطريقة الملحية وطريقة التعويم ٧- هل تصح تسمية الطريقة الملحية لانتاج كلوريد البوتاسيوم من  
من شروط يجب أن تتوفر فى المادة الخام المراد معالجتها ؟ يمكن أنسلفينيت بالطريقة الكيميائية ؟  
يعالج السلفينيت الحاوى على نسبة كبيرة من جسيمات الغضار بالطريقة ٨- ما هي الغاية من سحق السلفينيت ؟ ما هو القانون الجديد الذى  
الملحية بينما تستخدم طريقة التعويم لمعالجة السلفينيت الحاوى على نسرفت عليه أثناء دراسة هذه المسألة ؟  
قليلة من هذه الجسيمات . ٩- كيف تسرع عملية تغليظ (thickening) العجينة الحاوية على  
ما هي الحسنات التى تمتاز بها طريقة التعويم على الطريقة الملحية والتلوريد البوتاسيوم فى المغلطات ؟ ( يستعان للاجابة على هذا السؤال بطريقة  
تجعلها أكثر انتشارا من الطريقة الأخيرة ؟ اذا قارنتم مخططى هاتين الطرقتينى الماء فى محطات تنقية المياه )

## الباب السابع . الاسمدة المعقدة

١- ما هي الاسمدة المعقدة

لا تحتوى الاسمدة المعقدة على عنصر مغذ واحد فقط ، وانما تحتوى  
وعزى ذلك الى أن سطح الناتج يمتز أثناء التعويم موادا هيدروفوبيا (hydrophobic) . ولكن نسبة استخلاص كلوريد البوتاسيوم وتركيزه فى عنصرين أو أكثر : كالنتروجين والفسفور ، النتروجين والبوتاسيوم ،  
سفرور والبوتاسيوم ، النتروجين والفسفور والبوتاسيوم . كما تدخل فى  
الناتج أقل فى طريقة التعويم منها فى الطريقة الملحية .  
كيب بعض الاسمدة المعقدة عناصر ميكروية أيضا .

ان مزايا الاسمدة المعقدة جلية تماما . فالنباتات تحتاج فى حالات  
يرة الى عدد من المواد المغذية فى آن واحد . وليس من المستحسن رش

اسئلة وواجبات

- ١- عمم المعطيات الخاصة بتغذية النباتات بالنتروجين والفسفور سماء على حده ، ذلك أن المواد المغذية يجب أن تتوزع توزعا متساويا  
والبوتاسيوم . فى أية أشكال من النبات تستخلص هذه المواد من التربة ؟ و التربة . والاسمدة المعقدة الحبيبية أكثر فعالية من غيرها ، فهى تشكل  
هو دورها فى النشاط الحيوى للنباتات ؟  
كتر لتموين النباتات بالمواد المغذية الضرورية . وبفضل ذلك تقل الكمية  
بائعة من السماد ويرتفع المحصول وينخفض الجهد المبذول بالمقارنة مع  
سمدة البسيطة (المقارنة على أساس المواد المغذية) وفى حال استهلاك  
ية متساوية من كلا النوعين . ولهذا فان الصناعة فى الاتحاد السوفيتى  
ن نحو انتاج أسمدة معقدة ومركزة حيث أن نسبتها فى مجموع انتاج  
سمدة يزداد باستمرار عاما بعد عام .
- ٢- ارسم مخطط دورة البوتاسيوم فى الطبيعة
- ٣- هل يهدد الحرمان من البوتاسيوم البشرية ؟
- ٤- ما هي الصخور (صخور السلفينيت أم الكرناليت أم الكاينيت  
التي تعتقدون بأنها المادة الأولية الأكثر ملائمة لانتاج الاسمدة البوتاسيومية
- ٥- ما هو دور أملاح البوتاسيوم فى صناعة الطائرات ؟

ما هي نسب المواد المغذية في تركيب الأسمدة المعقدة ؟ يفضل أن تكون نسب المواد المغذية في هذه الأسمدة مطابقة للنسب التي يحتاج إليها النبات في الظروف المناخية والأرضية المعينة . وتسمى مثل هذه الأسمدة عندئذ بالأسمدة الموزونة . فبإمكانها أن تحتوى على مادتين مغذيتين أساسيتين أو ثلاث وعلى عناصر أخرى كالكبريت والمغنسيوم مثلا . وتدل الدراسات الكيميائية الزراعية على أنه يمكن الاقتصاد في ظروف الاتحاد السوفيتي ، بالرغم من التنوع الكبير للمزروعات وظروف نموها ، على قائمة صغيرة نسبيا من الأسمدة المعقدة التي تحتوى على النسب التالية من المواد المغذية الأساسية ( محسوبة على أساس N و P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و K<sub>2</sub>O ) :

الأسمدة التروجينية الفوسفورية الثنائية - ١ : ٢,٥ : ١ صفر ؛ ١ : ٤ :

صفر

الأسمدة الفوسفورية البوتاسيومية الثنائية - صفر : ١ : ١ ؛ صفر : ١ :

١,٥ :

الأسمدة الثلاثية - ١ : ١ : ١ ؛ ١ : ١ : ١ ؛ ١ : ١,٥ : ١ ؛ ١ :

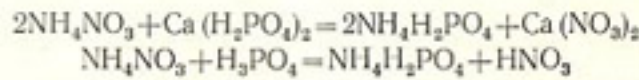
١,٥ : ١,٥ : ١,٥ ما هي

طرائق تحضير الأسمدة المعقدة ؟

لقد تعرفتم على خواص وصناعة العديد من الأسمدة البسيطة الحاوية على مادة مغذية واحدة فقط ، وربما كان أول اقتراح لكم للحصول على الأسمدة المعقدة هو خلط الأسمدة البسيطة بكميات مناسبة . ومن المستحسن خلط الأسمدة المركزة كالكارباميد والسوبرفوسفات الثنائية وكلوريد البوتاسيوم وغيرها .

يجب خلط الكارباميد والأمفوس وكلوريد البوتاسيوم بحيث تتحقق النسبة التالية 1:1:1 = N : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : K<sub>2</sub>O . هذا ويحوى الأمفوس ١٢٪ N و ٥٠٪ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> . ما هي الكمية الواجب أخذها من كل سماد للحصول على طن واحد من السماد المعقد ؟ ما هي نسبة المواد المغذية في المخلول الحاصل ؟

هل يجوز خلط جميع الأسمدة البسيطة مع بعضها البعض ؟ تسهل الإجابة على هذا السؤال في بعض الحالات . فمن المستبعد خلط نترات الأمونيوم مع الرماد ( لماذا ؟ ) . كما أن الحكم بعدم جواز الخلط لن يكون قطعيا تماما في بعض الحالات . فمثلا ، لا ينصح بخلط السوبرفوسفات التي تحتوى دوما على كمية قليلة من حمض الفوسفوريك الحر مع نترات الأمونيوم وذلك لأنه من المحتمل عندئذ حدوث التفاعلين التاليين :



علل سبب ضياع قسم من النتروجين وارتفاع استرطابية السماد في هذه الحالة ؟

يمكن الحصول على الأسمدة المعقدة بالطرائق الكيميائية أيضا أي بتفاعل المواد الحاوية على عناصر مغذية مختلفة . فمثلا ، يحصل من حمض الفوسفوريك والنشادر على سماد ثنائي هو فوسفات الأمونيوم ، ويسمى هذا السماد بالسماد المعقد ، وهو سماد مركز يكون في أغلب الأحيان أكثر فعالية من الأسمدة المختلطة العالية التركيز إلا أن نسبة العناصر المغذية فيه قلما تنفق ومطالب المستهلك : فمثلا تساوى نسبة النتروجين إلى البوتاسيوم في نترات البوتاسيوم ١ : ٣,٥ . ولهذا يجب خلط هذه الأسمدة مع أسمدة أخرى بغية الحصول على النسبة الضرورية .

لقد درسنا مسألة استخدام الأسمدة السائلة في الزراعة وأوضحنا أن إنتاجها أرخص ثمنا من إنتاج الأسمدة الصلبة . وبالرغم من بعض الخصائص المتعلقة بمسألة تخزينها وإضافتها إلا أنه تفتح أمامها آفاق كبرى ، حيث سيزداد استهلاكها في المستقبل . فالأسمدة المعقدة السائلة يجب أن تكون ثابتة أثناء تخزينها واستخدامها بحيث لا تسمح بتشكيل الرواسب . هذا وتحضر الأسمدة السائلة الثلاثية مثلا من حمض الفوسفوريك والكاربوميد والنشادر وكلوريد البوتاسيوم .

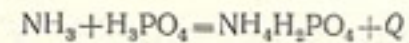
يشكل حمض الفوسفوريك مع النشادر ثلاثة أملاح هي فوسفات الأمونيوم الثنائية  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  وفوسفات الأمونيوم الأحادية  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  وفوسفات الأمونيوم الثلاثية  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ . والأملاح الثلاثة تنفك لدى ارتفاع درجة الحرارة. و أن ضغط نواتج التفكك لا يصبح واضحا بالنسبة للملح أحادي الاستبدال الا عند الدرجة  $110^\circ\text{C}$  وهو يبدأ في حالة الملح ثنائي الاستبدال عند الدرجة  $70^\circ\text{C}$ ، حيث يتحول هذا الملح بانطلاق النشادر الى فوسفات الأمونيوم الأحادية. بينما يبدأ في حالة الملح ثلاثي الاستبدال عند الدرجة  $30^\circ\text{C}$ . ويحصل لدى تعادل حمض السوبرفوسفوريك بالنشادر على مخلوط من أورثو وبيرو وبولي حمض الفوسفوريك، وجميعها بولي فوسفات ثابتة للامونيوم. وتذوب جميع فوسفات وبولي فوسفات الأمونيوم في الماء وهي قليلة الاسترطاب ولا تتكثف أثناء الخزن.

اذن تتمتع فوسفات الأمونيوم الأحادية والثنائية وكذلك بولي فوسفات الأمونيوم بخواص تسمح باستخدامها كأسمدة نيتروجينية فوسفورية ثمينة، كما يمكن أن تستخدم كمكونات للأسمدة المعقدة الصلبة والسائلة أيضا. احسب نسبة (على أساس N و  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) المواد المغذية في فوسفات الأمونيوم الأحادية والثنائية وكذلك نسبة النتروجين والفوسفور في كل منهما.

هذا وتصل نسبة المواد المغذية في بولي الفوسفات الى  $22\%$  نتروجين و  $68\% \text{P}_2\text{O}_5$ .

## ٣- إنتاج فوسفات الأمونيوم

ان تفاعل النشادر مع حمض الفوسفوريك ناشر للحرارة :



وهو بسيط ولا عكوس عند درجات حرارة غير مرتفعة. وهو تفاعل

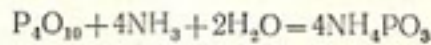
لا متجانس لانه يحدث بين غاز وسائل مع تكوين محلول مائي لملح يترسب عند درجات حرارة وتراكيز معينة للمحلول.

قارن هذا التفاعل مع التفاعلات المدروسة سابقا والتي تعطى أملاحا أيضا ثم بين شروط اجرائه في المصانع.

ان المادة الأولية المستخدمة في هذا التفاعل هي حمض الفوسفوريك المحضر بالطريقتين الاستخلاصية والحرارية وكذلك حمض السوبرفوسفوريك.

ففي الحمض المحضر بالطريقة الاستخلاصية توجد شوائب تترسب أثناء تعادله، على شكل فوسفات الحديد والألومنيوم وغيرها من المركبات الأخرى. فللحيلولة دون تلوث الأموفوس (أى فوسفات الأمونيوم) تجري عملية التعادل على مرحلتين حيث تفصل أولا الشوائب غير المرغوب فيها ثم يحضر الأموفوس ويراعى أن يكون تركيز ايونات الهيدروجين في المفاعل ثابتا ( $\text{pH} = 5.5$ ) كي لا تتكون عجينة لزجة تجعل امتصاص غاز النشادر بطيئا. وكما هو الحال أثناء عملية انتاج نترات الأمونيوم، فان حرارة التفاعل لا تتصرف أثناء هذه العملية مما يؤدي الى ارتفاع درجة الحرارة حتى الدرجة  $120^\circ\text{C}$  وتبخركمية كبيرة من الماء. وبعد تبريد العجينة تترسب منها اضافيا كمية ما من البلورات. يجفف الملح ويسحق ثم يغربل. أما المحلول الأم، فيعاد الى المفاعل. هذا ويتألف الناتج من فوسفات الأمونيوم الأحادية الحاوية على فوسفات الأمونيوم الثنائية بنسبة قدرها  $15\%$ . ان فوسفات الأمونيوم الناتجة من تعادل حمض الفوسفوريك المحضر بالطريقة الحرارية تحوى قليلا من الشوائب، لذا فانها لا تستخدم كسماد فحسب، وانما تستخدم في الصناعة الغذائية وصناعة الأدوية أيضا.

ومن الممكن، بتفاعل النشادر مع أبخرة أكسيد الفوسفور خماسي التكافؤ، الحصول على أسمدة تحوى عددا أكبر من المواد المغذية :

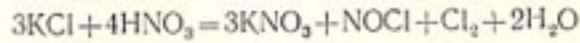


ما هي كمية كل من N و  $\text{P}_2\text{O}_5$  الموجودة في ميتافوسفات الأمونيوم ؟

يمكن اجراء تعادل حمض الفوسفوريك بالنشادر دون فصل ناتج التفاعل الصلب حيث يتكون عندئذ سماد سائل . ويحضر السماد السائل المركز جدا من النشادر السائل اللامائي وحمض اورثو الفوسفوريك وذلك على شكل محلول من بولي فوسفات الأمونيوم . وتستخدم حرارة المحلول الجاهز الساخن من أجل تبخير النشادر السائل وتسخين حمض الفوسفوريك وتبخير قسم من الماء على حساب حرارة التفاعل كما يتزع الماء جزئيا من حمض الفوسفوريك . وتتكون عندئذ مركبات يختلف طول السلسلة فيها ومن بينها بيروفوسفات الأمونيوم وثلاثي بولي فوسفات الأمونيوم حيث يتبلر حوالى ٦٠٪ من المواد الأصلية بالقرب من الدرجة ٣٠٠° م . هذا وتحدد سرعة التفاعل بثانية واحدة بغية تفادى تشكل فوسفات غير ذوابة .

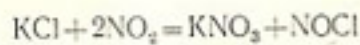
تحتوى الأسمدة الثلاثية المدروسة آنفا على الكلور وقد توجد فيها أحيانا شوائب ضارة . أما بولي ميتافوسفات البوتاسيوم ، وهو سماد معقد مركز ونخال من الكلور ، فيحضر بتفاعل حمض الفوسفوريك مع المحلول المائي للكلوريد البوتاسيوم .

كم تبلغ نسبة المواد المغذية فى ميتافوسفات البوتاسيوم ؟ ونترات البوتاسيوم سماد مركز قليل الاضطراب . ويمكن الحصول عليه بتأثير حمض النيتريك أو أكسيد النتروجين NO<sub>2</sub> على كلوريد البوتاسيوم . ويجرى التفاعل الأول ( مع حمض النيتريك ) عند درجة حرارة مرتفعة . وهنا يتأكسد فوراً كلوريد الهيدروجين المتكون بحمض النيتريك حيث يتكون عندئذ كلوريد النيتروزيل والكلور :



ويستخدم هذا المخروط الغازى فى تحضير كل من الكلور وحمض النيتريك .

وفى التفاعل الثانى يتحد كلوريد البوتاسيوم مع أكسيد النتروجين الغازى أو السائل حيث يتكون عندئذ كل من نترات البوتاسيوم والصلبة وكلوريد النيتروزيل :



إذا توفر لدينا كل من غاز النشادر وحمض النيتريك وحمض الفوسفوريك وكلوريد البوتاسيوم استطعنا الحصول على أسمدة معقدة كاملة تختلف فيها نسبة المواد المغذية .

هل يجب اجراء عمليتي تشكل نترات الأمونيوم وفوسفات الأمونيوم كل على حده ثم خلط هاتين المادتين مع بعضهما ؟ يمكن تنفيذ هاتين العمليتين فى جهاز تعادل واحد يشبه الجهاز المستخدم فى انتاج نترات الأمونيوم . وتتكون فى هذا الجهاز على حساب حرارة التفاعلين درجة حرارة تبلغ حوالى ١٢٠° م كما يتبخر فيه قسم من الماء .

فى أية مرحلة من مراحل الانتاج يضاف كلوريد البوتاسيوم الى المواد المتفاعلة ؟ إذا استمر تطبيق العملية حسب مخطط انتاج نترات الأمونيوم ، فان المحلول يجب أن يصل الى جهاز التبخير قادمًا من جهاز التعادل . كما ينبغى أن ترسل الصهارة الناتجة كى تحول الى حبيبات . ومن الواضح أنه يستحسن خلط كلوريد البوتاسيوم الصلب مع الصهارة قبل عملية التحويل الى حبيبات مباشرة . ويجب أن تجرى العملية بأسرع ما يمكن كى لا تتجمد الصهارة فى الخلاطة لأن ذلك يحول دون تردد فى برج التحبيب ( التحويل الى حبيبات granulation ) . ويحدد زمن بقاء المواد فى الخلاطة بحوالى ٣٠ ثانية . تبرد الحبيبات ثم تفصل منها بالغربة الحبيبات التى لا تتفق حجوماً مع الحجم القياسية ( حوالى ٥٪ من الكتلة الاجمالية ) حيث تعاد الى الخلاطة من جديد .

يسمى السماد الثلاثى الناتج بالسماد النتروأموفوسى . وهو يحضر على أنواع تحوى نسبة مختلفة من المواد المغذية . وهو سماد معقد مركز ذو خواص فيزيائية جيدة ويستخدم فى شتى الظروف . ويساوى التركيب التقريبي لهذا السماد على أساس النسبة  $K_2O : P_2O_5 : N = 1 : 1 : 1$  . وتبلغ نسبة مجموع المواد المغذية فيه ٥١٪ تتوزع على المواد الثلاثة السابقة بالتساوى أى بنسبة ١٧٪ .

## التخليق ( الاصطناع ) العضوى الصناعى

### الباب الثامن. نشؤ وتطور التخليق العضوى الصناعى

فى نشأت تكنولوجيا المواد العضوية ؟ وما هو الفرق بينها وبين تكنولوجيا المواد اللاعضوية ؟

يستخدم الناس المنتجات العضوية منذ آلاف السنين . بيد أن انتاج مواد العضوية الاصطناعية لم يبدأ الا فى القرن التاسع عشر حيث ازداد الطلب على ذلك الوقت على الأصبغة ( dyestuffs ) الأرخص ثمنا والأكثر توفرا من الأصبغة الطبيعية التى كانت تصل الى اوربا من الهند وبلدان أخرى بعيدة . لقد ساعدت الكيمياء العضوية التى ظهرت لتوها آنئذ على حل هذه المشكلة . تحضير النترو بنزول ( nitrobenzene ) بترجة البنزول ( benzene ) وكذلك حصول على الأنيلين باختزال النتروبنزول واصطناع الأصبغة الأنيلينية هى خطوات الأولى فى التخليق العضوى الصناعى .

والتخليق العضوى الصناعى خصائصه المميزة . فالتنوع الهائل للمواد عضوية يستدعى احتمال انتاج عدد كبير جدا من المنتجات الكيميائية . ولذا وتتفوق صناعة التخليق العضوى مرات عديدة على الصناعة اللاعضوية ذلك من حيث تشكيلة المواد التى تنتجها كل منهما .

وفى التخليق العضوى الصناعى يحصل من مادة أولية واحدة على منتجات متنوعة جدا . كما تستبدل أنواع من المادة الأولية بأنواع أخرى ويستعاض عن نواتج بأخرى أكثر جودة من الأولى . والكيمياء العضوية بطبيعتها تضىف أبعاد التعقيد ( التفرع ) على أغلب التفاعلات الكيميائية التى يحتمل أثناء حدوثها تشكل نواتج مختلفة . ولهذا فان المهم بالنسبة للتخليق العضوى الصناعى هو معرفة القوانين الخاصة بتوجيه التفاعلات المعقدة التى غالبا ما كون تفاعلات حفزية .

يستمر هذا التفاعل حتى النهاية ويجرى بسرعة عند درجة حرارة الغرفة والدرجات الأخفض منها (فى وجود كمية ضئيلة جدا من الماء) وتزداد سرعة التفاعل كلما صغر حجم جسيمات كلوريد البوتاسيوم الصلب ونقل تحريك المادتين السائلة والصلبة . ويمكن أن يتأكسد كلوريد النيتروزيل متحولا الى أكسيد النتروجين  $NO_2$  والكلور حيث يعود أكسيد النتروجين  $NO_2$  بعد تكرير تقطيره ( rectification ) للتفاعل مع كلوريد البوتاسيوم بينما يستخدم الكلور فيما بعد كنتاج تجارى .

وعند استخدام الأسمدة المركزة تدخل الى التربة كميات من الكالسيوم والكبريت والمغنسيوم ، أى العناصر الثانوية ، أقل من حاجة التربة إليها الأمر الذى يتطلب أحيانا اضافتها الى الأسمدة . وهكذا تغطى حبيبات الكرباميد بالكبريت فتنتج عندئذ أسمدة تحوى ٤٠٪ نتروجين و ١٠٪ كبريت . ويحضر سماد نتروجينى كبريتى باذابة الكبريت فى النشادر وهو يحتوى على ٧٠٪ نتروجين و ١٠٪ كبريت . وهناك ملح ثنائى لحمض الفوسفوريك يستدعى الاهتمام وهو فوسفات الأمونيوم والمغنسيوم حيث تبلغ نسبة أكسيد المغنسيوم فى هذا الملح ٢٦٪ .

### أسئلة وواجبات

- ١ - ضع قائمة بجميع الأسمدة المدروسة ، وقارن بين خواصها ، وضح مزاياها وعيوبها .
- ٢ - ما هى مزايا الأسمدة المعقدة السائلة على الأسمدة الصلبة ؟
- ٣ - لقد تعرفتم على عملية انتاج بعض الأملاح ، لذا يطلب منك معرفة مزاياها وعيوبها .

ان الجواب على هذا السؤال يعطى صورة واضحة لخصائص التخليق العضوى الصناعى : فالكيمياء تتيح انتاج المواد الضرورية للانسان من المخلفات الصناعية . وعند ظهور قضية تخليق الأصبغة كانت المخلفات الوحيدة هي القطران المتكون أثناء تكويك (coking) الفحم الحجري . فهذا القطران بالذات ، ومن بعده غاز الكوك ، أصبحا المصدر الرئيسى للمواد العضوية وبخاصة الهيدروكربونات العطرية الأروماتية ( كالبنزول والتولوين والزايلينات والنفتالين ) والفينول وغيرها من المواد التى حضرت منها وتحضر حتى الآن أهم المنتجات الكيميائية . وعلى هذا الأساس نشأت صناعة الأصبغة والمستحضرات الصيدلانية والمواد المتفجرة ، وأقيمت العلاقات بين الصناعة الكيميائية والميتالورجيا ومصانع التكويك الكيميائية والتي ما تزال قائمة حتى الآن : اذ تستخدم تقريبا جميع المواد المتكونة أثناء التكويك . هذا وان تطور صناعة التكويك الكيميائية يعتبر صورة ساطعة لتحقيق فكرة الاستفادة من الثروات الطبيعية بصورة مجمعة على أساس الارتباط الوثيق بين العلم والصناعة .

تزداد الحاجة الى الكوك المحضر من الفحم الحجري نظرا للنمو السريع لصناعة صب المعادن الحديدية . الا أن التخليق العضوى الصناعى يتطور بسرعة أكبر من سرعة تطور كيمياء الكوك ( وتحد من ذلك مجالات استعمال الكوك ) بحيث أن صناعة الكوك الكيميائية لم تعد تكفى لتلبية حاجات التخليق العضوى الصناعى . وبدأت الكيمياء بالتعرف على تركيب وبنية وخواص المواد ذات الجزيئات الضخمة . فاصبح بالامكان انتاج الكاوتشوك الاصطناعى والخيوط والجلود وغيرها من المواد العضوية . وبدأ التفثيش عن أنواع جديدة من المادة الأولية ، فاذا بالبنزول وغازات الاحتراق الطبيعية تلبى ذلك .

تميزت نهاية القرن التاسع عشر باحداث كان لها الأثر الكبير فى تحديد جوانب عديدة من تطور التكنولوجيا خلال القرن العشرين ، فقد بدأ استخدام محركات الاحتراق الداخلى التى تعمل على البنزين ولهذا ازداد الطلب على البنزين فى السنوات العشر الأولى من القرن العشرين عشر مرات لما كان عليه

فى السابق . وما أن اندلعت الحرب العالمية الأولى حتى ازداد استهلاك البنزين فجأة . ولم يعد يكفى ذلك البنزين الذى كان يحضر بتقطير البنزول . وعندها دخلت حيز التنفيذ عملية كيميائية أعدها ف . ج . شوخوف ، وهى التكسير الحرارى (thermal cracking) لمنتجات البنزول الثقيلة . فقد تم تحويل هذه المنتجات عند درجة حرارة مرتفعة الى مخلوط من هيدروكربونات خفيفة ومتبقى ثقيل ، ولقد سمحت هذه الطريقة الجديدة فى معالجة البنزول بزيادة محصول البنزين المحضر من كتلة البنزول المعالجة من ١٠ - ١٥ ٪ الى أكثر من ٥٠ ٪ .

وفى غضون ذلك أصبحت الحاجة الى نوعيات جيدة من البنزين أمرا ملحا ذلك أن معامل الفعل المفيد فى محركات الاحتراق الداخلى يزداد كلما ارتفعت نسبة انضغاط (compression ratio) مخلوط الوقود ، وهذا يلعب دورا كبيرا بالنسبة الى وسائط النقل الأرضية ويعتبر أمرا حيويا بالنسبة الى النقل الجوى (الطائرات) الذى بدأ يتطور تطورا سريعا فى العشرينات من هذا القرن . وتتوقف امكانية رفع نسبة الانضغاط على تركيب الوقود . اذ أن فعالية البنزين تزداد كلما ارتفع عدده الأوكتانى (octane number). ولم يكن بالامكان حل هذه القضية الا بالاعتماد على علم الكيمياء الذى كان عليه أن يقدم الوسائل الكفيلة بتغيير تركيب البنزين فى الاتجاه المناسب أى نحو رفع عدده الأكتانى . هذا ولم سيتمكن التكسير الحرارى من حل هذه المشكلة .

ما هى الطريقة التى يمكن بواسطتها التحكم بالتفاعلات الكيميائية والحصول على منتجات ذات خواص معلومة مسبقا ؟

من المحتمل أن اجابتمكم على هذا السؤال ستكون ، دون تردد ، استخدام حفازات ذات فعل انتقائى . فالحفز حول صناعة معالجة البنزول الى ما هى عليه الآن من فرع يسمى بكيمياء البنزول . وهذا الفرع يحل فى آن واحد قضايا انتاج مختلف أنواع المحروقات ومواد التزيق ( مواد التزييت أو التشحيم ) (lubricating materials) من جهة والعديد من المنتجات الكيميائية من جهة أخرى .

لقد سجلت في تاريخ كيمياء وتكنولوجيا البترول وغازات الاحتراق الطبيعية أسماء العديد من العلماء البارزين نخص بالذكر منهم العالم الروسى ن . د . زيلينسكى . فلقد بين هذا العالم في بحثه الذى سبق ونشر فى عام ١٩١١ أن الحفز الانتقائى يسمح بتوجيه عمليات تحول الهيدروكربونات كالحصول مثلا من البارافينات العادية على ايسوبارافينات عالية الأوكتان وكذلك تحضير الهيدروكربونات العطرية (الأروماتية) من الهيدروكربونات البارافينية والنشبية . لقد مر تطور العمليات الحفزية فى معالجة البترول بالمرحل الأساسية التالية : التكسير الحفزى وطرائق التنقية الحفزية وما يتبعها من تحسين نوعية المنتجات البترولية وأخيرا تحويل البترول وغازات الاحتراق الطبيعية الى مادة أولية كيميائية تحضر منها مواد أصلية هامة تستخدم فى التخليقات الكيميائية . ولتصور مدى أهمية هذه المادة الأولية فى الوقت الحاضر يجدر بنا أن نستعرض المنتجات الأساسية التى تحضر من هذه المادة :

- ١ - مختلف أنواع الوقود السائل والغازى الذى يستخدم فى محركات السيارات والجرارات والطائرات وفى المراجل والأفران الصناعية .

- ٢ - زيوت التزليق المخصصة لجميع الآلات والأجهزة تقريبا والزيوت العازلة والزيوت اللازمة لتعبئة الكابلات وسوائل التزييت والتبريد المستخدمة أثناء قص وضغط الفلزات .

- ٣ - أنواع القار (بتيومين bitumen) المستخدمة فى تعبيد الطرقات وأنواع منه تستخدم خصصيا فى صناعتى المطاط واللك .

- ٤ - الهيدروجين والاثيلين والبروبيلين والبيوتيلينات والايسوبرن والأستيلين والهيدروكربونات العطرية والسيكلوهكسان والعديد من المركبات الأخرى التى تستخدم كمادة أولية فى صناعة النشادر والكحولات والألدهيدات والكيبتونات والأحماض والأصبغة والعقاقير والمنظفات والمتفجرات والدائن (المواد البلاستيكية) والألياف الصناعية والكاوتشوك الاصطناعى . وعلى هذا الأساس بالذات نشأ بين الصناعات اللاعضوية فرع ضخيم يتضمن صناعة الكبريت وحمض الكبريتيك وتخليق المركبات النتروجينية . ولهذا فان المصانع الكيميائية

الحديثة عبارة عن مجتمعات تشابك فيها الصناعات العضوية مع الصناعات اللاعضوية . وهيهات أن نجد فرعا آخر من فروع الصناعة يرتبط بمجمل الصناعة الضخمة العصرية كارتباط صناعة معالجة البترول والغازات الطبيعية بها .

لقد قدمت الطبيعة للانسان خيرات ضخمة ممثلة بالبترول والغازات الطبيعية ، ومن غير المعقول ، ليس فقط بالنسبة الى الجيل الحالى ، وانما بالنسبة الى الأجيال القادمة ، عدم استغلال هذه الخيرات الطبيعية والحصول منها على كل ما تسمح به منجزات العلم وتطوره المتعظم . ولحل هذه المسائل يجرى البحث فى الوقت الحاضر عن مواد حفازة جديدة تتمتع بانتقائية أكبر . ومن بين المنجزات التى تحققت مؤخرا فى هذا المجال نذكر عملية التكسير باشتراك الهيدروجين وتوسيع احتياطى الكيمياء من المواد الخام اعتمادا على استخدام القطارات (distillates) الثقيلة والاستعاضة عن حفازات التكسير الالومينوسيليكاتية بحفازات زبوليتية .

### أسئلة وواجبات

- ١ - كيف تنعكس خصائص الكيمياء العضوية على بنية التخليق العضوى الصناعى ؟
- ٢ - الى أية فئة من التفاعلات الكيميائية تنتمى التفاعلات التى تشترك فيها مواد عضوية ؟
- ٣ - ما هو دور الحفز فى التخليق العضوى الصناعى ؟
- ٤ - اعط برهانا علميا على ما يفرضه عمال الفرن العالى من شروط ومواصفات تتعلق بجودة الوقود - المختزل .
- ٥ - كيف تستخدم مركبات الكبريت الموجودة سواء فى البترول أو فى غازات الاحتراق الطبيعية والمرافقة ؟



١- التركيب الكيميائي للوقود الصلب

كيف تتكون من الوقود الصلب المواد الأصلية اللازمة في صناعة المنتجات الكيميائية ؟

للإجابة على هذا السؤال لابد من معرفة كل من التركيب الكيميائي والخواص الكيميائية - الفيزيائية للوقود الصلب . وبناء على ذلك يمكن اختيار الشروط المثلى للعمليات الصناعية وكذلك المخططات التكنولوجية المثلى وأجهزة التفاعل أيضا .

تنتمي الى الوقود الصلب التربة الصخرية ذات التركيب الكيميائي المتنوع : كالحث (turf) والليجنيت (الفحم البنى lignite) والفحم الحجري والانترايسيت . وتجمع بينها خاصية مشتركة هي قدرتها على الاحتراق . اذ تنطلق لدى تفاعلها مع الأكسجين كمية كبيرة من الحرارة الأمر الذي يحدد استخدامها كوقود .

وبالقاء نظرة على المعطيات الخاصة بتركيب نواتج الاحتراق الكامل أى غازات الاحتراق ( كبخار الماء وثنائي اكسيد الكربون واكسيد الكبريت والرماد وغيرها) يمكن استنتاج التركيب العنصرى للوقود الصلب . وهو الكربون والهيدروجين والكبريت ، كما يدل التحليل الأكثر تفصيلا على وجود الأكسجين والنيتروجين والفوسفور والشوائب المعدنية فى تركيب هذا الوقود .

تعلمون أن الوقود الصلب تكون غالبا من النباتات ، حيث تمر عملية التحول هذه بعدة مراحل . وفيما يلى جدول يتضمن معطيات حول التركيب العنصرى للوقود الصلب ومقارنة ذلك مع تركيب المكونات الأساسية للخشب وكذلك تركيب البترول والميثان الذى يعتبر المكون الرئيسى فى الغازات الطبيعية .

- ١- احسب من معطيات الجدول النسبة بين كتلتى الكربون والهيدروجين وركباتها الأكسجينية وغيرها الى المحلول . وأغلب المواد الداخلة فى تركيب
- ٢- ما هى القوانين التى تستنتج لدى دراسة هذا الجدول .
- ٣- بين اعتمادا على القوانين السابقة الاتجاهات الأساسية للعمليات نوع الفحم الحجري والانترايسيت تتألف من مواد ذات جزيئات ضخمة كيميائية أثناء انتقال الوقود الصلب من مرحلة الى أخرى .

التركيب العنصرى لكتلة الاحتراق فى الوقود الصلب  
(تحسب كتلة الاحتراق بطرح كتلة الماء والرماد المتكون بعد الاحتراق الكامل للوقود من الكتلة الاجمالية للوقود)

الكمية مقدرة بالنسب المئوية		المواد وأنواع الوقود
الكربون	الهيدروجين	
٤٤,٤	٦,٢	السيلولوز
٦٣,١	٥,٩	الليجنيت
٦٠-٤٩	٦-٥	الحث
٨٠-٥٩	٦,٥-٤,٥	الليجنيت (الفحم البنى)
٩٥-٧٠	٦-٣,٤	الفحم الحجري
٩٨-٩٢	٣-١	انترايسيت
٨٧-٨٥,٣	١٢,٧-١١,٧	البترول
٧٥	٢٥	الميثان

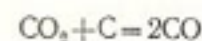
(العناصر الأخرى هى الأكسجين والكبريت والنيتروجين وغيرها)

ما هى المركبات الداخلة فى تركيب الوقود الصلب ؟

تتصورون طبعا مدى صعوبة هذا السؤال الذى لا يزال حتى الآن موضع دراسة علمية . وتعتبر معالجة الوقود بالمذيبات احدى الطرائق المنبذة فى دراسة التركيب . فالمحاليل المائية للقلويات تستخلص من الحث والليجنيت الاحماض الدبالية . وهذه الاحماض غير موجودة فى الفحم الحجري . عندما يعالج الفحم الحجري بالبترين تنتقل الهيدروكربونات الصرفة مع محوم هى مواد غير ذوابة . فهذه المعلومات وغيرها تدعو الى الاعتقاد بأن

من المهم عند حل قضية استخدام الوقود الصلب كيميائيا أن تدرس الخواص التي يعتمد عليها استخدام هذا الوقود كمادة أولية كيميائية .  
اطلعت في كتب الكيمياء وغيرها على عمليتي المعالجة الكيميائية للوقود الصلب وهما : التغويز (التحويل الى غاز gasification) والتكويك (coking) .

ما هي عملية تغويز الوقود الصلب ؟ وما هي منتجاتها ؟ للاجابة على هذا السؤال تذكروا التفاعل بين ثاني أكسيد الكربون والوقود المتوهج (الفحم) :



ماذا يحدث عند تمرير بخار الماء خلال الفحم المتوهج ؟ عند تفاعل الكربون مع بخار الماء :



ويتكون مخلوط من أكسيد الكربون والهيدروجين . وتعتبر كل من هاتين المادتين مادة أولية كيميائية ثمينة .

ما هي المنتجات الكيميائية التي تستخدم في تحضيرها هاتان المادتان ؟ لن ندرس عملية تغويز الوقود الصلب نظرا لأن دورها قد تضاءل كثيرا في العقود الثلاثة الأخيرة ، حيث أصبح من الأفضل الاستعانة بالغاز الطبيعي لتحضير أكسيد الكربون والهيدروجين وكذلك استخدام هذا الغاز كوقود غازي .

ماذا يحدث للفحم الحجري عند تسخينه بمعزل عن الهواء ؟ عند ارتفاع درجة الحرارة تدريجيا تتبدل بعض العمليات الكيميائية والفيزيائية بعمليات أخرى مماثلة . ففي البداية يتبخر ماء الرطوبة وتتقطر المركبات العضوية الخفيفة الممتزة على الفحم الحجري . وعند حوالي الدرجة ٢٠٠°م يبدأ تفكك المواد العضوية حيث يتكون من جراء ذلك الماء وأكاسيد الكربون وغاز النشادر وكبريتيد الهيدروجين . ثم تضعف الروابط بين الجزيئات

الضخمة وتحدث تحولات كيميائية ينجم عنها تشكل العديد من المنتجات الطيارة بما في ذلك الفينولات والهيدروكربونات البارافينية . وهذه العملية تجرى بسرعة بين الدرجتين ٣٥٠°م - ٥٠٠°م .

يرافق تفكك بعض أنواع الفحم في هذا المجال من درجات الحرارة تغير في الحالة التجمعية : اذ تتكون منتجات سائلة تنتشر فيها منتجات صلبة ويتحول الفحم الى حالة لدنة (بلاستيكية) ، ثم يخفى الطور السائل بين الدرجتين ٥٠٠ - ٦٠٠°م وتتكون مادة صلبة مسامية هي الكوك النصفى (semi-coke أو الكوك المنخفض الكربون low carbonization coke) تتحول بين الدرجتين ١٠٠٠ و ١١٠٠°م الى كوك الفحم الحجري .

وبنتيجة تكويك الفحم الحجري تتكون الى جانب الكوك المئات من المواد الأخرى . ومن هنا يمكن التوصل الى نتيجة مفادها أن هذه العملية تتضمن عددا هائلا من التفاعلات الكيميائية ، التي يجرى البعض منها بصورة مستقلة بينما يجرى البعض الآخر بصورة متتابعة . وتفاعلات التفكك هذه ماصة للحرارة (endothermic) وعكوسة ، ويتزاح توازنها لدى ارتفاع درجة الحرارة في اتجاه تكوين المنتجات الأكثر ثباتا عند درجات حرارة عالية : مثل البترول والتولوين والزايلينات والنفثالين والانتراسين والميثان والهيدروجين . اذن ، فالمميزات الكيميائية - الفيزيائية العملية تكويك الفحم الحجري هي :

١ - العملية تتضمن عددا كبيرا من التفاعلات وتتكون فيها منتجات تختلف تبعا لشروط اجراء العملية ودرجة الحرارة وتركيب المادة الأصلية .  
٢ - ان بعض التفاعلات في هذه العملية عكوسة ، ويمكن اعتبار العملية بمجموعها عند درجات حرارة عالية متزاحة في اتجاه تكوين المنتجات الأكثر ثباتا .

٣ - تفاعلات التفكك ماصة للحرارة .

٣ - الشروط المثل لعملية تكويك الفحم الحجري

كانت صناعة الكوك من الفحم الحجري تهدف في أول الأمر الى الحصول على وقود يستخدم لصهر حديد الزهر (حديد الصلب) من خامات

الحديد في الأفران العالية . وكان غاز الكوك المتكون أثناء ذلك يطرح دون الاستفادة منه .

وما أن ظهرت الحاجة الى منتجات التوكوك الكيميائية ، في النصف الثاني من القرن التاسع عشر ، حتى بدأ غاز الكوك يمرر خلال مجموعة من الأجهزة يتحرر فيها من المواد الراتنجية والنشادر والماء والهيدروكربونات العطرية والمركبات الكبريتية والسيانية . وبدأ الغاز المنقى يستخدم جزئيا لتسخين أفران الكوك وكوقود في صناعة التعدين وكمادة أولية كيميائية لتحضير الهيدروجين . وعلى هذا الأساس ، فإن الشروط المثلى لصناعة الكوك في الوقت الحاضر هي الشروط التي يتكون عندها كوك ذو جودة عالية مع امكانية الاستفادة من منتجات التوكوك الطيارة على النحو الأكمل . وطبيعى أن تسرى على هذه الصناعة المتعددة الأطنان جميع الشروط والمواصفات الواجب توفرها في صناعات المنتجات اللاعضوية الأساسية التي تطرقنا اليها سابقا ، وهذه الشروط هي : الانتاجية العالية لوحدة التفاعل ، والاستفادة من الحرارة ، وعدم تلوث الهواء والجو المحيط ، ومكثنة وأتمتة جميع العمليات الانتاجية وغير ذلك .

#### اختيار المادة الأولية اللازمة لعملية التوكوك

ان فحوم الكوك أفضل مادة أولية لعملية التوكوك ، فهي تعطى كوكا متينا ، الا أن احتياطها ليس كبيرا نسبيا . ولهذا فإن الدور الكبير في هذا المجال يعود الى المساعي المبذولة بهدف الحصول على كوك من فحوم متعددة الأصناف . اذ يحضر مخلوط من هذه الفحوم بحيث يحصل منه على كوك بالجودة المطلوبة . كما يراعى في الوقت نفسه زيادة محصول (مردود) المنتجات الكيميائية . هذا ويزداد كثيرا محصول المواد المتطايرة عندما تضاف الفحوم الغازية والدهنية الى المادة الأولية :

يجب أن تكون نسبة الرماد والشوائب الضارة ، كالكبريت والفسفور ، محدودة في الكوك وهذا يفرض شروطا اضافية على المادة الأولية الواردة الى عملية التوكوك ، كما يجب أن تتحدد نسبة الرطوبة في الفحم ( لماذا ؟ ) .

تهيئة الفحم الحجري لعملية التوكوك :

يجب أن تركز سلفا الفحوم المتعددة الرماد أى أن تحرر من قسم من الشوائب المعدنية .

ولتعجيل المراحل اللامتجانسة ، التي تتألف منها عملية توكوك الفحم الحجري ، والحصول على كوك ذى تركيب متجانس ، ينبغي سحق المادة الأولية سلفا الى حبيبات يبلغ قطرها ٢-٣ ملم ، ثم خلطها جيدا .

#### اختيار درجة الحرارة :

عند اختيار الشروط المثلى يجب الاعتماد على القوانين المنظمة للشروط المثلى في التفاعلات الماصة للحرارة من الفصيلة الرابعة . وتشير الخواص الكيميائية- الفيزيائية الى أن انهاء العملية يجب أن يتم عند درجة حرارة لا تقل عن ١٠٠٠-١١٠٠°م . وتتم عملية التوكوك في فترة أقصر كلما ارتفعت بسرعة درجة الحرارة النهائية . فقد كانت هذه العملية تستمر سابقا حوالي يوما كاملا ، بينما تستمر حوالي ١٢-١٣ ساعة في الأفران الحديثة وعند درجات حرارة أعلى ، وهي تستغرق وقتا أقل من ذلك عند رفع درجة الحرارة النهائية حتى الدرجة ١٤٠٠°م . وهذا ما يسعى الى تحقيقه في المستقبل القريب .

#### في أية أجهزة يتم توكوك الفحم الحجري ؟

من الواضح ، أنه للحصول الى جانب الكوك على غاز الكوك بمحصول جيد من المنتجات الثمينة يجب أن يتم تسخين الفحم في أفران ذات تسخين خارجي ( لماذا ؟ ) .

وبناء على الشروط الحرارية يجب أن تبني هذه الأفران من مواد صامدة لحرارة .

وحتى الآن لم يتسن تنفيذ عملية التوكوك بصورة مستمرة على نطاق صناعي واسع . فما هو العائق الرئيسى الذى يحول دون تحقيق عملية مستمرة ؟ ان شكل غرف التوكوك فريد من نوعه : فهي ضيقة ويبلغ عرضها

وسطيا حوالى ٤٠٠ - ٤٥٠ ملم وطولها ١٣ - ١٤ م وارتفاعها ٤ - ٧ م . ما هو السبب فى اختيار مثل هذا الشكل ؟

يتلامس الفحم الطازج مع جدران الغرفة الساخنة ، فترتفع بسرعة درجة حرارة الطبقة منه الملاصقة للجدران ، بينما يتأخر وصول الحرارة الى الفحم الواقع فى منتصف الغرفة . وتتعين سرعة سير كل مرحلة من مراحل العملية بسرعة انتقال الحرارة . ولهذا السبب يجب أن تكون غرف التكويد ضيقة .

أما تحديد ارتفاع الغرفة ، فيعود الى الصعوبات التى تعترض تحقيق تسخين متساو للجدار . ففى الجزء السفلى منه ، حيث يحترق الغاز ، تكون درجة الحرارة أعلى منها فى الجزء العلوى . وقد يصل الفرق بين هاتين الدرجتين الى مئات الدرجات .

وبعد الانتهاء من عملية التكويد تقرب آلة دفع الكوك الى الباب الواقع على جانب الغرفة المسمى بالجانب البارد أو جانب الآلات بينما تقرب عربة الاطفاء الى الباب الواقع على الجانب المقابل (جانب الكوك أو الجانب الساخن) . بعدئذ يفتح البابان وتدخل قاشطة آلة دفع الكوك تدريجيا الى داخل الغرفة حيث تدفع بالكوك الساخن الى عربة الاطفاء . وبعدها يغلق البابان وتبدأ عملية التكويد من جديد . ان هذه الطريقة فى تفرغ الكوك تحدد الارتفاع الأعظمى للغرفة أيضا .

كيف يستفاد من حرارة غاز الاحتراق المتكون حيث تكون درجة حرارته عالية لدى خروجه من قناة التسخين ؟ ( كم تبلغ هذه الدرجة ؟ ) للإجابة على هذا السؤال استعن بمعلوماتك حول العمليات التعدينية .

كيف يستفاد من حرارة الكوك المتوهج ؟

يتم حاليا ، بعد انتهاء عملية التكويد ، دفع الكوك المتوهج من غرفة التكويد الى عربة الاطفاء وذلك بواسطة قاشطة آلة دفع الكوك . وأثناء ذلك تتحرك عربة الاطفاء بواسطة قاطرة كهربائية على طول غرفة التكويد بحيث تكون سرعتها مماثلة لسرعة دفع الكوك من الغرفة . أما عجينة الكوك ، فنتشر

فى قاع العربة . وبعد انتهاء التفرغ تنقل القاطرة الكهربائية العربة الى برج الاطفاء حيث يطفأ الكوك بالماء الذى يتبخر قسم منه عندئذ . وينطلق البخار الى الجو عبر مدخنة الغازات . وفى هذه الطريقة تضيق الحرارة وينتوثر الهواء وماء التبريد ، لذا تعتبر طريقة غير مثقنة تماما . والآن تطبق فى المصانع طريقة الاطفاء الجاف للكوك حيث يتم فيها تبادى العيوب المذكورة آنفا .

ينقل الكوك المتوهج من غرفة التكويد الى صومعة مبطنة من الداخل بطوب حرارى حيث تمرر خلال طبقات الكوك غازات حاملة ، فتسخن هذه الغازات عندئذ وتصل درجة حرارتها الى حوالى ٨٠٠° م ، ثم توجه الى مراحل بخارية حيث تبرد هناك حتى الدرجة ٢٠٠° م وتعاد بعد ذلك الى الصومعة .

استخلاص المنتجات الكيميائية من غاز الكوك :

ضع مخطط تجزئة غاز الكوك بعد الاطلاع على درجات تكاثف وانصهار المواد الداخلة فى تركيبه .

تصنف المواد الداخلة فى تركيب غاز الكوك حسب درجات تكاثفها وانصهارها الى الفئات التالية :

١ - الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات ومشتقاتها الألكيلية التى تغلى بين الدرجتين ٣٠٠ - ٢٠٠° م : كالنفتالين والانتراسين وميثيل - نفتالين وغيرها .

٢ - الهيدروكربونات العطرية التى تغلى عند درجات أقل من الدرجة ٢٠٠° م والتي تكون سائلة عند درجات الحرارة العادية : كالبترول والتولوين والزاييلينات وغيرها ، وكذلك مشتقات هذه المواد .

٣ - المواد الغازية عند درجات الحرارة العادية : كالهيدروجين والميثان والنشادر وكبريتيد الهيدروجين وغيرها .

يتألف مخطط التجزئة من ثلاث عمليات رئيسية هى تبريد غاز الكوك واذابة بعض مكوناته اما فى زيت الفحم الحجري أو زيت السولار وأخيرا عملية التبريد الشديد بغية فصل الهيدروجين الذى يستخدم فى تخليق النشادر أو الميثان :

تتكاثف الفئة الأولى أثناء تبريد غاز الكوك حيث يتم تعجيل هذا التبريد برش الماء في أنبوب الغاز ، ويحصل عندئذ على ما يسمى بقطران الفحم ( قار الفحم coal-tar ) ، الذي يفصل الى أجزاء ( fractions ) في أجهزة تشبه الأجهزة المستخدمة في تقطير البترول . ويحضر من هذا القطران النفثالين والأنتراسين والفينولات ومزيج من الهيدروكربونات ( زيوت ) يستخدم كمذيب لنشريب العوارض وكمواد تعويم وغير ذلك .

تنصف الفئة الثانية بقدرتها على الذوبان في مذيبات عضوية كزيت السولار مثلا ، وهي تستخلص أثناء التسخين من المحلول المتكون . ويسمى الناتج عندئذ بالبتزول الخام . وهذا الأخير يجزأ بعملية تكرير التقطير حيث يحصل عندئذ على هيدروكربونات عطرية مستقلة تستخدم كمواد أولية في التخليق العضوى الصناعى . وبما أن غاز النشادر يعرقل هذه المرحلة من العملية لذا فإنه يستخلص سلفاً ويحول الى سماد نتروجينى .

يستفاد من غاز الكوك المنقى كوقود فى الأفران العالية مما يساعد على خفض استهلاك الكوك المخصص لهذا الغرض . وبما أن هذا الغاز يحوى كمية كبيرة من الهيدروجين لذا يفضل فصل هذا الأخير منه مسبقاً .

يوجد فى الوقت الحاضر اهتمام كبير نحو معالجة الوقود الصلب بتفاعله مع الهيدروجين أى ما يسمى بهدرجة ( hydrogenation ) الوقود الصلب . حاول أن توضح الأهمية العملية للهدرجة مستعينا لذلك بمعطيات الجدول السابق المتضمن تركيب مختلف أنواع الوقود بالإضافة الى معلوماتك حول الوضع الحالى لعلم الطاقة وآفاق تطوره .

#### أسئلة وواجبات

- ١ - اذكر العوامل التى تتعلق بها سرعة تكويك الفحم الحجري
- ٢ - لماذا يفضل تكويك مخلوط من فحوم متعددة الأصناف ( ما هى ؟ )
- ٣ - ما هى الشروط والمواصفات الواجب توفرها فى الفحم الحجري . المستخدم فى عملية التكويك ؟ اعط تفسيرا علميا لذلك .

- ٤ - ما هى عمليات تهيئة الفحم الحجري للتكويك ؟
- ٥ - لماذا يتم اختيار درجة حرارة التكويك وبما يتعلق اختيار درجة الحرارة العظمى ؟

- ٦ - ما هى عيوب عملية التكويك الدورية ؟
- ٧ - اذكر أهمية مصانع التكويك الكيميائية بالنسبة الى الانتاج الزراعى .

#### الباب العاشر . معالجة البترول

١ - أهمية البترول واتجاهات تطوير طرائق معالجته

متى بدأت معالجة البترول صناعيا ؟ نشأت صناعة معالجة البترول عندما تبين أنه يمكن الحصول منه على مادة رائعة للاضاءة هى الكيروسين ( kerosine ) .

ومع نمو صناعة الكيروسين ظهرت مسألة ملحة جدا وهى كيفية الاستفادة من الجزء الخفيف ، أى البترين ، والمتبقيات الثقيلة أى المازوت كيف حلت قضية الاستفادة من المازوت ( mazout ) ؟

فى الثمانينات من القرن الماضى بدأ المازوت يلعب دورا كبيرا كوقود للقطارات ووسائل النقل المائى ، كما ازداد دوره فى الصناعة وبخاصة كوقود لأفران التعدين . ولكن هل المازوت وقود فقط ؟ ألا يمكن الحصول منه على منتجات أكثر أهمية من الوقود نفسه ؟ لقد كانت هذه الأفكار تراود العالم الروسى المشهور د . ي . منديليف الذى أشار أكثر من مرة الى أن «البترول ليس وقودا» . فلقد دلت التجارب على أنه يمكن الحصول من المازوت المستخرج من بترول باكو ( مدينة فى الاتحاد السوفيتى على بحر قزوين ) على زيوت تزييق أو تشحيم ( lubricating oils ) عالية الجودة .

كيف حلت قضية الاستفادة من البترين ؟ تميزت نهاية القرن التاسع عشر بنجاحات فى مجال التكنيك حددت العديد من جوانب تطور هذا العلم خلال القرن اللاحق أى القرن العشرين . فقد تم اختراع المحركات

ما هي المواد التي تدخل في تركيب البترول والغازات الطبيعية ؟

تعلمون من الكيمياء العضوية أن الهيدروكربونات هي المكونات الأساسية للوقود الطبيعي الغازي والسائل حد سواء . فالميثان هو المكون الأساسي للغازات الطبيعية التي تستخرج من مكامن الغاز تحت الأرض . ويحتوي البترول على هيدروكربونات غازية مذابة فيه وهي تنفصل منه في الفرازات (separators) . وهذه الغازات المرافقة للبترول تختلف من حيث التركيب الكيميائي اختلافا جوهريا عن الغازات التي تستخرج من مكامنها الخاصة . إذ توجد فيها ، الى جانب الميثان كمية كبيرة من الهيدروكربونات البارافينية  $C_3 - C_4$  . يتألف البترول غالبا من الهيدروكربونات التي توجد الى جانبها كميات قليلة من المركبات العضوية الأكسجينية (كألاحماض النفتينية) والكبريتية (كالمركبات) والنيتروجينية (كقراثن البيريدن المهدرجة) والمركبات العضوية الفلزية . ان عدد الهيدروكربونات الموجودة في البترول كبير جدا . ففي البترين وحده المحضر من تقطير البترول تم اكتشاف حوالي ١٣٠ هيدروكربونا .

وبالإضافة الى الهيدروكربونات الغازية ، توجد مذابة في الهيدروكربونات السائلة المكونة أساسا للبترول هيدروكربونات صلبة في الشروط العادية . ويسمى مخلوط هذه الهيدروكربونات المستخلص من البترول بالبارافين .

### ٣ - العمليات الأولية في معالجة البترول والغاز المرافق

لا بد من استخدام طرائق كيميائية وفيزيائية مختلفة للحصول من مخلوط معقد من المواد على منتجات ذات خواص معلومة مسبقا بما في ذلك مواد مستقلة ذات درجة عالية من النقاوة . ولهذا الغرض يعتمد أولا الى تجزئة المادة الخام بالطرائق الفيزيائية الى اجزاء أصغر نوعا ما تتحول بالطرائق الكيميائية الى منتجات نهائية .

ذات الاحتراق الداخلي . ولهذا ازداد الطلب على البترين خلال العقد الأول من القرن العشرين أكثر من عشر مرات عما كان عليه سابقا . ولم يعد يكفي ذلك البترين الذي كان يحضر بتقطير البترول . عندئذ دخلت حيز التطبيق عملية كيميائية تدعى التكسير (cracking) الحراري للمنتجات الثقيلة .

وفي غضون ذلك ازداد التركيز على جودة ونوعية البترين ذلك أن معامل الكفاية (معامل الفعل المفيد coefficient of efficiency) في المحركات ذات الاحتراق الداخلي يزداد كلما ارتفعت نسبة انضغاط (compression ratio) مزيج الوقود . وهذا ما يلعب دورا كبيرا في وسائل النقل الأرضي ، وهو أكثر أهمية بالنسبة الى وسائل النقل الجوي (الطيران) التي بدأت تتطور بسرعة في العشرينات من القرن الحالي .

ما هي العمليات الكيميائية التي يمكن بواسطتها التحكم بتوجيه التفاعلات الكيميائية والحصول على منتجات ذات خواص معلومة مسبقا ؟

من المحتمل ألا ترددوا في الاجابة على هذا السؤال قائلين بوجود استخدام حفازات (مواد حفازة catalytses) ذات فعل انتقائي .

واليك المراحل الأساسية لتطور العمليات الحفزية في معالجة البترول : التكسير الحفزي (catalytic cracking) الذي يتيح ، خلافا للتكسير الحراري ، امكانية تحسين نوعية البترين ، والطرائق الحفزية في تنقية وتحسين نوعية منتجات البترول ، وأخيرا تحويل البترول والغازات الطبيعية الى مادة أولية كيميائية تحضر منها مواد أصلية خامة تستخدم في التخليقات الكيميائية كالهيدروجين والاثيلين والبروبيلين و البيوتيلينات والايزوبرن والأسيتيلين والهيدروكربونات العطرية والسيكلوهكسان وغيرها . ومن بين النجاحات التي تم احرازها مؤخرا في هذا المضمون نذكر استبدال حفازات التكسير الألومينوسيليكاتية (aluminosilicate) بحفازات أخرى زيوليتية (zeolites) وازدياد دور التكسير باشتراك الهيدروجين أي التكسير المهدرج (hydro-cracking) وكذلك اتساع رصيد الكيمياء من المواد الأولية عن طريق استخدام القطارات (distillates) الثقيلة على نطاق أوسع .

ما هي طرائق تجزئة الغاز المرافق ؟

لقد صادفتم مرارا احدى طرائق تجزئة المخاليط الغازية ألا وهي الطريقة الامتصاصية . فموجب هذه الطريقة تستخلص مكونات المخلول الغازي كل على حده بواسطة المذيبات كالبترين والليجروين في حالتنا هذه . فلاستخلاص الهيدروكربونات الخفيفة على أكمل وجه ممكن تجرى العملية تحت ضغط مرتفع وعند درجة حرارة منخفضة . تفصل الغازات الممتصة من المحلول ثم تجزأ بعملية تكرير التقطير . أما المذيب ، فيعاد من جديد الى برج الامتصاص .

ما هي طرائق تجزئة البترول ؟

إذا استعرضنا خواص المواد الداخلة في تركيب البترول ، قلنا بأن حل هذه المسألة يمكن أن يتم عن طريق التقطير . فنواتج التقطير ، أى القطارات ، يجب أن تحتوى على هيدروكربونات ذات درجات غليان تقع ضمن مجالات محددة تماما ، وهذا يعنى أن التجزئة يجب أن تكون دقيقة جدا . كما يجب أن يكون محصول المنتجات قريبا من وزن الهيدروكربونات الموافقة والموجودة في البترول . وينبغى أن تكون قدرة الأجهزة كبيرة جدا .

عند أية شروط ينبغى تقطير البترول ؟

تصوروا بأن البترول يجرى باستمرار فى انبوب مسخن من الخارج . عندئذ سترتفع درجة حرارته ولن تتصاعد الأبخرة منه ، فيصل مخلوط الأبخرة والسائل الى برج (عمود) تكرير التقطير . وهنا تتم تجزئة المتبقى السائل والأبخرة . والجهاز المذكور يعمل باستمرار وهو أوفر بكثير من الجهاز الذى يعمل دوريا .

يجب أن يسخن السائل (وهو يبلغ فى اليوم الواحد آلاف الاطنان من البترول) فى الفرن حتى الدرجة ٣٠٠ - ٣٣٠ م° ، وأن تجرى العملية بسرعة بشرط أن تستهلك أقل كمية ممكنة من الوقود .

والسؤال الآن هو كيف تعمل هذه الأفران ؟

يمر البترول خلال أنابيب معدنية تسخن من الخارج بنواتج احتراق المازوت أو غاز الاحتراق . ويكون اتجاه سيره أساسا معاكسا لاتجاه سير غازات الوقود ، فهو يدخل الى الانبوب السفلى من الغرفة ثم يمر خلال جميع الأنابيب الموجودة فيها من الأسفل الى الأعلى . وهنا يحدث فرق كبير فى درجتى حرارة غازات الوقود والبترول . لذا تجرى العملية بسرعة ويستفاد من الحرارة الناشئة على أكمل وجه . أما غازات الاحتراق ، فتبرد حتى الدرجة ٢٥٠ م° تقريبا .

يصل السائل مع الأبخرة الساخنة الى برج تكرير التقطير حيث تنفصل هناك : اذ يسيل السائل نحو الأسفل بينما ترتفع الأبخرة نحو الأعلى .

كيف يمكن تحقيق تبريد تدريجى للأبخرة عند انتقالها الى أعلى البرج والمحافظة على فرق معين بين درجتى حرارة هذه الأبخرة لدى دخولها وخروجها من البرج ؟ يتم ذلك بأن يدفع الى أعلى البرج قسم من ناتج تكثيف (condensate) البترين الخفيف وهو فى حالة مكثفة ومبردة . وعلى هذا الأساس تكون العملية فى برج تكرير التقطير متعاكسة الاتجاه (counter-current) ، وبما أن هذه العملية لامتنجاسة ، لذا يجب أن يكون سطح تلامس الأبخرة المتصاعدة الى الأعلى مع السائل المنحدر نحو الأسفل كبيرا الى حد كاف .

توضع عادة فى أبراج تكرير التقطير ألواح ذات ثقب تمر منها الأبخرة وأنبوبة يسيل فيها السائل المتجمع على هذه الألواح .

تسحب من البرج القطارات التالية : القطارة البترينية (ويتراوح مجال غليانها بين ٤٠ م° و ٢٠٠ م°) والليجروين (١٥٠ - ٢٣٠ م°) والكيروسين (١٨٠ - ٣٠٠ م°) والغازولين (٢٥٠ - ٣٦٠ م°) .

يبلغ محصول (مردود) البترين فى الأجهزة الحديثة ٩٩٪ . أما محصول جميع المنتجات الأخرى ، فيبلغ ٩٨٪ من الكمية الاجمالية .

ولتحضير زيوت التشحيم من المازوت يجزأ هذا الأخير الى أجزاء عن طريق التقطير . ومن الضرورى أن تجرى هذه العملية تحت التفريغ الشديد كى لا تتفكك المواد الخاضعة للمعالجة . هذا ويستخدم القطران المتبقى

بعد فصل الزيوت بالتقطير في صناعة البتومين ( القار bitumen ) ومواد أخرى .  
غالبا ما تجمع عمليتا تقطير البترول والمازوت في جهاز واحد ، الأمر  
الذي يسمح باسترجاع حرارة الاجزاء كاملة والاستفادة من الجهاز بصورة  
أكثر فعالية .

٤ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية للتفاعلات الجارية أثناء تكسير القطارات البترولية ( دون  
اشترك المواد الحفازة )

ما هي التفاعلات التي يمكن بواسطتها الحصول على هيدروكربونات  
خفيفة من هيدروكربونات أثقل ؟ من الطبيعي أن تكون اجابتكم على هذا  
السؤال هي الاستعانة بتفاعلات التفكك التي تنشأ الشروط الملائمة لها عند  
درجات حرارة مرتفعة .

بين ، اعتمادا على معلوماتك في الكيمياء العضوية ، واستنادا الى  
القوانين العامة لسير التفاعلات الكيميائية ، ماذا يحدث أثناء التسخين  
للهدروكربونات الداخلة في تركيب القطارات البترينية والمازوت ؟ اذا درسنا  
سلوك الهيدروكربونات البارافينية ، مثلا ، أثناء التسخين ( يقصد بذلك  
التسخين المعتدل بين الدرجتين ٤٠٠ و ٦٠٠ م تقريبا ) أمكن الافتراض  
بأنها تتفكك أولا مكونة هيدروكربونات بارافينية وأليفينية ، ومن ثم ينخفض  
ثباتها الحرارى كلما ازداد طول سلسلة الذرات الكربونية . كما أن محصول  
الهيدروكربونات الدنيا بما في ذلك الهيدروكربونات الغازية يرتفع باستمرار  
سير التفاعل .

٥ - الشروط المثلى لتكسير الحرارى

ما هي الشروط المطلوبة من عملية التكسير في الصناعة ؟ من الواضح  
أن محصول البترين يجب أن يكون أكبر ما يمكن بشرط ألا يؤثر ذلك سلبيا  
على جودته . أما كمية الكوك الناتجة ، فيجب أن تكون أقل ما يمكن .

ما هي درجة الحرارة المثلى ؟

يتراوح التوازن بارتفاع درجة الحرارة في اتجاه تكوين منتجات التفكك .  
كما تزداد سرعة التكسير وتصبح كبيرة جدا عند الدرجة ٥٠٠ م . اذن يجب  
أن تكون لكل نوع من أنواع المادة الأولية درجة حرارة مثلى معينة يبلغ عندها  
محصول البترين قيمته العظمى .

ما هو الضغط الأمثل ؟

ان ارتفاع الضغط يعيق تفاعلات التفكك ويخفض محصول المنتجات  
الغازية ، في حين يزداد من جرائه محصول البترين وتحسن شروط انتقال  
الحرارة ، كما تزداد انتاجية الجهاز ويقل استهلاك الوقود ، ولهذه الأسباب  
يجرى التكسير الحرارى تحت ضغوط مرتفعة .

٦ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتكسير الحفزي

ما هي المهمة الكيميائية للحفز في انتاج البترين ؟

يجب تغيير اتجاه التفاعلات الكيميائية التي يجرى اثناء تسخين  
المنتجات البترولية بحيث يغتنى البترين عندئذ بمواد مقاومة للانفجار ( *detonation* )  
كالايسوبارافينات والهيدروكربونات العطرية . اذن ، فمعيار  
جودة المواد الحفازة هنا ليس هو تعجيلها للتفاعلات بقدر ما هو انتقائيتها  
( *selectivity* ).

وتتمتع بمثل هذه الخواص أنواع الغضار الطبيعي التي تزداد انتقائيتها  
بعد معالجتها بالأحماض . وتعتبر الألومينوسيليكات الاصطناعية أكثر انتقائية  
من الغضار . ولقد تم الحصول في السنوات الأخيرة على زيوليتات اصطناعية  
تمتاز بكون أبعاد المسامات في شبكتها البلورية متساوية ومتجانسة . وهذه  
الميزة هي التي سمحت باستخدام الزيوليتات المذكورة « كمتاخل جزئية »  
في التجزئة الدقيقة للمواد حسب أبعاد جزيئاتها . كما تبين أنها مواد حفازة  
رائعة في تكسير المنتجات البترولية . ان المواد الحفازة المستخدمة في عملية  
التكسير لا تعجل تكوين الهيدروكربونات السائلة الخفيفة فحسب بل وتعجل  
تكوين المنتجات الصلبة أيضا والتي تسمى شرطا بالكوك ، وهي مواد تحوى



- ١- يحتوى كل من الغاز المرافق والبتترول والغاز الطبيعي على مركبات الكبريت . فهل يمكن الاستفادة من هذه المركبات وكيف يتم ذلك ؟
- ٢- ركب جهازا مخبريا من الزجاج يعمل باستمرار ويخصص لتقطير البترول مع تجزئة السائل والبخار . اجر تجربة على ذلك .
- ٣- ارسم الواح برج تكرير التقطير وأشر بالأسهم الى اتجاه حركة كل من السائل والبخار مع تبيان تركيب كل منهما .
- ٤- هل صحيح القول بأن التكسير عملية تفكك ( هكذا تعنى الترجمة الحرفية لهذه الكلمة من اللغة الانكليزية ) ؟
- ٥- كيف يؤثر ارتفاع الضغط على توازن تفاعلات تفكك الهيدروكربونات البارافينية ؟
- ٦- قارن بين الأكسدة الحفزية لغاز النشادر والتكسير الحفزي . ما هي أوجه التشابه والتباين بين هاتين العمليتين ؟

### الباب الحادى عشر . المعالجة الكيميائية للميثان

١- ما هي المنتجات الكيميائية التي تحضر من الميثان ؟

الكل يعلم بأن الغاز الطبيعي وقود صناعى ومزئى ثمين ، الا أن دوره كمادة أولية هامة فى الصناعة الكيميائية ليس معروفا على نطاق واسع . فلقد حاز الميثان خلال فترة قصيرة على مكانة هامة نظرا لأنه يعطى بسهولة مركبات ذات قدرة تفاعلية عالية . فهو يحول بأكسدة غير كاملة الى مزيج من الهيدروجين وأكسيد الكربون يحتوى عند شروط معينة على الأستيلين أيضا . ويحضر منه بالتكسير الهيدروجين والاسيتيلين ، وتعطى نترجنه ( nitration ) النيتروميثان ، ويحصل بكلورته ( chlorination ) على مشتقاته الكلورية ، كما يتكون سيان الهيدروجين بتفاعل الميثان مع النشادر والأكسيجين . وعلى أساس هذه المنتجات ( الأولية ) للمعالجة الكيميائية للغاز الطبيعي تم

نسبة عالية من الكربون وتتكون على سطح المواد الحفازة حيث تعزلها عن المواد المتفاعلة . ويكفى أن يستمر هذا العزل عدة دقائق كى يتعطل عمل المادة الحفازة .

٧- الشروط المثلى للتكسير الحرارى

الشروط المثلى هي الشروط التي تسمح بالحصول على وقود ذى جودة لازمة للتخليق . وبناء على القوانين العامة لتوجيه التفاعلات المعقدة ، فان محصول الناتج المطلوب يبلغ قيمته العظمى عند درجة حرارة معينة وبعد مرور فترة معينة على سير التفاعل . وتتراوح درجات الحرارة المثلى للتكسير ، تبعا لتركيب المادة الأولية ، بين ٤٤٠ و ٥٠٠ م ، ويجب أن يكون الضغط قريبا من الضغط الجوى .

كيف يتم التعامل بالمادة الحفازة التي تفقد فاعليتها بسرعة ؟

لا بد فى هذه الحالة من تناوب فترات عمل هذه المادة مع فترات حرق الكوك .

هل يمكن اجراء عملية مستمرة باشتراك مادة حفازة ينبغي تجديدها المرة الأخرى خلال بضع دقائق ؟

فى الوحدات الصناعية الضخمة تدور المادة الحفازة باستمرار فى حلقة تتضمن مفاعلا ( reactor ) ومجددا ( regenerator ) ، كما تطبق أساليب مختلفة لانتقال المادة الحفازة بما فى ذلك الانتقال فى « الطبقة الغالية » . يقع المفاعل فوق المجدد . وفى الانبوب المخصص لانتقال المادة الحفازة ترتفع هذه الأخيرة ( يتراوح قطر جسيماتها من ١٠ الى ١٥٠ ميكرون ) مع أبخرة المادة الأولية الى المفاعل الحاوى على الطبقة الغالية . وتختلط المادة الحفازة بسرعة مع الكتلة الموجودة فى المفاعل وأخيرا يسحب من المفاعل باستمرار قسم من المادة الحفازة التي تغطت بالكوك وترسل مع الهواء الى المجدد .

في الوقت الحاضر خلق صناعات هامة جدا . فالقسم الأكبر من المركبات النروجينية يصنع في الاتحاد السوفيتي من الغاز الطبيعي ولقد حلت محل الطريقة القديمة لتحضير الأستيلين من كرباميد الكالسيوم تحضيره من الميثان والتي تعتبر أكثر اقتصادية من الأولى . والأستيلين مادة أصلية في تحضير حمض الخليك وأنهيدريد الخليك والمذيبات العضوية الكلورية والمواد البلاستيكية (انداثن) والكاوتشوك الاصطناعي والألياف الكيميائية . ومن أكسيد الكربون والهيدروجين يصنع الميثانول يعتبر مادة أولية في تحضير الفورمالدهيد وبالتالي الراتينجات الفورمالدهيدية والبولي فورمالدهيد . كما تتطور صناعة الألدهيدات والكحولات على أساس تفاعل أكسيد الكربون والهيدروجين مع الأوليفينات . ويعتبر سيان الهيدروجين مادة أصلية في تحضير الأكريلونتريل وغيره من المنتجات الوسطية في صناعة الكاوتشوك الاصطناعي والمواد البلاستيكية والألياف الاصطناعية .

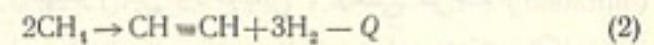
ان استهلاك الكيمياء للغاز الطبيعي يزداد بسرعة . وسندرس فيما يلي طرائق تحضير الهيدروجين وأكسيد الكربون والأستيلين من الميثان .

٢- ما هي تفاعلات تحضير الهيدروجين وأكسيد الكربون من الميثان ؟

تعلمون أن الميثان يتفكك أثناء التسخين مكونا الهيدروجين والسناج (هباب الفحم soot) :

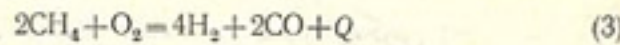


وتتكون عند درجات حرارة مرتفعة (١٥٠٠ - ١٦٠٠ م) الأوليفينات والأستيلين وميثيل الأستيلين وغيرها من الهيدروكربونات أيضا ، هذا وسنكتب معادلة التفاعل المؤدى الى تكوين الأستيلين والهيدروجين على النحو التالي :



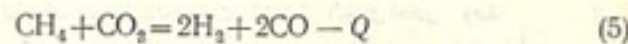
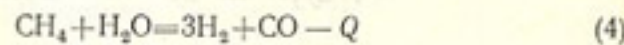
هل يجوز « تحرير » هيدروجين الميثان بالأكسدة غير الكاملة ؟ ما هي المؤكسدات الممكن استخدامها لهذا الغرض ؟ يتبادر الى الذهن في

أول الأمر استخدام الأوكسيجين بنسبة مول واحد منه لكل ٢ مول من  $\text{CH}_4$  :

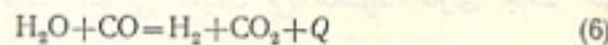


وفي حال استخدام الهواء بدلا من الأوكسيجين ، يتكون مزيج من النروجين والهيدروجين وأكسيد الكربون .

هذا ويمكن أيضا استخدام كل من بخار الماء وثاني أكسيد الكربون كمؤكسدات للميثان :

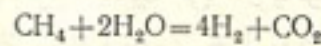


ان جميع التفاعلات المذكورة ماصة للحرارة باستثناء تفاعل واحد ناشر للحرارة . فكيف اذن تجرى العملية دون اعطائها حرارة من الخارج ، أى باعتمادها على حرارتها الذاتية ؟ اذا كان من الضروري الحصول على مخلوط من الهيدروجين وأكسيد الكربون أمكن جمع التفاعلين (3) و (4) ، بينما يجمع التفاعلات (2) و (3) عند تحضير الأستيلين. هذا ويستخدم أكسيد الكربون المتكون أثناء صناعة الهيدروجين ومخلوط من الهيدروجين والنروجين كمادة مختزلة (مختزل reducer) :



علما بأنه تنطلق عندئذ كمية اضافية من الحرارة .

ما هي التفاعلات التي يفضل بواسطتها تحضير الهيدروجين وأكسيد الكربون ؟ ليس هناك جواب ذو مدلول واحد على هذا السؤال فجميع التفاعلات المذكورة تستخدم لهذا الغرض وذلك تبعا لشروط حدوثها ، علما بأن الاهتمام الأكبر قد انصب على التفاعلين (4) و (6) اذ نحصل بجمع معادلتيهما على ما يلي :



وهذا يعنى أن استهلاك مول واحد من الميثان يعطى أربعة مولات من الهيدروجين.

٣- الخواص الكيميائية الفيزيائية لأكسدة الميثان غير الكاملة ببخار الماء

ان تفاعل الميثان مع بخار الماء ماص للحرارة وعكوس :



ما هي الطرائق الثلاثة التي يمكن بموجبها رفع النسبة التوازنية لتحويل الميثان ؟

وندرج أدناه معطيات كمية حول هذا التوازن :

النسبة التوازنية لتحويل الميثان تحت الضغط الجوي العادي وعند درجات حرارة مختلفة ( النسبة الجزئية  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2$  )

النسبة المئوية (%) لتحويل $\text{CH}_4$	درجة الحرارة المثوية
40.9	527
73.4	627
95.8	727
99.6	827

احسب شفاهيا التركيز التوازني للميثان في مخلوط غازي جاف عند الدرجة  $827^\circ \text{C}$  .

الجواب : حوالي ٠,١٪ حجما .

ينتج من ذلك أن التوازن يتزاح بأكماله تقريبا في اتجاه تكوين  $\text{CO}$  و  $\text{H}_2$  ، وذلك عند الدرجة  $827^\circ \text{C}$  وتحت الضغط الجوي العادي وفي حال وجود كمية من بخار الماء تبلغ ضعف الكمية القياسية .

اذن ، فتحت ضغوط أعلى من الضغط الجوي وفي الشروط الأخرى المذكورة أعلاه ، لا يمكن الحصول على غاز يحوي نسبة قليلة من الميثان . اذ نرى ، مثلا ، أن الغاز الجاف يحوي حوالي ١٠٪ ميثان عندما يكون ضغط المخلوط المتوازن  $1,962$  ميغاباسكال .

النسبة التوازنية لتحويل الميثان عند الدرجة  $827^\circ \text{C}$  م ( النسبة الجزئية  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4 = 2$  ) وتحت ضغوط مختلفة

الضغط مقدرا ؛ MPa	النسبة المئوية (%) لتحويل $\text{CH}_4$
٠,٠٩٨١	٩٩,٦
٠,٤٩	٩٢,٦
٠,٩٨١	٨٢,٢
١,٩٦٢	٦٧,٩
٢,٩٤٣	٥٩,١

وهذا يعني أنه حتى في حال وجود فائض كبير من بخار الماء تبقى في الشروط المذكورة أعلاه كمية كبيرة من الميثان غير المتفاعل . أما أكسيد الكربون المتكون ، فيتفاعل فيما بعد مع بخار الماء . ولكن يمكن اختيار شروط يتم عندها انزياح توازن التفاعل (6) في اتجاه المواد الأصلية . ولهذا ينظر الى التفاعل (4) على أنه تفاعل بسيط .

النسبة التوازنية لتحويل الميثان في الدرجة  $827^\circ \text{C}$  م وتحت الضغط  $1,962$  ميغاباسكال وعند نسب  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$  جزئية مختلفة

النسبة المئوية (%) لتحويل $\text{CH}_4$	النسبة $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$
٦٧,٩	٢
٨٦,٩	٤
٩٤,٣	٦

سرعة تفاعل الميثان مع بخار الماء : ان سرعة تفاعل الميثان مع بخار الماء عند الدرجة  $700 - 800^\circ \text{C}$  م صغيرة جدا . وهي تزداد بارتفاع درجة الحرارة . الا أن هذا التفاعل يجري في وجود المواد الحفازة وبالقرب من الدرجة  $800^\circ \text{C}$  م بسرعة كبيرة . والمادة الحفازة الأكثر فاعلية في هذا التفاعل هي فلز النيكل المحمول على أكسيد الألومنيوم . ويلاحظ عند الدرجة

٨٠٠ م وتحت الضغط الجوي العادى وعندما تبلغ كمية بخار الماء ضعف الكمية القياسية أن حالة التوازن تتحقق فى حال دفع ٣١٠٠ م من المخلوط لقياسية وباشتراك مادة حفازة من النيكل . فعند هذه الشروط بالذات تم الغازى البخارى (محسوبة على أساس الشروط العادية) لكل ٣١ م من المادة لأول مرة تنفيذ هذه العملية صناعيا فى عام ١٩٣٠ .

الحفازة خلال دقيقة واحدة - وعندئذ لا يبقى فى المخلوط الغازى سوى ٠,٣٪ ميثان . وتزداد كثيرا سرعة التفاعل كلما صغرت جسيمات المادة الحفازة . فهى تزداد مثلا أكثر من أربع مرات عندما يتناقص قطر الجسيمات من ٥ الى ١ ملى ميكرون . والمواد الحفازة هنا ثابتة وتحفظ بفاعليتها لعدة سنوات (ست سنوات وأكثر) . وهى تتلوث وتتسم بمركبات الكبريت .

#### ٤- الشروط المثلى لتفاعل الميثان مع بخار الماء

ما هو المعيار الأساسى للحالة المثلى لأكسدة الميثان غير الكاملة ؟ وضع المادة الحفازة فى أنابيب تسخن من الخارج بغاز الاحتراق . أما الحرارة الى أية فصيلة من التفاعلات يسمى التفاعل المدروس ؟ حاول بنفسك انتقاء الشروط المثلى : درجة الحرارة ، والضغط ، وتركيب المخلوط الغازى . تسخين الغاز الطبيعى وبخار الماء مسبقا وفى انتاج بخار الماء وأغراض أخرى . وضع سير العملية التكنولوجية (مخطط العملية) وتركيب المفاعل .

يراعى ، لدى اجراء هذا التفاعل فى المصانع التتروجينية ، أن يحتوى المخلوط الغازى الناتج على أقل ما يمكن من الميثان ، أى أن تكون نسبة تحول الميثان (مقدرة بالنسبة المثوية الى الكمية الأصلية) أكبر ما يمكن . أما المعيار الأساسى للحالة المثلى هنا ، فهو التركيز المنخفض للميثان فى المخلوط الغازى المتكون .

هناك سببان يحتمان أن تكون نسبة تحول الميثان عالية . اذكر هذين السببين . كم تبلغ نسبة الميثان المسموح بقاؤها فى المخلوط الغازى ؟

ينتج من المعطيات الكيميائية - الفيزيائية أن هذا التفاعل من الفصيلة الثانية . وهو تفاعل حفزى لا متجانس . وينبغى اجراؤه فى شروط يكون عندها التوازن مزاحا بأكمله تقريبا فى اتجاه تكوين منتجات التفاعل وعلى أن يتحقق هذا التوازن بسرعة كافية . وهذا ما يتم فعلا تحت الضغط الجوى

ارسم المخطط التكنولوجى للاجهزة التى استخدمت أولا فى أكسدة الميثان غير الكاملة ثم وضع تركيب المفاعل .

ان المادة الأولية المستخدمة هنا هى الغاز الطبيعى الغنى بالميثان . يتألف العملية من المراحل الأساسية التالية : تنقية الغاز من الشوائب السامة ونسخينه وخلطه مع بخار الماء الساخن ، ثم اجراء التفاعل الحفزى وتبريد المخلوط الغازى البخارى المتكون . وبما أن التفاعل ماص للحرارة ، لذا لا بد من توصيل الحرارة الى منطقة الحفز . ولهذا الغرض ، يلجأ ، مثلا ، الى وضع المادة الحفازة فى أنابيب تسخن من الخارج بغاز الاحتراق . أما الحرارة التى تحملها غازات الاحتراق وغازات التفاعل من جهاز التلامس ، فتستخدم لتسخين الغاز الطبيعى وبخار الماء مسبقا وفى انتاج بخار الماء وأغراض أخرى . فتش عن العيوب أو النواقص الموجودة فى مخطط العملية أخذا بعين الاعتبار المتطلبات الحديثة فى هذا المجال .

يصل الغاز الطبيعى الى المصنع وهو تحت ضغط مرتفع ، كما أن خليق كل من النشادر والميثانول يتم هو الآخر تحت ضغط عال . فهل فضل اجراء العملية الوسطية ، أى انتاج مخلوط من الهيدروجين والتتروجين ومخلوط الهيدروجين وأكسيد الكربون ، تحت الضغط الجوى العادى ؟ بالإضافة لذلك ، فانكم تعلمون أنه كلما ارتفعت وكبرت قدرة الجهاز قلت وظيفات الرأسمال النوعية وارتفعت انتاجية العمل وانخفضت تكاليف التشغيل الاستثمار . ولهذا يجب أن تكبر وتضخم المفاعلات المستخدمة فى معالجة الميثان الى أقصى حد ممكن . هذا ويستحسن صنع مفاعلات ذات قدرة كبيرة حيث تجرى فيها العملية تحت ضغط مرتفع .

تذكروا الآن قانونا هاما فى توجيه التفاعلات الكيميائية فى الصناعة

ألا وهو الاستفادة الثامة من الحرارة التي تحملها معها نواتج التفاعل الساخنة وغازات الاحتراق وغيرها . ولقد تعرفتم سابقا على حالات يطبق فيها ضغط مرتفع بهدف الاستفادة الفعالة من حرارة الغازات وبخار الماء .

ما هي النتيجة التي يمكن التوصل إليها استنادا الى هذا التقييم لطريقة صناعة المخروط الغازي ؟

يستحسن اجراء العملية تحت ضغط مساو لضغط الغاز الطبيعي الوارد الى المصنع . عندئذ ينخفض استهلاك الطاقة اللازمة فيما بعد لضغط المخروط الغازي الناتج وتقل حجوم الأجهزة كلها وتزداد نسبة الحرارة المستفادة كما يسهل تصميم أجهزة ذات قدرة كبيرة . بيد أن توازن التفاعل يتزاح أثناء ارتفاع الضغط في الاتجاه غير الملائم حيث يصبح عندئذ تركيز الميثان في المخروط الغازي الناتج أعلى الحد المقرر له .

ما هي الشروط المثلى للتلامس في جهاز تجري العملية فيه تحت ضغط قدره ١,٩٦٢ ميغاباسكال ؟ يجب انهاء العملية عند الدرجة ٩٠٠-٩٥٠ م وذلك بهدف خفض تركيز الميثان حتى التركيز المطلوب . الا أنه من المتعذر المحافظة على مثل هذه الدرجة في أنابيب مصنوعة من فولاذ صامد للحرارة وتحت ضغط يبلغ ١,٩٦٢ ميغاباسكال . إذن ، فلا بد هنا من استخدام مفاعل آخر يتألف من برج مبطن بمواد صامدة للحرارة ومملؤ بالمادة الحفازة . يصل المخروط الغازي البخاري الى هذا المفاعل قادما من المفاعلات الانبوية كما يصل اليه الهواء اللازم لحرق قسم من الميثان بغية رفع درجة الحرارة .

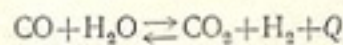
ألا يجوز اجراء العملية كلها دون اللجوء الى تمويئها لحرارة من الخارج ، ذلك أن التموين المذكور مرتبط بصعوبات تصميمية كبيرة ؟ لقد جرى في الاتحاد السوفيتي تصميم وتنفيذ طريقة حرارية ذاتية كهذه . وهي تقوم على مبدأ الجمع بين التفاعل الماص للحرارة (تفاعل الميثان مع بخار الماء) والتفاعل الناشر للحرارة) تفاعل الميثان مع الأكسجين التجاري أو أكسجين الهواء) . ففي أول الأمر كانت هذه العملية تجري تحت ضغط قريب من

الضغط الجوي ثم طورت فيما بعد وأصبحت تجري تحت ضغط يبلغ حوالي ٢ ميغاباسكال .

لقد توصلنا ، اعتمادا على المعطيات الكيميائية - الفيزيائية السابقة ، الى نتيجة مفادها أن اجراء أكسدة الميثان غير الكاملة بسرعة كافية ودون مواد حفازة يمكن أن يتم عند درجة حرارة عالية تبلغ حوالي ١٤٠٠ م . فما هي إذن أفضلية الأكسدة اللاحفزية للميثان بالأكسجين على أكسدته الحفزية ؟ في العملية الأولى يستغنى عن التنقية الدقيقة للغاز ، والتي تعتبر غالية الثمن . ويمكن أن تستخدم فيها مختلف أنواع المواد الأولية وليس فقط الغاز الطبيعي وإنما غازات الوقود الأخرى والوقود السائل بما في ذلك المازوت أيضا . وعندما تجري هذه العملية تحت ضغط قدره ٣ ميغاباسكال وبوجود فائض قليل من الأكسجين فإنه يتكون عندئذ مخروط غازي يحتوي فقط على ٠,٤٪ ميثان .

٥ - اختزال الهيدروجين من الماء أثناء تفاعله مع أكسيد الكربون CO

يتكون أثناء أكسدة الميثان غير الكاملة كل من الهيدروجين وأكسيد الكربون . فاذا كان هذا المخروط مخصصا لتخليق النشادر ، وجب أن يفصل منه أكسيد الكربون ، الذي يفضل استخدامه في الحصول على الهيدروجين :

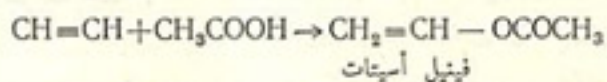
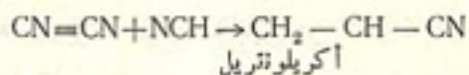
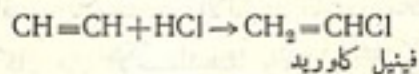
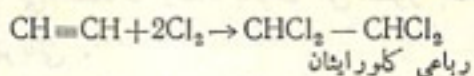
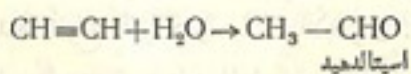


ان هذا التفاعل عكوس وناشر للحرارة ، الا أن أثره الحراري ليس كبيرا .

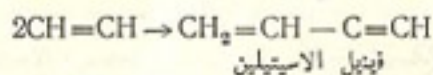
كيف يمكن رفع النسبة التوازنية لتحول CO ؟

يمكن رفع النسبة التوازنية لتحول CO بخفض درجة الحرارة وزيادة لفائض من بخار الماء . أما تغيير الضغط ، فلن يؤثر على حالة التوازن . ويتزاح لتوازن كليا عند الدرجة ٣٥٠ م وعندما تكون كمية بخار الماء ضعف الكمية القياسية . وتتلخص المشكلة هنا في اجراء التفاعل عند هذه الشروط بسرعة كافية . فالتفاعل بين الغازات لا يجري عند هذه الدرجة ولا عند درجات أعلى بقليل الا أنه تم اكتشاف مواد حفازة تعجل التفاعل بين الدرجتين ٣٥٠ - ٤٠٠ م .

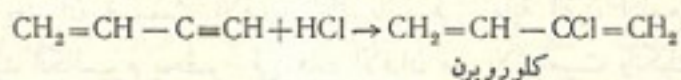
جراء ذلك مواد ذات رابطة ثنائية ومركبات مشبعة . والبعض من هذه التفاعلات يطبق على نطاق واسع في الصناعة :



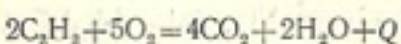
ويتكون فينيل الأسيتيلين لدى تمرير الأسيتيلين خلال محلول مشبع من كلوريد النحاس عند الدرجة ٨٠° م :



وتفاعل فينيل الأسيتيلين مع حمض الهيدروكلوريك يتكون الكلوروبرين الذي يعتبر المونومر الرئيسي في الكاوتشوك الصناعي . وهو يتمتع بخواص فريدة وشميئة جدا :



ان التفاعل الأول بين التفاعلات السابقة هو حجر الأساس في صناعة كل من الأسيتالدهيد وحمض الخليك . ويحضر من رباعي كلور ايثان الناتج من التفاعل الثاني مذيب فعال هو ثلاثي كلور ايثيلين . ويستخدم الفينيل كلوريد في تحضير البولي فينيل كلوريد والمواد البلاستيكية المصنعة على أساسه . ويستفاد من الأكريلونتريل في تحضير أنواع الكاوتشوك والألياف الكيميائية . هذا ولا بد من الإشارة إلى أن صناعة الكلوروبرين :



اختر الشروط المثلى لتفاعل  $\text{H}_2\text{O}$  مع  $\text{CO}$  وذلك استنادا الى القوانين المعلومة لديك . انتبه الى أن الخواص الكيميائية - الفيزيائية للتفاعل المدروس هي نفسها عند تفاعل أكسدة أكسيد الكبريت  $\text{SO}_2$  : فهو تفاعل بسيط عكوس وناشر للحرارة وحفزى لا متجانس . ما هي الشروط والمواد المطلوبة من المواد الحفازة ؟ هل يجب هنا وجود فائض من بخار الماء ؟ ما هو النظام الحرارى الأمثل ؟ هل يمكن اجراء التفاعل تحت ضغط مرتفع ؟ ( انتبه الى أن المخروط الغازى الناتج من الميثان يقع تحت ضغط قدره ٢-٣ ميغاباسكال ) . ما هو تصميم جهاز التلامس ؟ بعد أن تحلل وتناقش بنفسك القضية المطروحة للبحث ، قارن أجوبتك بالمعطيات المدرجة أدناه والتي تم الحصول عليها أثناء العمل في المصانع .

يحتوى المخروط الوارد الى الجهاز ( النسب التالية محسوبة على أساس الغاز الجاف ) على  $\text{H}_2$  ٥٧% و  $\text{CO}$  ١١% و  $\text{CO}_2$  ٩% و  $\text{N}_2$  ٢٢,٧٥% و  $\text{CH}_4$  ٠,٢٥% ( يبلغ الضغط حوالى ٣ ميغاباسكال ودرجة الحرارة حوالى ٩٥٠° م ) . ويبرد فى المرجل البخارى . ثم يصل الى المفاعل ، ودرجة حرارته أعلى من ٤٠٠° م ، حيث يحل على مادة حفازة من الحديد والكروم تكون فعالة وثابتة عند درجات حرارة عالية نسبيا . بعد ذلك يبرد الخليط فى المفاعل أثناء رش الماء ثم يمر خلال طبقة من مادة حفازة ( من الزنك والكروم والنحاس ) ذات درجة حرارة منخفضة . يبرد المخروط الناتج ثم يرسل لتنتيقته من ثانى أكسيد الكربون  $\text{CO}_2$  الى برج امتصاص يحتوى على محلول من أحادى اثنول أمين .

لماذا تستخدم هنا مادتان حفازتان ؟ لماذا يفضل تبريد المخروط الغازى البخارى برشه بالماء . ما هي العمليات الفيزيائية الحادثة عندئذ ؟

#### ٦- خواص الاسيتيلين وتطبيقاته

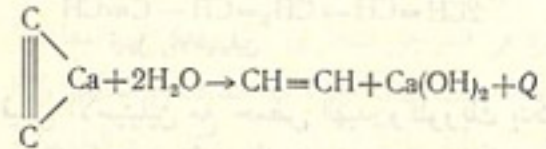
يتألف جزيء الاسيتيلين من ذرتي كربون تجمع بينهما ثلاث روابط ومن ذرتين متحركتين من الهيدروجين ولهذا فهو يتمتع بقدرة على التفاعل : اذ يدخل بسهولة فى تفاعلات الضم والاستبدال (الابدال) حيث تتكون من

وكما تعلمون ، فإن هذا التفاعل يستغل على نطاق واسع في الصناعة ، ذلك أن درجة حرارة احتراق الأستيلين في الأكسجين تزيد عن ٣٠٠٠ م ، وهي الدرجة التي تنصهر عندها أنواع الفولاذ والسبائك الأخرى . ولا يزال الأستيلين يستعمل بشكل واسع في الصناعة والبناء بالرغم من تطور عمليتي لحام وقص الفلزات بالقوس الكهربائي .

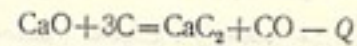
وأخيرا ظهر منافس للأستيلين الأثيلين الذي يمكن أن يحضر منه بطريقة أرخص ثمنا كل من الأستالدهيد والفينيل كلوريد والأكريلونترينك والفينيل أسيتات . هذا ويزداد انتاج الاثيلين من الغازات المرافقة للبتروك كما يتطور بوتائر سريعة جدا .

#### ٧- طرائق تحضير الأستيلين

في عام ١٨٦٢ اكتشف ف . فيلر تفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء:



وأصبح هذا التفاعل حجر الأساس في عملية الانتاج الصناعي للأستيلين وبخاصة بعد أن صممت الأفران الكهربائية في نهاية القرن التاسع عشر . وبدأ كربيد الكالسيوم يحضر في هذه الأفران من الانتراسيت والكوك والكلس (أكسيد الكالسيوم) :



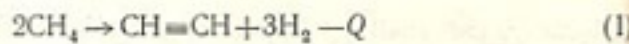
ما هو العيب الرئيسي في هذه العملية ؟ ان الأثر الحرارى لهذا التفاعل الماص للحرارة كبير . وتستهلك كمية كبيرة من الطاقة الكهربائية على تسخين وصهر المادة الأولية . والتفاعل بين أكسيد الكالسيوم والكربون لا يجرى بسرعة الا عند درجات حرارة عالية الأمر الذي ينجم عنه ضياع كمية كبيرة من الحرارة : اذ يصل استهلاك الطاقة الكهربائية للحصول على طن واحد من الأستيلين الى ١١٥٠٠ كيلوواط ساعة . الا أن هذه الطريقة ذات جوانب

ايجابية أيضا . فباستخدامها يحصل مباشرة على أستيلين مركز (تركيزه أعلى من ٩٩٪) ضرورى للتخليقات العضوية . وقد أجريت على هذه العملية عدة تحسينات ( كتضخيم الأفران ، والأتمتة والتحول الى أجهزة مغلقة تعمل باستمرار واستخدام أكسيد الكربون CO) أدت الى خفض استهلاك الطاقة الكهربائية اللازمة لانتاج كربيد الكالسيوم وتحسين ظروف العمل التي كانت قاسية جدا في السابق .

ولقد تركز الاهتمام حول قضية الاستفادة كيميائيا من الغاز الطبيعي والبتروك بعد أن ازداد استخراجها كثيرا . والواقع أن الانتقال من الهيدروكربونات البارافينية الى الأستيلين لم يكن سهلا أبدا . بيد أن نتائج الأبحاث التي اجريت في هذا المضمار أكدت الفعالية الاقتصادية لانتاج الأستيلين من الهيدروكربونات الطبيعية . والآن يستمر تطوير وتحسين هاتين الطريقتين . وسندرس فيما يلي تحضير الأستيلين من الهيدروكربونات .

#### ٨- الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل تحضير الأستيلين من الميثان

عند تسخين الميثان والهيدروكربونات الأخرى حتى درجة حرارة عالية جدا يتكون مخلوط غازي يحتوي ، الى جانب الهيدروجين والميثان غير المتفاعل ، على الاثيلين وأوليفينات أخرى والأستيلين وهيدروكربونات أستيلينية وهيدروكربونات عطرية . كما يتكون السناج (هباب الفحم) أيضا . ويدل هذا العدد الكبير من المنتجات على أن العملية المذكورة معقدة . فهي تتضمن ، كما يبدو ، عددا من التفاعلات التي تجرى بصورة متوازية ومتناوبة على حد سواء . وسنفرد من بينها التفاعل المؤدى الى تكوين الأستيلين



وهذا التفاعل ماص للحرارة وعكوس . وينتراح توازنه أثناء ارتفاع درجة الحرارة في اتجاه تكوين الأستيلين والهيدروجين . وفيما يلي جدول يبين المعطيات الكمية الخاصة بتوازن التفاعل والتي تم الحصول عليها بطريقة حسابية :

النسبة التوازنية لتحول الميثان الى أستيلين تحت الضغط الجوي

درجة الحرارة المثوية	النسبة المثوية (%) لتحويل CH <sub>4</sub>
٧٢٧	١,٥٣
٩٢٧	١١,٨٠
١١٢٧	٤٦,٢٠
١٣٢٧	٨٤,٠٠
١٥٢٧	٩٦,٥٤
١٧٢٧	٩٩,٩٠

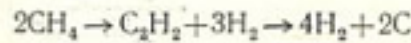
كيف تتعلق نسبة التحول التوازني للميثان الى أستيلين بضغط المخلوط الغازي؟ بما أنه يتكون من مولين من الغاز أربعة مولات من النواتج ، لذا فإن التوازن يتزاح عند انخفاض الضغط في اتجاه تكوين الأستيلين . وتدل الحسابات على أن النسبة التوازنية لتحويل الميثان تبلغ ٨٥,٤٥٪ عند الدرجة ١١٢٧°م وتحت ضغط قدره ٠,٠٩٨١ ميجاباسكال . ويتضح من هذه المعطيات أنه لو كان هذا التفاعل وحيدا ، لكان بالإمكان تحويل الميثان كله الى أستيلين عند درجة حرارة عالية . الا أن هذه الحسابات قد أجريت دون اعتبار التفاعلات الأخرى ، ذلك أن الميثان وبخاصة الأستيلين يتفككان أثناء التسخين ( وهذا ما يؤكد تشكل السناج ) .

كيف تتعلق النسبة التوازنية لتفكك الأستيلين بدرجة الحرارة والضغط؟ هذا التفاعل ناشر لحرارة ويجري دون تغير في عدد مولات الغازات :



يتزاح التوازن أثناء انخفاض درجة الحرارة في اتجاه تكوين منتجات التفكك وهو لا يتعلق بالضغط . وتدل الحسابات على أن نسبة الأستيلين أثناء التوازن وعند الدرجة ١٧٢٧°م تبلغ ٠,٠٨٪ (حجما) وهي تصل الى حوالي ٥٪ فقط عند الدرجة ٢٧٢٧°م . إذن ، فلدى حلول توازن التفاعل الثاني يصبح من المتعذر الحصول على الأستيلين ، خاصة وأن الميثان يتفكك

عند درجة حرارة عالية متحولا الى سناج وهيدروجين . وهنا يصبح الأستيلين ناتجا وسطيا ويتكون الهيدروجين والسناج كمنتجات نهائين :



تزداد سرعة هذين التفاعلين بارتفاع درجة الحرارة ، الا أن سرعة التفاعل الأول تصبح أكبر بكثير من سرعة التفاعل الثاني بين الدرجتين ١٢٠٠ و ١٥٠٠°م .

وبناء على قوانين التفاعلات المعقدة ، فإن محصول الناتج الوسطي (الأستيلين) يبلغ قيمة عظمى عند درجة حرارة معينة وبعد مرور فترة معينة على بدء التفاعل ، وهما الدرجة ١٥٠٠°م و الزمن ٠,٠٠٤ ثانية. وعند درجات أقل من الدرجة ١٠٠٠°م تصبح سرعة تفكك الأستيلين ضعيفة جدا لدرجة أن الأستيلين المتكون عند درجة حرارة عالية يبقى على حاله وهذا يعني أن التوازن يتجمد عندئذ .

#### ٩- الشروط المثلى لصناعة الأستيلين من الميثان

يتوقف تحديد درجة الحرارة المثلى والمدة المثلى للتفاعل على الحصول على مردود أعظمى من الأستيلين . ويستحسن رفع الضغط قليلا ( الى ٠,٤ - ٠,٥ ميجاباسكال ) نظرا لأن الاستفادة من حرارة غازات التفكك الحراري (pyrolysis) تتم تحت الضغط على نحو أفضل كما تسهل تنقية الغازات المذكورة عندئذ .

كيف يتم تأمين درجة حرارة عالية في منطفقة التفاعل؟

هناك عدة حلول لذلك نذكر منها على سبيل المثال طريقة الاستفادة من طاقة تفريغ القوس الكهربائي ، وطريقة خلط الهيدروكربونات مع غازات الاحتراق الساخنة المتكونة أثناء احتراق غاز الوقود . وتطبق في السنوات الأخيرة طريقة تشبه الطريقة التي تعرفنا عليها اثناء دراسة طرائق الحصول من الميثان على غازات تستعمل في تفاعلات التخليق وهي التفكك الحراري بالأوكسدة .

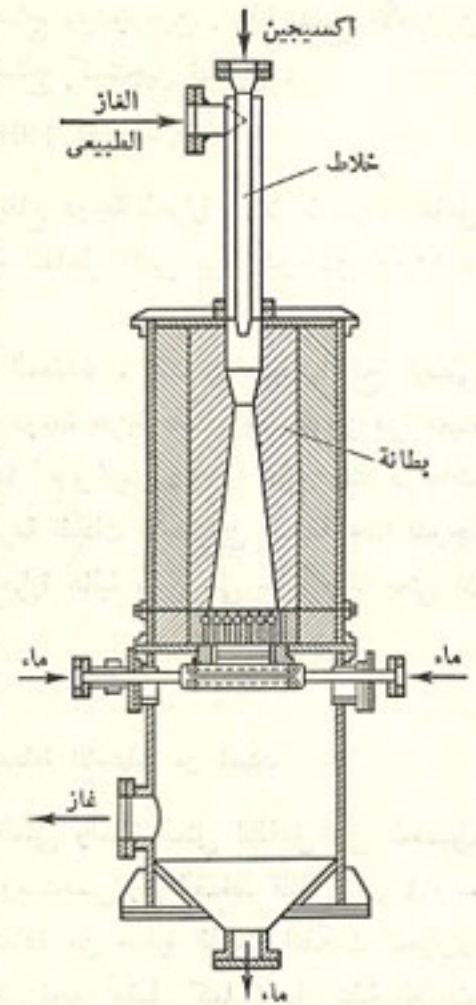


وهنا يحصل على أكسيد الكربون CO والهيدروجين كنواتجين ثانويين هامين .

ولخفض استهلاك الأكسجين يسخن مسبقا الغاز الطبيعي أو المادة الأولية الهيدروكربونية الأخرى مع الأكسجين في أفران انبوية تشبه من حيث التركيب الأفران المستخدمة أثناء معالجة البترول. وبعد ذلك يخلط الغازان جيدا ويمرران خلال مصابيح بشرط ألا يؤدي ذلك إلى انتقال شعلة المصباح إلى الخلاط. هذا ويتم مثلا إشعال المخلوط لدى خروجه من فتحات لوحة المصباح عن طريق إضافة منتجات الاحتراق الساخنة إليه (التثبيت الذاتي) .

وتلى ذلك عملية التنقية وهي عملية تشبه العملية المعروفة لديكم في تحضير أكسيد النتروجين NO من

نتروجين الهواء : اذ يرش ماء بارد من رشاشات خاصة على التيار الغازي (شكل ٢٩). ولا يجوز أن يسمح بحدوث تغيرات مهما كانت طفيفة، على شروط العملية وذلك لأن العملية تتحسس جدا بهذه التغيرات . ولهذا ينظم تركيب المخلوط اوتوماتيا حيث تمنع ألواح الوقاية في جهاز الطوارئ دخول الأكسجين في حال اللزوم أو تفتح المجال لدخول النتروجين بغية تخفيف المخلوط الغازي .



شكل ٢٩ : فرن التفكك الحراري للميثان بالأكسدة والحصول على الأستيلين

ان الجزء الأكبر من السناج يتفصل من الغاز مع ماء التبريد ، ومع ذلك فان التنقية النهائية للغاز من السناج تتم في برج مملؤ بالماء وفي المرشح الكهربائي .

ان تركيب المخلوط الغازي الناتج محسوبا على أساس الغاز الجاف ، هو كما يلي :  $C_2H_2$  %٨ و  $H_2$  %٥٥ و  $CO$  %٢٧ و  $CO_2$  %٣ (النسب هنا حجمية) . أما النسبة الباقية ، فنخص الميثان الذي لم يتفاعل والاكسجين والشوائب .

تحتاج أغلب الصناعات إلى أستيلين مركز ونقي . فكيف يستخلص هذا الأستيلين من المخلوط الغازي ؟ يمكن لهذا الغرض الاستعانة بمواد كالنشادر السائل ، أو ثنائي ميثيل فورماميد مثلا ، يكون فيها الأستيلين أكثر دويانا من مكونات المخلوط الغازي الأخرى . فمن المحلول الناتج يفصل الأستيلين بالتقطير أما المذيب ، فيستخدم من جديد لاستخلاص الأستيلين . وتتكون أثناء انتاج طن واحد من الأستيلين كمية مماثلة من أكسيد الكربون CO والهيدروجين . ويمكن الحصول من هذه الكميات على حوالي أربعة أطنان من النشادر أو ٣,٣ اطنان من الميثانول . وهذا يخفض سعر تكلفة جميع المواد الناتجة . وأخيرا يعتبر التفكك الحراري للميثان بالأكسدة مثلا على استخدام المادة الأولية بصورة مجمعة .

يحتاج كل مول من الميثان إلى ادخال حوالي ٠,٦ مول من الأكسجين إلى المفاعل . فلم لا يستحسن في هذه الحالة استعمال الهواء بدلا من الأكسجين الغالي الثمن ؟

اسئلة وواجبات :

- ١- يطلب تحضير وسيلة ايضاح تبين دور الغازات الطبيعية في الحياة العصرية .
- ٢- ماذا يحدد في المصانع درجة حرارة تفاعل الميثان مع بخار الماء ؟

٣- لماذا لا يجوز تحضير الهيدروجين بتفاعل الميثان مع بخار الماء في عملية ذات مرحلة واحدة ، وإنما يلجأ إلى تجزئة العملية إلى مرحلتين ؟  
٤- ما هي قوانين توجيه التفاعلات العكوسة البسيطة التي يستعان بها أثناء اختيار الشروط المثلى لصناعة الهيدروجين عن طريق تفاعل الميثان مع بخار الماء .

٥- ما هي قوانين الحفز التكنيكي المستخدمة أثناء انتقاء الشروط المثلى لصناعة الهيدروجين ؟

٦- كيف يطبق مبدأ تجديد الحرارة في صناعة الهيدروجين ؟

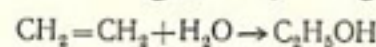
٧- ما هي مزايا طرائق صناعة نترات الأمونيوم والتكسير الحراري للمنتجات البترولية وتحضير الهيدروجين من الميثان تحت ضغط مرتفع ، وذلك بالمقارنة مع طرائق تحضيرها تحت الضغط الجوي العادي ؟

٨- حضر وسيلة ايضاح تعرض أهمية الأستيلين كمادة أولية كيميائية .  
٩- قارن بين مزايا وعيوب طريقتي انتاج الاستيلين : الطريقة الكريبيدية وطريقة التفكك الحراري للهيدروكربونات بالأكسدة .

١٠- ما هي الصفات المشتركة بين عمليتي التفكك الحراري للميثان بالأكسدة وتخليق أكسيد النتروجين NO ؟ علل ذلك .

الباب الثاني عشر. نزع الهيدروجين (dehydrogenation) من الهيدروكربونات صناعة الاثيلين والبروبيلين وثنائي الفينيل والايروبون والهيدروكربونات العطرية

دور الهيدروكربونات غير المشبعة في التخليق العضوي الصناعي تعتبر الألكينات (أو الأوليفينات) والأوليفينات الثنائية ، إلى جانب الهيدروجين وأكسيد الكربون ، أساس الصناعة الكيميائية الحديثة . فهي تتمتع بقدرة تفاعلية عالية : إذ تدخل في تفاعلات الضم والأكسدة والبلمرة . فمثلا ، يحصل من الاثيلين على الكحول الاثيلي (ولقد كان الاثيلين يحضر في الماضي القريب من الكحول الاثيلي) :

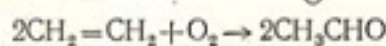
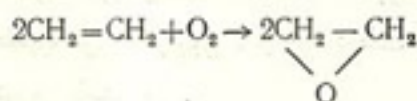


ويحصل بكلورة الاثيلين على ثنائي كلور ايثان :



ويحضر من هذا الأخير فينيل كلوريد (الذي يستخدم في انتاج المواد البلاستيكية) .

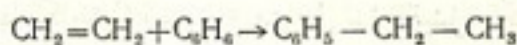
تؤدي أكسدة الاثيلين إلى الحصول على أهم مادتين في التخليق العضوي هما : أكسيد الاثيلين والأستالدهيد :



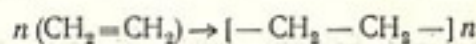
ولقد تطرقنا آنفا إلى تفاعلات الاثيلين والألكينات الأخرى مع أكسيد الكربون CO والهيدروجين ، والتي تؤدي إلى الحصول صناعيا على الألديدات والأحماض .

اكتب معادلة تفاعل تحضير بروبيونالدهيد بالتخليق الأوكسوي (oxo-synthesis) هكذا تسمى تفاعلات الألكينات مع أكسيد الكربون CO (والهيدروجين) .

وهناك تفاعل هام آخر هو ألكلة (alkylation) البترول التي تعطى اثيل بترول :



وبترع الهيدروجين من هذا الأخير يحصل على الستيرين .  
تؤدي بلمرة الاثيلين إلى الحصول على بولي الاثيلين :



ان تطبيقات الاثيلين هذه وغيرها تزداد وتنمو بسرعة بحيث أصبح الاثيلين الآن أكثر المواد الأولية استخداما في الصناعة وتحتل صناعة بولي الاثيلين المكان الأول في استهلاك الاثيلين ، وبلى ذلك صناعة أكسيد الاثيلين والكحول الاثيلي .

وتزداد أهمية البروبيلين عاما بعد عام . فبماهته (hydration) يحصل على مذيب جيد هو الكحول الايزوبروبيلي . وتؤدي أكسدته الى الحصول على أكسيد البروبيلين ، الذي يستخدم بدلا من أكسيد الاثيلين في العديد من التخليقات . أما التخليق الأوكسوي للبروبيلين . فيعطى n - بيوتير الدهيد وايزوبيوتير الدهيد . ويؤدي تفاعله مع النشادر والأكسجين (تفاعل التحلل الأموني بالأكسدة) الى تكوين الأكريلونتريل الذي يعتبر ناتجا وسطيا يستخدم في صناعة المواد البوليمرية ، كما أن تحضيره من البروبيلين أرخص بمرتين تقريبا من تحضيره من الأسيتيلين . وأخيرا دخلت صناعة بولي البروبيلين حيز التنفيذ وهي تتوسع باستمرار .

ولدى اكتشاف طريقة تحضير الفينول الأسيتون من هيدرو بيروكسيد ايزوبروبيل بتزول بدأ انتاج مئات الآلاف من الاطنان من الايزوبروبيل بتزول في العام . هذا ويحتل الايزوبروبيل بتزول المكان الأول بين المنتجات المحضرة من البروبيلين ، ويأتي بولي البروبيلين في المرتبة الثانية .

اكتب معادلات التفاعلات التي تتم بواسطتها معالجة البروبيلين في الصناعة .

يعتبر ١ ، ٣ - بيوتاديين (ثنائي فينيل) و ٢ - ميثيل - ١ ، ٣ - بيوتاديين (ايزوبرن) مونومرين أساسيين في تحضير أنواع من الكاوتشوك عالية الجودة أهمها الكاوتشوك المصنوع من بولي ثنائي الفينيل والكاوتشوك المصنوع من بولي الايزوبرن . وكلاهما من البوليمرات المنتظمة فراغيا .

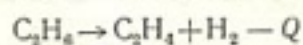
من أية مادة أولية تحضر الهيدروكربونات غير المشبعة ؟

لقد تعرفتم سابقا على بعض العمليات الصناعية التي تتكون فيها الهيدروكربونات غير المشبعة . ونذكر منها التكسير الحراري للمنتجات البترولية حيث يوجد في غازات التكسير عدد كبير من هذه المركبات . كما يوجد الاثيلين في غاز الكوك . ولقد كان هذان الغازان المصدر الرئيسي للهيدروكربونات غير المشبعة عندما كانت الحاجة اليها محدودة . الا أن استعراض المجالات التي تطبق

فيها الهيدروكربونات يؤكد أنها تحتل الآن في صناعة التخليق العضوي وضعا يحتم عدم الاقتصاد على المنتجات الثانوية كمصدر لها . ولهذا يجب استخدام الغازات المرافقة والقطارات البترولية كمواد أولية في هذا المجال .

٢ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لنزع الهيدروجين من الايثان

يرافق تفاعل نزع الهيدروجين من الايثان والهيدروكربونات البارافينية الأخرى امتصاص حرارة . وهو تفاعل عكوس ويتزاح توازنه في اتجاه تكوين منتجات التفاعل عند ارتفاع درجة الحرارة وانخفاض الضغط



ونورد فيما يلي معطيات تظهر التأثير الكمي لهذين العاملين على توازن التفاعل .

تجرى أثناء التفكك الحراري للايثان (التفكك عند درجات حرارة عالية) تفاعلات أخرى يؤكد تركيب منتجاتها على أنها متنوعة جدا . فمثلا ، تم الحصول عند الدرجة ٨٠٠°م وتحت الضغط الجوي وعندما يستمر التفاعل

درجة الحرارة المثوية	تركيز الاثيلين مقدرا بالنسب المثوية الحجمية تحت الضغط ٠,٤٩ ميجاباسكال
٦٢٧	٩,١
٨٢٧	٢٣,٣
١٠٢٧	٤٧,١

الضغط مقدارا بالميجاباسكال	تركيز الاثيلين مقدرا بالنسب المثوية الحجمية عند الدرجة ٨٢٧°م
٠,٤٩	٢٣,٣
٠,٩٨١	٢٧,٤
١,٩٦	٢٤,٠

١,٥ ثانية على مخلوط من المواد بالنسب الحجمية التالية :  $C_2H_4$  % ٣٦,٥ ،  $H_2$  % ٤٠,٨ ،  $CH_4$  % ٢,٩ و  $C_3H_8$  % ٠,٣ و  $C_2H_6$  % ٠,٦ و  $C_2H_2$  % ١,٢ و  $C_4H_{10}$  % ١٧,٢ غير متفاعل . هذا ويتكون عندئذ الكوك ومواد راتنجية أيضا .

وهناك منتجات ثانوية تتكون من جراء التفكك الحرارى للألكينات وبلمرتها وتحولها الى حلقات (cyclization) ، كما تتكون هذه المنتجات في تفاعلات أخرى يتصف بها التكسير الحرارى للهيدروكربونات .

اكتب معادلات تفاعلات التفكك الحرارى للايثان التى تتكون فيها جميع المنتجات المذكورة أعلاه .

تتغير سرعة التفكك الحرارى للايثان بارتفاع درجة الحرارة على النحو التالى : اذا اعتبرنا أن سرعة التفاعل عند الدرجة  $825^{\circ}C$  مساوية الواحد ، وجدنا أنها تساوى حوالى ١٥ عندما ترتفع درجة الحرارة بمقدار  $100^{\circ}C$  . الا أنه بناء على قوانين سير التفاعلات المعقدة ، فان محصول الايثيلين يبلغ قيمة عظمى عند درجة حرارة معينة . وتلاحظ مثل هذه العلاقة بالنسبة الى زمن التفاعل . وهذان العاملان ، أى درجة الحرارة وزمن التفاعل ، يرتبطان الواحد بالآخر : اذ أن ارتفاع درجة الحرارة يتطلب خفض زمن التفاعل بغية الحصول على محصول أعظمى من الايثيلين . وتشير المعطيات التجريبية الى أن المحصول الأعظمى (حوالى ٥٤ %) من الايثيلين يتحقق عند الدرجة  $825^{\circ}C$  وخلال زمن تفاعل يبلغ حوالى ثانية واحدة وذلك تحت الضغط الجوى وعندما تبلغ نسبة بخار الماء فى المادة الأولية ١٠ % . ومن مجمل المعطيات الكيميائية - الفيزيائية يمكن باختصار وصف التفاعل السابق بأنه ماص للحرارة معقد وعكوس ومتجانس .

### ٣ - الشروط المثلى لصناعة الايثيلين من الايثان

ينبغى أن يكون الهدف أثناء اختيار الشروط المثلى لهذه العملية هو

الحصول على أقل كمية ممكنة من المواد الثانوية الغازية والصلبة والراتنجية . ولتحقيق ذلك يستعان بقوانين توجيه التفاعلات العكوسة والمعقدة .

اختيار الضغط : يستحسن اجراء التفاعل تحت أخفض ضغط ممكن . ولكن يتعدى خلق جو مفرغ فى جهاز التفاعل . وبالإمكان خفض ضغط الغاز المعالج بطريق آخر هو تخفيفه ببخار الماء . فيفضل ذلك ، يتزاح التوازن فى الاتجاه المناسب ، وينخفض فى الوقت نفسه محصول المنتجات الثانوية ، وبخاصة الصلبة منها (لماذا ؟) .

اختيار درجة الحرارة وزمن التفاعل : عند ارتفاع درجة الحرارة يتزاح التوازن فى الاتجاه المطلوب وتزداد سرعة تكوين الايثيلين . الا أن الدور الحاسم هنا يعود الى تأثير كل من درجة الحرارة وزمن التفاعل على محصول الايثيلين بالنسبة الى الايثان غير المتفاعل .

ما هو المخطط التكنولوجى للعملية ؟ بما أن المخلوط الغازى يحتوى لدى خروجه من المفاعل على كمية كبيرة من الايثان غير المتفاعل ، لذا يجب أن يمرر الايثان خلال دورة كاملة (تشبه دورة مخلوط النروجين والهيدروجين فى صناعة النشادر) . ويتم ذلك بخلط الايثان الناتج من تجزئة الغاز المرافق ، أو المتكون من مصادر أخرى ، مع الغاز الدوار وبخار الماء ثم تسخين المخلوط حتى درجة الحرارة المثلى . ويتم التفكك الحرارى للايثان ، كما هو فى حالة البروبان ، فى أفران أنبوبية تستخدم فى أجهزة تقطير البترول والتكسير الحرارى للمنتجات البترولية ولكن عند درجات حرارة أعلى . ولهذا تصنع الأفران الانبوبية من أنواع متينة من الفولاذ السبائكى . ولقد صممت مفاعلات من نوع آخر تصل اليها الحرارة مباشرة عن طريق حامل حرارة حبيبي ساخن . وهذا الحامل اما أن يوجد فى المفاعل فى الطبقة «الغالية» أو أنه ينتقل فيه تحت تأثير قوة ثقله . وهذه المفاعلات أكثر فعالية ، وهى تعطى محصولا من المنتجات المطلوبة أعلى منه فى حالة الأفران الانبوبية .

يبرد المخلوط تبريدا سريعا (لماذا ، وكيف يتم ذلك ؟) فور خروجه من المنطقه الساخنة . فينفصل منه القطران والمواد الراتنجية أثناء التبريد

المستمر . هذا ومن الممكن فصل الغازات والحصول بشكل منفرد على الاثيلين والايثان وغيرها بطرائق مختلفة أكثرها انتشارا الطريقة المتبعة في تجزئة غاز الكوك بقصد الحصول على الهيدروجين . وهي تقوم على تبريد المخروط الغازي حتى درجات حرارة منخفضة جدا ثم تكرير تقطير الأجزاء (fractions) المتكونة . ويتسنى بهذه الطريقة فصل ٩٨ ٪ من الاثيلين الموجود في المخروط الغازي والحصول على منتج تبلغ نسبة الشوائب فيه ٠,٠٢ ٪ فقط .

استخدمت أثناء تصميم صناعة جديدة ، هي التفكك الحرارى للايثان ، القوانين العامة فى التكنولوجيا الكيميائية والتي تم اكتشافها سابقا ، كما تمت الاستفادة من التجربة الصناعية المكتسبة من صناعات المنتجات الأخرى . نظم جدولاً يبين هذه الروابط والعلاقات .

ما هي القوانين المستخدمة ؟ ما هي الصناعات التي استخدمت فيها هذه القوانين سابقا ؟

تم تنفيذ التفكك الحرارى للبروبان فى وقت لاحق ، وهو يشبه التفكك الحرارى للايثان . اكتب معادلات التفاعلات المؤدية الى تكوين البروبيلين والايثيلين . حدد درجة الحرارة المثلى فى عمليتى التفكك الحرارى للايثان والبروبان . هل يمكن القول بأن المخطط التكنولوجى لعملية التفكك الحرارى للبروبان وكذلك المفاعلات المستخدمة فيها تشبه تلك التى تستخدم فى التفكك الحرارى للايثان ؟

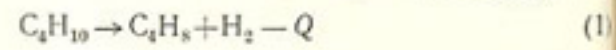
هل يمكن الحصول على الاثيلين والبروبيلين بالتفكك الحرارى للأجزاء السائلة الخفيفة من البترول ؟ يتوقف اختيار المادة الأولية على الظروف المحلية . فى الاتحاد السوفيتى ، مثلا ، تستخدم لهذا الغرض الهيدروكربونات السائلة والغازية على حد سواء ، وفى اليابان ، حيث لا يوجد بترول ولا غازات مرافقة ، يحضر الاثيلين بالتفكك الحرارى للأجزاء البترينية التى تتمتع بعدد اوكتانى منخفض ، بينما يحضر الاثيلين فى الولايات المتحدة الأمريكية بالتفكك الحرارى للغازات المرافقة للبترول .

٤ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل نزع الهيدروجين من n- البيوتان و n- البيوتيلينات ان أكثر الطرائق اقتصادية فى إنتاج ١ ، ٣ - البيوتادين (ثنائى الفينيل) هي الطرائق التى تستخدم المادة الأولية الرخيصة وهى الغاز المرافق للبترول أو غازات المعالجة البترولية . فمثلا ، يحتاج تحضير ثنائى الفينيل من البيوتان الى توظيفات رأسمالية تقبل ثلاث مرات عما هى عليه أثناء تحضيره من الكحول الاثيلى .

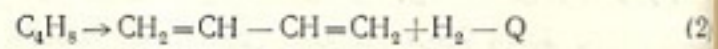
ويلاحظ أثناء تسخين البيوتيلينات (فى حال غياب المواد الحفازة) أن تفاعل الانقسام فى الرابطة C-C هو التفاعل الغالب نظرا لأن طاقة قطع الرابطة C-C (٢٧٢ كيلوجول/مول) أقل من طاقة قطع الرابطة C-H (٣٦٩ كيلوجول/مول) . هذا ويتكون أثناء التفكك الحرارى كل من الميثان والايثيلين والبروبيلين والايثان والبروبان والكوك ومواد راتنجية أيضا .

ما هي تفاعلات تكوين هذه المنتجات ؟ اكتب معادلات هذه التفاعلات .

ولكن هناك امكانية لتوجيه التفاعلات فى اتجاه تكوين منتجات عملية نزع الهيدروجين وذلك باستخدام مواد حفازة ذات فعل انتقائى . وهكذا يتكون أثناء نزع الهيدروجين من n- البيوتان مخلوط من n- البيوتيلينات :



وتتحول البيوتيلينات أثناء نزع الهيدروجين منها الى ثنائى فينيل . ويتم ذلك اما مباشرة أو بنتيجة التحول الايزومرى المتضمن انتقال الرابطة الثنائية :



يتزاح توازن كل من التفاعلين (1) و (2) أثناء ارتفاع درجة الحرارة وانخفاض الضغط فى اتجاه نزع الهيدروجين . يستخدم أكسيد الكروم Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> المترسب على أكسيد الألومنيوم كمادة حفازة فى تفاعل نزع الهيدروجين من البيوتان . وتتحسن انتقائية المادة

علاقة النسبة التوازنية لنزع الهيدروجين من n - البيوتان و n - البيوتيلينات بدرجة الحرارة (دون اعتبار التفاعلات الثانوية) وذلك تحت الضغط الجوي العادي

نسبة نزع الهيدروجين		درجة الحرارة المثوية
n - بيوتان	n - بيوتيلينات	
-	٢,٩	٤٠٠
١٥,١	١٣,٥	٥٠٠
٣٩,٦	٤٠,٦	٦٠٠
٧٠,٢	٧٥,٣	٧٠٠

ملائم بأن يتم في التفاعلين الأول والثاني دوران الكمية غير المتفاعلة من المواد الأصلية في حلقة مغلقة. إلا أن كون التفاعلين معقدين يحتم شروطا مثل (درجة الحرارة والضغط وزمن التلامس) يكون عندها محصول الناتج بالنسبة الى الكمية المتفاعلة من المادة الأولية أعظما. وهذه الشروط هي بالنسبة الى التفاعل الأول: درجة الحرارة ٥٨٠°م وزمن التلامس ٢ ثانية. أما التفاعل الثاني، فيتطلب شروطا أقسى وهي: درجة الحرارة حوالي ٦٥٠°م وضغط أبخرة البيوتيلينات أقل من ٠,٠١ ميغاباسكال وزمن التلامس ٠,٥ ثانية. ولخفض الضغط تخفف البيوتيلينات ببخار الماء بنسبة ١ : ١٠ حجماً. ففي هذه الشروط، تبلغ نسبة الكمية المتفاعلة من البيوتيلينات أثناء مرورها مرة واحدة خلال المادة الحفازة ٢٦٪ ويتحول منها الى ثنائي الفينيل حوالي ٧٥٪.

ولاجراء التفاعلات الحفزية اللامتجانسة، التي يرافقها تشكل مواد صلبة وراتنجية على سطح المادة الحفازة. يفضل استخدام مفاعلات تحوي مادة حفازة متحركة كالطبقة الغالية مثلا (مثلما هو الحال أثناء التكسير الحفزي). وهكذا يتم نزع الهيدروجين من البيوتان. أما نزع الهيدروجين من البيوتيلينات، فيتم في مفاعلات تحوي طبقة ثابتة من الماء الحفازي، وذلك لأن هذه المادة لا تجدد في حال وجود فائض كبير من بخار الماء سوى مرة واحدة في اليوم وخلال ساعة فقط.

الحفازة كما يزداد ثباتها عند تنشيطها باكسيد البوتاسيوم. ويستمر عملها بثبات خلال أكثر من عام كامل بالرغم من أن سطحها يتغطى أثناء العملية بترسبات صلبة يجب حرقها دورياً. أما المادة الحفازة المستخدمة في تفاعل نزع الهيدروجين من البيوتيلينات فتحوي حوالي ٩٠٪ أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  وقليلاً من أكسيد الكروم  $Cr_2O_3$  وأكسيد البوتاسيوم  $K_2O$ . اذن، فالتفاعلات المذكوران عكوسان (يكون التوازن فيهما غير ملائم) وماصان للحرارة ويزداد فيهما حجم الغازات، كما أنهما معقدان وحفزيان لا متجانسان، ويرافقهما تشكل مواد صلبة على سطح المواد الحفازة.

#### ٦- حول مسألة تخليق كاوتشوك يتمتع بخواص الكاوتشوك الطبيعي

ما أن ثبت أن الايزوبرن هو مونومر للكاوتشوك الطبيعي حتى تركزت الجهود طيلة عشرات السنين للحصول ببلمرة الايزوبرن على كاوتشوك اصطناعي يتمتع بخواص الكاوتشوك الطبيعي. ولم تكمل هذه الجهود بالنجاح الا في الوقت الحاضر حيث بدأ انتاج الكاوتشوك الايزوبرني يزداد بسرعة كبيرة جدا. ففي الاتحاد السوفيتي تم بناء العديد من المصانع الجديدة المخصصة لهذا الغرض.

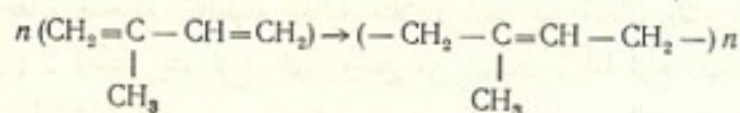
#### ٥- الشروط المثلى لصناعة ثنائي الفينيل

غالباً ما تجرى العملية على مرحلتين موافقتين للتفاعلين (1) و (2). كما تطبق في الصناعة عملية أخرى مؤلفة من مرحلة واحدة. وكما ينتج من الخواص الكيميائية - الفيزيائية للتفاعلات، فإن جميع القوانين التي سبق وتعرفنا عليها في هذا الكتاب، والتي تخص الشروط المثلى للتفاعلات تبدو ضرورية أثناء اختيار الشروط المثلى لصناعة ثنائي الفينيل. وتقضى قوانين توجيه التفاعلات العكوسة التي يكون وضع توازنها غير

علل سبب التأخر الطويل في وضع طريقة صناعية لتخليق الكاوتشوك الايزوبرني . يمكن اعطاء سببين أساسيين لذلك أولهما هو عدم توفر طريقة في ذلك الوقت لانتاج الايزوبرن من مادة أولية رخيصة ومتوفرة والثاني هو أن طريقة بلمرة الايزوبرن للحصول على بوليمر منتظم فراغيا لم تكن معروفة آنذ .

ولقد أدى البحث عن طرق لانتاج الايزوبرن في أول الأمر الى ايجاد طرائق تتطلب مادة أولية كالأسيتون والأسيتيلين والفورمالدهيد والايزوبيوتيلين وغيرها من المواد الغالية الثمن وبعدها تم ايجاد حل ناجح لهذه المسألة يقوم على استخدام الغازات المرافقة للبتروك والأجزاء البترولية كمواد أولية لهذا الغرض . وعلى هذا الأساس أصبح بالامكان تحقيق صناعة متعددة الأطنان من هذه المادة .

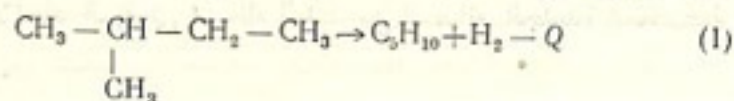
ولم تحل المشكلة الثانية الا بعد اكتشاف مواد حفازة تساعد على تكوين بوليمر منتظم فراغيا هو الكاوتشوك سيس-١ ، ٤ - بولي ايزوبرن :



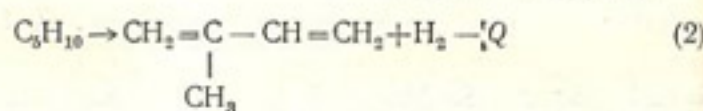
٧- تحضير الايزوبرن بتزغ الهيدروجين من الهيدروكربونات البارالينية والأوليغينية

اذكر تفاعلات تحضير الايزوبرن انطلاقا من القول بأن تحضيره يمكن أن يتم بتفاعلات تشبه تفاعلات تحضير ثنائي الفينيل ، ثم اكتب معادلات هذه التفاعلات وعين فصيلتها والشروط المثلى لها .

ان تفاعلات تحضير الايزوبرن عكوسة وماصة للحرارة ومعقدة . وتتكون من الايزوبنتان ، دون اشتراك مادة حفازة ،  $n$  - الأميلينات ومركبات حلقيه ومواد أخرى ، بينما يتكون مخلوط من الايزواميلينات في حال اشتراك مواد حفازة ذات فعل انتقائي :



وبحصول بتزغ الهيدروجين من الايزواميلينات على ٢ - ميثيل - ١ ، ٣ - بيوتادين (الايزوبرن) :



وتعطي الأرقام التالية فكرة عن توازن التفاعل الأول (حسب المعطيات الحسابية ودون اعتبار التفاعلات الثانوية) :

درجة الحرارة المثوية	النسبة المئوية لتحويل الايزوبنتان الى ايزواميلينات
٤٤٠	٢٠
٤٩٠	٤٠
٥٤٥	٦٠
٦٠٥	٨٠
٦٩٥	٩٥

وتختار الشروط المثلى لهذا التفاعل بناء على قوانين توجيه التفاعلات العكوسة والمعقدة ، كما يتم تحقيق دورة للايزوبنتان في حلقة مغلقة ، وتختار درجة الحرارة بحيث يكون التوازن عندها متزاحا ما أمكن في الاتجاه المطلوب ويجب أن تكون سرعة التفاعل الأساسي أكبر بكثير من سرعة التفاعلات الثانوية وأن يتحدد بدقة زمن التلامس . تجرى العملية عند درجة حرارة تبلغ حوالي ٥٧٥°م ويسمح بتحويل ٤٠٪ فقط من الايزوبنتان (٧٠٪ من الايزوبنتان أثناء التوازن) . وفي مقابل ذلك يتحول عند توفر انتقائية عالية حوالي ٨٢٪ من الايزوبنتان المتفاعل الى ايزواميلينات ويفضل أن يجرى نزغ الهيدروجين من الايزواميلينات ، كتزغ الهيدروجين من  $n$  - البيوتيلين ، تحت ضغط منخفض ، ولهذا تخلط الايزواميلينات مع بخار الماء .

يمكن الحصول على الايزوبرن من الايزوبنتان دون تشكل الايزواميلينات ،

أى فى عملية ذات مرحلة واحدة . ويتم ذلك عند الدرجة ٥٦٠°م وخلال زمن تلامس يبلغ حوالى ٤ ثوان . هذا ويساوى محصول الايزوبرن خلال مرور واحد ٤٠ ٪ .

من أية مصادر يمكن الحصول على الايزوبنتان بكميات تكفى لصناعة متعددة الأطنان ؟

يمكن استخلاص الايزوبنتان فى حالة نقيه من الغاز المرافق وغازات تثبيت البترول أيضا ( أى فصل الغازات المذابة من البترول ) . وهو يوجد أيضا فى أخف جزء من أجزاء تقطير البترول ( البترين الغازى ) وفى منتجات التكسير ( مع الايزوأمبليينات ) .

٨- مشكلة تعطير ( أرومة aromatization ) أنواع البترين ونتاج الهيدروكربونات العطرية

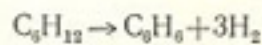
لقد ساعد التكسير الحرارى للمنتجات البترولية على زيادة محصول البترين وأنواع الوقود الأخرى من البترول كما أتاح فى الوقت نفسه إنتاج مادة أكثر مقاومة للانفجار من البترين المحضر عن طريق التقطير المباشر والتكسير الحرارى . الا أن هذه المادة لم تلبى هى الأخرى الحاجة الى البترين فى الوقت الجاضر . وتعتبر قضية إنتاج بترين ذى عدد أوكتانى مرتفع احدى القضايا الهامة المطروحة أمام صناعة معالجة البترول . وتتوضح طرق حل هذه القضية من مقارنة الأعداد الأوكتانية لبعض الهيدروكربونات: n - هكسان ٢٥ و n - هبتان صفر وسيكلوهكسان - ٧٧ وميثيل سيكلوهكسان - ٧١ والبترول - ١٠٨ والتولوين - ١٠٤ .

ينتج من ذلك أن هذه القضية تحل بواسطة معالجة كيميائية يتحول بموجبها القسم الأكبر من الهيدروكربونات النفثينية والبارافينية العادية الى هيدروكربونات عطرية . وتطبق مثل هذه العملية المسماة بالاصلاح ( reforming ) فى الصناعة وهى تتطور بوتائر سريعة جدا وفى الوقت نفسه ، ظهرت الى جانب قضية إنتاج وقود ذى عدد أوكتانى مرتفع قضية أخرى هى تأمين

هيدروكربونات عطرية لعمليات التخليق العضوى الصناعى التى يتوسع مجال انتاجها ويزداد عددها باستمرار . فبالإضافة الى نترجة وسلفنة (sulphonation) وكلورة الهيدروكربونات العطرية ( تحضير النيتروبنزول ومركبات النيترو الأخرى وحمض البتروسلفونيك وكلور بنزول ومبيدات الحشرات العضوية الكلورية (insecticides) ومثبات من المنتجات الأخرى) فقد احتلت عمليات الأكسدة فى السلاسل الجانبية للحصول على حمض البتروثيك وحمض التيريفتاليك وكذلك الأكسدة الهدامة (destructive) ، التى تعطى أنهيدريدى الفتاليك والماليك ، دورا كبيرا فى هذا المضممار أيضا . ويحصل بالكلية الهيدروكربونات العطرية على ائيل بنزول ( منه يحضر الستيرين ) وإيزوبروبيل بنزول وهما مادتان أوليتان فى صناعة الفينول والأسيتون . ويكفى هذا العرض الموجز لتوضيح مدى الدور الذى تلعبه الهيدروكربونات العطرية فى صناعة منتجات متنوعة بما فى ذلك المواد البوليمرية .

نظم جدولا يبين مجالات استخدام الهيدروكربونات العطرية وأهم تفاعلاتها . ما هى المركبات العطرية الأكثر أهمية بالنسبة للتخليق الصناعى الحديث ؟ اذكر الطرق المتبعة فى حل مسألة صناعة الهيدروكربونات العطرية . البترول والتولوين وائيل بنزول والزابلينات والنفثالين .

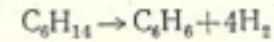
تتكون الهيدروكربونات العطرية أثناء التفكك الحرارى للمنتجات البترولية ( وهو عملية تشبه من حيث الشروط عملية التكويد ) اذ يبلغ محصول البترول أثناء التفكك الحرارى للكبروسين المحضر من بترول باكو عند الدرجة ٨٠٠°م حوالى ٦,٥ ٪ . الا أن استخدام مواد حفازة ذات فعل انتقائى يعطى فى هذه الحالة نتائج أفضل بكثير من النتيجة السابقة . ولقد اكتشف ن . د . زيلينسكى هذه المواد الحفازة فى عام ١٩١١ . فنرى مثلا أن البلاتين وبعض الفلزات الأخرى تعجل تحول السيكلوهكسان الى بنزول .



ويتكون التولوين بنزع الهيدروجين من ميثيل سيكلوهكسان . ويعود الى مدرسة زيلينسكى وعلماء آخريين الفضل فى اكتشاف

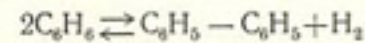


تفاعل حفزي يؤدي الى تحول  $n$  - هكسان الى بترول وتحول  $n$  - هبتان الى تولوين وهلمجرا (التحول الى حلقات بنزع الهيدروجين) :



فمثلا يتكون التولوين من  $n$  - هبتان عند الدرجة  $490^\circ$  م وتحت الضغط الجوى وعلى مادة حفازة (أكسيد الكروم  $Cr_2O_3$  المحمول على أكسيد الألومنيوم) حيث يبلغ محصوله عندئذ خلال مرور واحد ٤٠ ٪ من كتلة الهبتان . وتزداد سرعة هذه التفاعلات بارتفاع درجة الحرارة وازدياد عدد ذرات الكربون فى جزئى الهيدروكربون الأسمى . فنرى مثلا أن نسبة تحول الهكسان والهبتان والأوكتان عند شروط واحدة هى بالترتيب : ١٩,٥ ٪ و ٣٦ ٪ و ٤٦ ٪ .

وطبيعى أن تجرى الى جانب التفاعلات الأساسية تفاعلات ثانوية من بينها التفاعلات المؤدية الى تكوين مركبات متكاثفة . كما يتوضع الكوك فى نهاية الأمر على سطح المادة الحفازة . أما المرحلة الأولى فى هذه العملية ، فهى تشكل جزئى واحد من ثنائى الفينيل من جزئين من البترول .



وتتكون لدى ارتفاع ضغط الهيدروجين شروط غير ملائمة لهذه التفاعلات العكوسة .

وأخيرا يمكن رفع العدد الأوكتانى لأنواع البترين وزيادة حجم انتاج الهيدروكربونات العطرية المستقلة زيادة غير محدودة عمليا ، وذلك عن طريق نزع الهيدروجين من الهيدروكربونات النفثينية ، وتحويل الهيدروكربونات البارافينية الى حلقات بنزع الهيدروجين .

٩- الشروط المثل لتكوين الهيدروكربونات العطرية

ما هى المادة الأولية المفضلة لعملية التعطير ؟

يجب أن تحتوى المادة الأولية بكميات كبيرة على هيدروكربونات نفثينية وبارافينية عادية تستطيع التحول الى هيدروكربونات عطرية .

وبناء على درجات غليان السيكلوهكسان والهكسان وقرانها القريبة فان البترين المفضل للمعالجة فى عملية الاصلاح هو البترين الناتج من التقطير المباشر وكذلك أنواع الليجروين التى تقل درجات غليانها عن  $180^\circ$  م . كما يفضل للحصول على هيدروكربونات نقية استخدام الاجزاء التى تتقارب درجات غليانها أكثر فأكثر .

عين ، مستعينا بالجداول الخاصة بدرجات غليان الهيدروكربونات ، مجالات غليان الأجزاء الأكثر ملاءمة لتخصير : (١) البترول ، (٢) التولوين (٣) الزايلينات .

ان المادة الحفازة الأكثر انتشارا فى الصناعة هى البلاتين المحصول على أكسيد الألومنيوم (تبلغ نسبة البلاتين حوالى ٠,٥ ٪) . وهى تتمتع بانتقائية عالية الا أنها تتسم بالمركبات الكبريتيدية .

يضاف الهيدروجين (١٠ مولات منه لكل مول من الهيدروكربون) الى المخلوط المتفاعل بغية خفض سرعة تشكل الكوك . وهذا يحتم ضرورة المحافظة على ضغط مرتفع فى المفاعل (يتراوح بين ٢ و ٧ ميجاباسكال ، وذلك تبعا لتركيب المادة الأولية والأهداف المتوخاة من عملية الانتاج) .

ان درجة الحرارة المثلى هى الدرجة القريبة من  $500^\circ$  م حيث تجرى عندها التفاعلات الحفزية الأساسية بسرعة كافية .

وكمثال على ذلك نورد المعطيات التالية حول معالجة الجزء البترولى الذى يغلى بين الدرجتين ٧٥ و  $110^\circ$  م : درجة الحرارة  $490^\circ$  م والضغط ٢ ميجاباسكال ويبلغ محصول الهيدروكربونات العطرية حوالى ٣٥ ٪ . ويتكون أثناء المعالجة المذكورة ناتج ثانوى هو الهيدروجين المركز الذى يستخدم فى تخليق النشادر وعملية التكسير باشتراك الهيدروجين وفى تنقية المنتجات البترولية (التنقية الايدرولية) .

ما هو مخطط العملية التكنولوجية ؟

يخلط الجزء البترولى المتبقى من المركبات الكبريتيدية مع الهيدروجين الدوار ثم يسخن فى الفرن ويوجه الى المفاعل الحاوى على مادة حفازة من

البلاتين وبما أن العملية ماصة للحرارة بوجه عام ، لذا يجب تمويلها بالحرارة . ويتم ذلك بوضع مسخنات في المفاعل . وبعد تبريد المخروط الغازي البخاري ، يفصل الهيدروجين من السائل المتكاثف ويعاد قسم منه الى المفاعل . هذا وتركب عدة مفاعلات يقفل واحد منها دوريا لتجديد المادة الحفازة عن طريق حرق الكوك .

#### أسئلة وواجبات

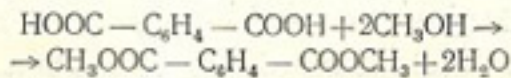
- ١- ضع مخططا يوضح أهمية نزع الهيدروجين من الهيدروكربونات في تخليق المنتجات العضوية .
- ٢- علل سبب القدرة التفاعلية العالية عند الألكينات والأوليفينات ما هي تفاعلاتها المميزة ؟
- ٣- قارن بين جميع أنواع المواد الأولية المستخدمة في صناعة الألكينات والأوليفينات والهيدروكربونات العطرية ، ثم قيّم كل نوع منها .
- ٤- ما هي القوانين العامة لتوجيه التفاعلات التي تتمتع بخواص كيميائية-فيزيائية كخاصة نزع الهيدروجين من الايثان والبيوتان وتعطير الهيدروكربونات ؟ الى أية فصائل تنتمي هذه التفاعلات ؟
- ٥- اعط وصفًا شاملاً لعمليات نزع الهيدروجين يتضمن معطيات حول توازن التفاعلات وحركيتها والمادة الأولية والشروط المثلى للإنتاج وتركيب المفاعلات والمخططات التكنولوجية .

### الباب الثالث عشر . تخليق الميثانول والاثنول

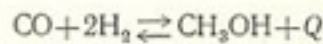
#### ١- طرائق صناعة الميثانول وتطبيقاته

يدخل الميثانول في عداد المنتجات الكيميائية الأساسية . فهو يستخدم في صناعات شتى سواء كنتاج وسطي أو مذيب . ويتأكسد القسم الأعظم من الميثانول متحولاً الى فورمالدهيد . كما يستعان به كمادة تعطى مجموعة

الميثيل . فمثلاً يحصل بتفاعل حمض التيريفتاليك مع الميثانول على ثنائي ميثيل تيرى فتالات (وهو مادة أصلية في تفاعل تخليق اللاسان) :



كان الميثانول يحضر في أول الأمر الى جانب الفحم الخشبي وحمض الخليك أثناء تسخين الخشب بمعزل عن الهواء (التقطير الجاف) . ولقد كان محصوله من ذلك صغيراً جداً . ومن الطبيعي أن يؤدي تطور صناعة البوليمرات الى ضرورة وضع طريقة لتخليق الميثانول . ففي عام ١٩٢٣ دخل حيز التنفيذ أول جهاز لتخليق الميثانول من اكسيد الكربون CO والهيدروجين :



كان المخروط الغازي الآنف الذكر يحضر بتغويز كوك الفحم الحجري أما الآن، فيعتمد تخليق الميثانول، و تخليق النشادر ، على الغاز الطبيعي . ولقد بلغت هذه الطريقة في انتاج الميثانول درجة عالية من الاتقان في الوقت الحاضر .

ألا يجوز تحويل الهيدروكربونات البارافينية ( كالميثان والايثان والبروبان ) مباشرة الى ميثانول دون المرور بمرحلة تحولها الى اكسيد الكربون والهيدروجين ؟ تستمر الابحاث في هذا المجال منذ الثلاثينات من هذا القرن ولكنها لم تحرز بعد على نجاح كبير . وفالعقبة الأساسية هنا هي في أن الميثانول والنواتج الأخرى لأكسدة الهيدروكربونات غير الكاملة تتأكسد بسهولة أثناء العملية ، الأمر الذي يؤدي الى الحصول على مخلوط من مواد متنوعة من بينها أكسيد الكربون والماء ويكون محصول الميثانول عندئذ قليلاً .

٢- الخواص الكيميائية-الفيزيائية لتخليق الميثانول من اكسيد الكربون CO والهيدروجين لن يتكون الميثانول من تفاعل اكسيد الكربون CO مع الهيدروجين في حال عدم وجود مادة حفازة . ولكن هناك مواد تستطيع توجيه تفاعل

تركيز الميثانول مقدرا بنسبة مئوية حجمية		الضغط مقدار بالميجاباسكال F
عند الدرجة ٣٥٠ م	عند الدرجة ٣٠٠ م	
صفر	صفر	١
٨,٢	٢٦,٣	١٠
٢٤	٥٤	٢٠
٤٠,٤	٧٥,٠	٣٠
٥٥,٥	٨٦	٤٠

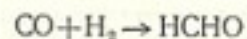
تلاحظون فوراً بعد إجراء مقارنة بين تخليقي النشادر والميثانول أنهما متشابهان جداً . إلا أن تخليق الميثانول ، يمتاز عن تخليق النشادر في أنه تفاعل معقد . ولهذا ، فإن تغيير كل من درجة الحرارة والضغط ونسبة المواد المتفاعلة لا يؤثر على اتزان الميثانول فحسب ، بل ويؤثر على التفاعلات الأخرى أيضاً . وهكذا يتكون أكبر محصول توازني للميثانول عند تركيب قياسي للمخلوط الغازي الأصلي . ولكن المعطيات التجريبية تؤكد أن الكحول الخام ، عند تركيب كهذا للمخلوط الأصلي ، يحتوى على كمية من الشوائب أكبر منها في حال وجود فائض من الهيدروجين . فزيادة (حتى حد معين) نسبة الهيدروجين إلى أكسيد الكربون CO تؤدي إلى انخفاض محصول المنتجات الثانوية . وخلافاً للتفاعلات البسيطة العكوسة والناشرة للحرارة ، فإن محصول الميثانول يصبح أعظيماً عند درجة حرارة معينة (تتغير بتغير عوامل أخرى أهمها تركيب المادة الحفازة) .

وهكذا ، فإن التفاعل المدروس معقد وعكوس (ذو وضع توازن غير ملائم) . وهو ناشر للحرارة وحفزي لامتناس .

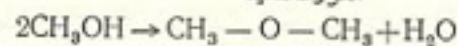
### ٣- الشروط المثلى لتخليق الميثانول

بدأ تنفيذ تخليق الميثانول من أكسيد الكربون CO والهيدروجين في الصناعة بعد تصميم أجهزة لتخليق النشادر . وبالرغم من أن هذا التخليق كان أول

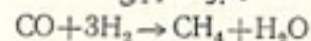
أكسيد الكربون والهيدروجين في اتجاه تكوين الميثانول ، وهى النحاس وأكسيد الزنك . والمواد الحفازة ، التى تلبى متطلبات الصناعة تحضر من أكسيدات الزنك والكروم  $Cr_2O_3$  كما تحضر من طبقات من النحاس والزنك يضاف إليها أكسيد الألومنيوم . وتكون المواد الحفازة المؤلفة من الزنك والكروم فعالة عند الدرجة ٣٨٠ - ٤٠٠ م بينما تظهر فعالية المواد الحفازة الحاوية على النحاس عند الدرجة ٢٥٠ م . وتتسم هذه المواد بالمركبات الكيريتيدية ، علماً بأن المواد الحفازة الحاوية على النحاس أكثر تحسناً بها من غيرها . وفى الشروط الأكثر ملاءمة لتخليق الميثانول يكون الكحول الخام حويلاً حتى ٥ ٪ ماء كما يحتوى على مركبات عضوية مختلفة من بينها الاثير الميثيلي والكحولات العليا . كما ترافق تخليق الميثانول تفاعلات أخرى مثل:



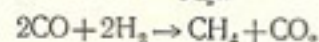
الفورمالدهيد



الاثير الميثيلي



الميثان



ميثان

احسب المحصول العملي للكحول الميثيلي عندما يستهلك للحصول على طن واحد من الناتج النقي ٢٥٠٠ م<sup>٣</sup> من المخلوط القياسي CO و H<sub>2</sub> . فى أى اتجاه يجب تغيير كل من درجة الحرارة والضغط وتركيب المخلوط الغازي الأصلي وذلك من أجل ازاحة التوازن باتجاه تكوين الميثانول ؟ اطلعوا بعد هذا التقدير الكيفي على المعطيات الكمية حول التوازن (وهي معطيات حسابية لا تأخذ بعين الاعتبار التفاعلات الثانوية) . وفيما يلي علاقة التركيز التوازني للميثانول بكل من الضغط ودرجة الحرارة عند نسب قياسية للمواد المتفاعلة :

اذن ، لن يتكون الميثانول تحت ضغط قدره ١ ميجاباسكال وعند الدرجتين ٣٠٠ - ٣٥٠ م . كما أنه لا يمكن بلوغ محاصيل عالية نوعاً من الميثانول الا تحت ضغط مرتفع .

تخليق لمادة عضوية في شروط بعيدة جدا عن الشروط التي كانت تطبق قبل ذلك في صناعة التخليق العضوي الا أن نشوئه لم يجلب اهتماما كبيرا نظرا لأن تطبيق الضغط العالي في الصناعة الكيميائية كان قد بدأ قبل ذلك . والشروط المثلى لهذين التخليقين وكذلك الأجهزة اللازمة لذلك متشابهة جدا لدرجة أن ورشات المصنع كانت تحول مرة لتخليق النشادر وأخرى لانتاج الميثانول وذلك تبعا للطلب على هذا المنتج أو ذلك .  
ويأمل مؤلف الكتاب أنكم ستجيبون بأنفسكم على الأسئلة الواردة في نهاية هذا البند .

#### أسئلة وواجبات

- ١- ما هو السبب في ضرورة فصل قسم من الغاز الدوار من الحلقة ؟
- ٢- ما هو الفرق بين طريقتي اختيار تركيب المخروط الغازي الأصلي المخصص لتخليق النشادر وتخليق الميثانول .
- ٣- ما هي أوجه التشابه في اختيار درجة الحرارة المثلى لتخليق الميثانول وأكسيد النشادر ؟
- ٤- ما هي أوجه الخلاف في اختيار زمن التفاعل لكل من تخليق النشادر وتخليق الميثانول ؟
- ٥- اختر الشروط المثلى لتخليق الميثانول . وبين مبدأ عمل برج تخليق الميثانول . ارسم مخطط كل من العملية التكنولوجية والبرج . استعن لتنفيذ ذلك بالخواص الكيميائية - الفيزيائية للعملية وبقوانين توجيه تفاعلات هذه الفصيلة والمعلومات المتعلقة بكيفية حل هذه المسائل في الصناعات المدروسة سابقا . قارن أجوبتك ونتائجك بالمعطيات الواردة أدناه .
- الجواب . تجرى العملية حسب مخطط يتضمن دورة القسم غير المتفاعل من المواد في حلقة مغلقة . وتستخدم فيها مادة حفازة من الزنك والكروم أو الزنك والنحاس والألمونيوم . ويراعى الحفاظ على درجة حرارة واحدة نوعا ما في منطقة المادة الحفازة كلها ، كأن تكون مثلا في المادة

الحفازة الأولى ٣٧٠ - ٣٩٥ م وفي الثانية ٢٣٠ - ٢٧٥ م . ويختار الضغط حسب الاعتبارات الواردة أثناء تخليق النشادر مع مراعاة تأثيره على تشكيل المنتجات الثانوية ، وهو يساوي عادة ٢٥ - ٤٠ ميجاباسكال بينما يبلغ في حال استخدام مواد حفازة جديدة وأكثر فعالية ٥ ميجاباسكال .  
يجب أن ينتقى الغاز الطازج من المركبات الكيريتيدية مسبقا وأن يحتوي على كمية صغيرة من الغازات الخاملة ( النتروجين والميثان والأرجون ) . ويدفع الى برج التخليق المخروط الغازي الحاوي على ضعف الكمية اللازمة من الهيدروجين . ويحدد زمن التلامس ( تبعا للشروط الأخرى ) ١٠ - ٤٠ ثانية ( تزداد انتاجية المادة الحفازة مرتين تقريبا عند انخفاض زمن التلامس أربع مرات ) .

وبما أنه من المتعذر تفادي تشكل كربونيل الحديد الطيار ( ينتج من تأثير أكسيد الكربون CO على الفولاذ عند درجة حرارة مرتفعة ) ، لذا ينتقى المخروط الغازي الدوار من هذه المادة في مرشحات تحتوي على الفحم الفعال .  
ان تصميم برج تخليق الميثانول مماثل لتصميم برج تخليق النشادر . ولقد ازدادت قدرة أبراج التخليق في السنوات الأخيرة من ١٠٠ طن الى ١٠٠٠ طن وأكثر في اليوم . وبفضل ذلك انخفضت كثيرا التوظيفات النوعية الرأسمال وقل سعر تكلفة المنتج كما ازدادت انتاجية العمل وتحسن استخدام حرارة التفاعل .

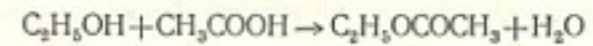
يتم توجيه العملية بصورة أوتوماتية : اذ يحافظ على ثبات كل من درجة الحرارة المثلى للحفز ( عن طريق التحكم بدفع الغاز أوتوماتيا الى البرج ) والضغط ومستوى الميثانول في المجمع وغير ذلك .

٦- كيف يمكن الجمع بين صناعتي الميثانول والنشادر من الغاز الطبيعي ؟

٧- ما هي ، حسب رأيكم ، مهمات المشرف على الأجهزة في ورشة تخليق الميثانول . وما هي العلوم التي يجب أن يلم بها لادارة هذه الورشة الضخمة ؟

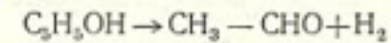
#### ٤ - طرائق صناعة الكحول الايثيل (الاثانول) وتطبيقاته

يستخدم الكحول الايثيل على نطاق واسع كمذيب ووقود سائل ومادة أولية لتحضير الاسترات (esters) والأسيتالدهيد ومنتجات أخرى .  
ويحصل بأسترة (esterification) الكحول الايثيل بواسطة حمض خليك على ايثيل أسيتات :

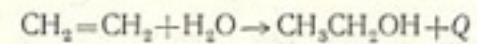


وتستخدم هذه المادة بكميات كبيرة كمذيب في صناعة أنواع الك (الدهان) النيتروسيلولوزية .

وتعتبر عملية نزع الهيدروجين من الكحول الايثيل احدى طرائق صناعة الأسيتالدهيد من الايثيلين (عوضا عن الأستيلين الأعلى ثمنا) :



كانت الطريقة الوحيدة للحصول على الكحول الايثيل في الماضي هي تخمر النشاء أو الجليكوز الذى ينتج من حلمأة السليولوز . ولكن تطور التخليق العضوى حتم ضرورة ايجاد طرائق لتخليق هذا الكحول . فأصبح الكحول الايثيل الاصطناعى يحضر من الايثيلين بالاماهة :



ففى أول الأمر كانت هذه العملية تنفذ على مرحلتين وهما : الحصول على ألكيل كبرينات ثم حلماتها . ولا تزال هذه الطريقة تطبق فى الوقت الحاضر الا أن الطريقة الأفضل منها هى طريقة الاماهة المباشرة للايثيلين ، وسندرسها فيما يلى .

يحضر باماهة الالكينات الكحول الايزوبروبيل والكحولات البيوتيلية كما يحصل على الأسيتالدهيد باماهة الأستيلين .

#### ٥ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية للاماهة المباشرة للايثيلين

ان هذا التفاعل ، كغيره من تفاعلات اماهة الهيدروكربونات غير المشبعة ، عكوس ومعتد وناشر للحرارة ( ذو أثر حرارى صغير ) وحفزى .

فى أى اتجاه يتزاح التوازن عند رفع الضغط ورفع درجة الحرارة ؟ هل يمكن رفع نسبة تحول الايثيلين الى كحول ايثيل عن طريق تغيير نسبة المواد المتفاعلة ؟

وفى حال التركيب القياسى للمواد المتفاعلة ، وعند الدرجة ٣٠٠ م تزداد النسبة التوازنية لتحول الايثيلين الى كحول ايثيلينى ( دون اعتبار التفاعلات الثانوية ) أثناء ارتفاع الضغط على النحو التالى :

الضغط مقدرا بالميجاباسكال	النسبة المئوية لتحول الايثيلين
٤,٩	٦,٧
٧,٨٥	١٠,٣
٩,٨	١٢,٥
١٤,٧	١٨,٣

وتنخفض نسبة تحول الايثيلين أثناء ارتفاع درجة الحرارة تحت ضغط قدره ٧,٨٥ ميجاباسكال وعند تركيب قياسى للمخلوط كما يلى :

درجة الحرارة المئوية	النسبة المئوية لتحول الايثيلين
١٥٠	٦٥
٢٠٠	٣٨,٧
٢٥٠	٢١,٤
٣٠٠	١٠,٣
٣٥٠	٥,٦

وتزداد نسبة التحول عند ارتفاع النسبة  $H_2O:C_2H_4$  تحت الضغط ٧,٨٥ ميجاباسكال وعند الدرجة ٢٩٠ م ) كما يلى :

يستعان بحمض الفوسفوريك كمادة حفازة فى اماهة الايثيلين ، وهو يستخدم هنا على حامل ذى سطح كبير كالمادة الحفازة الألومنيوسيليكاتية المستخدمة فى عملية التكسير . ويجرى التفاعل بسرعة كافية عند الدرجة

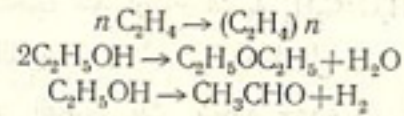
النسبة المئوية لتحويل الاثيلين	النسبة $H_2O:C_2H_4$
٨,٥٣	٠,٦
١٠,١٥	٠,٨
١١,٦	١

٣٠٠ م . وتكون المواد الأصلية وكذلك الكحول الاثيل على شكل بخار عند هذه الدرجة ، وعليه فان هذا التفاعل حفزي لامتناس . ومن ناحية أخرى ، فان حمض الفوسفوريك يتطابق تدريجيا في هذه الشروط حيث تنخفض فاعليته من جراء ذلك . ويجرى البحث الآن عن مواد حفازة أخرى لا تتمتع بهذه الخاصة ومن بينها أكسيد التنجستون الذي لا يتطابق أثناء تخليق الكحول الاثيل . ولا يتسنى في حال استعمال حمض الفوسفوريك كمادة حفازة وقف التفاعلات الثانوية كليا .

وفي شروط أكثر ملاءمة من الشروط السابقة يتحول ٩٥ ٪ من الاثيلين الى كحول اثيل ، بينما تتحول النسبة الباقية ٥ ٪ الى نواتج ثانوية من بينها المواد الراتنجية (وهي تنتج من بلمرة الاثيلين العميقة) التي تتوضع في مسامات المادة الحفازة فتتخلف فاعليتها لدرجة أنه يضطر خلال شهر تقريبا من حدوث ذلك الى حرق هذه الراتنجيات واشباع الحامل بكمية اضافية من حمض الفوسفوريك .

استنتج ، انطلاقا من الخواص الكيميائية للاثيلين والكحول الاثيل ، التفاعلات الثانوية التي قد ترافق تخليق الكحول الاثيل .

ومن أهم التفاعلات الثانوية بلمرة الاثيلين وتشكل الاثير الاثيل والاسيتالدهيد :



تزداد سرعة التفاعل بارتفاع تركيز المواد المتفاعلة الا أن ارتفاع ضغط بخار الماء الى حد معين يجعل حمض الفوسفوريك يمتز به بشدة مما يؤدي

الى انخفاض تركيزه ، وبالتالي هبوط سرعة التفاعل . تبقى العلاقة بين محصول الكحول الاثيل بالنسبة الى الاثيلين المتفاعل وكل من درجة الحرارة وزمن التلامس كما هي عليه في جميع التفاعلات المعقدة . فبارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة اتمام الاثيلين الى كحول يبلغ محصوله قيمة عظمى عند الدرجة ٣٠٠ م ثم ينخفض بعدها نظرا لزيادة سرعات التفاعلات الثانوية . أما زمن التلامس المفضل هنا ، فهو حوالي ٢٠ ثانية .

#### ٦- الشروط المثلى لاماهة الاثيلين المباشرة

لعلكم لاحظتم أن تفاعل اتمام الاثيلين يشبه تخليق الميثانول ليس فقط بخواصه الكيميائية - الفيزيائية وانما بالقيم العددية لبارامترات الاساسية أيضا . لذا ينبغي أثناء اختيار الشروط المثلى لهذا التفاعل أن يركز الاهتمام أساسا على خصائصه الذاتية .

وفي حال استخدام حمض الفوسفوريك كمادة حفازة تتحدد امكانية ازدياد التوازن أثناء ارتفاع الضغط بضغط بخار الماء المسموح به وقدره ٣ ميجاباسكال (لماذا؟) . هذا وتجرى العملية تحت ضغط كلي يبلغ حوالي ٨ ميجاباسكال مع وجود فائض قليل من الاثيلين ( $H_2O:C_2H_4 = 0.6$ ) وعند الدرجة ٢٨٠ - ٣٠٠ م كما يصل زمن التلامس عندئذ الى نحو ٢٠ ثانية . وتساوي نسبة تحول الاثيلين الى كحول اثيل خلال مرور واحد ٤,٥ ٪ .

يلدور الاثيلين في حلقة مغلقة . ويجب أن يحتوي على أقل كمية ممكنة من الشوائب . ويراعى أن يبقى تركيز الغازات الخاملة في الغاز الدوار في مستو ثابت (حوالي ١٥ ٪) وذلك بفضل قسم من المخروط منه دوريا ، يبدى تبريد المخروط الغازي البخاري الناتج يتكون محلول مائي من الكحول تركيزه ١٥ ٪ .

وبما أن حرارة التفاعل ليست كبيرة ، لذا فانه لا داع لضبط درجة حرارة المادة الحفازة الأمر الذي يساعد على تبسيط تصميم المفاعل . وهذا لأخبر ، أي المفاعل ، عبارة عن اسطوانة ذات ارتفاعها ١٠ م وقطرها

١٥ م . ويظن هيكلها الفولاذي بصفائح من النحاس لا تصدأ في الشروط المعينة ، كما توضع المادة الحفازة على شبكة خاصة .

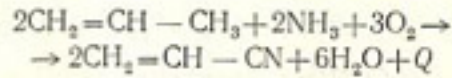
أسئلة وواجبات

- ١- بما يتعلق اختيار درجة الحرارة المثلى والضغط الأمثل والنسبة المثلى بين المواد المتفاعلة في عملية اماهة الاثيلين ؟
- ٢- في أى جهاز تجدد المادة الحفازة ؟
- ٣- ضع مخطط عملية اماهة الاثيلين مع اعطاء التوضيحات اللازمة له وبخاصة توضيح قضية الاستفادة من حرارة المخروط الغازى البخارى الساخن لدى خروجه من المفاعل .

### الباب الرابع عشر . معالجة المركبات العضوية بالأكسجين صناعة الفورمالدهيد والأسيتالدهيد وحمض الخليك

١- دور عمليات معالجة المركبات العضوية بالاكسجين فى التقدم العلمى التكنيكي تحتل معالجة الهيدروكربونات والمركبات العضوية الأخرى باشتراك الأكسجين فى الوقت الحاضر مركزا قياديا فى الصناعة البتروكيميائية حيث يستعاض بها فى عدد من الحالات عن طرائق الانتاج التقليدية . ويعزى الاتجاه المذكور فى تطوير هذا الفرع من الصناعة الى سببين رئيسيين : ( ١ ) رخص وتوفر المادة الأولية الهيدروكربونية والمؤكسد أى أكسجين الهواء ( وكذلك الأكسجين التكنيكي الذى ينخفض سعره باستمرار نظرا لتضخيم الورشات ) . ( ٢ ) سهولة اجراء العمليات التكنيكية نسبيا والعدد القليل لمراحل الانتاج وبساطة الأجهزة . هذا وسنورد عددا من الأمثلة يؤكد هذه الأمور .  
يؤكسد n - البيوتان فى طور سائل باشتراك مواد حفازة ، فيتكون عندئذ حمض الخليك كنتاج رئيسى ( قارن هذه الطريقة بطريقة صناعة حمض الخليك المعروفة لديك من مقرر الكيمياء العضوية ) .

ويحضر أكسيد الاثيلين بالأكسدة المباشرة للاثيلين ( بواسطة الهواء أو الأكسجين النقى ) على مادة حفازة وذلك فى مصانع تم بناؤها فى السنوات ( ١٠ - ١٥ الأخيرة . وتلعب طريقة تحضير الأسيتالدهيد بالأكسدة المباشرة للاثيلين دورا هاما جدا ، وهى تطبق على نطاق واسع فى الصناعة . كما أن أحدث طريقة لتحضير الأكريلونتريل  $CH_2=CH-C\equiv N$  هى الأكسدة الحفزية المشتركة للبروبيلين والنشادر ( التحليل الأمونى بالأكسدة ) :

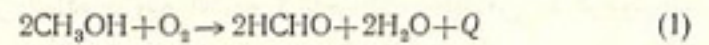


ويكون سعر المادة الأولية اللازمة لانتاج طن واحد من الأكريلونتريل أقل بعدة مرات منه أثناء استخدام الايثيلين للغرض نفسه . يتأكسد السيكلوهكسان بأكسجين الهواء متحولا الى حمض الأديبيك مباشرة . ويحصل بأكسدة النفتالين وأورثو الزايلين على كل من حمض اورثو فتاليك وأنهيديريد الفتاليك وهما مادتان أوليتان فى صناعة اللافسان ومنتجات أخرى . وفى الوقت الحاضر وتعتبر أكسدة الميثانول الى فورمالدهيد فى الطريقة الصناعية الأساسية لانتاج هذه المادة الهامة جدا .  
ولعمليات الأكسدة المتنوعة مصدر عام للمواد الأولية هو البترول والغاز المرافق والغاز الطبيعى . ويستخدم غالبا الهواء أو الأكسجين المحضر منه كمادة مؤكسدة فى هذه العمليات . وهذه التفاعلات جميعها معقدة حيث يتكون فيها مخلوط من المواد الحاوية على الأكسجين . وهى ناشرة لحرارة ولا عكوسة عمليا وتجرى أساسا بين مواد غازية باشتراك مواد حفازة ذات فعل انتقائى . اذن ، فاختيار الشروط المثلى لجميع هذه التفاعلات يتم على أساس قوانين توجيه التفاعلات المعقدة اللاعكوسة والناشرة للحرارة والحفزية اللامتجانسة .  
ولندرس الآن صناعة كل من الفورمالدهيد والأسيتالدهيد وحمض الخليك .

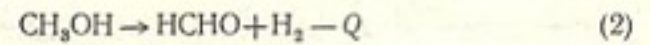
٢- تحضير الفورمالدهيد من الميثانول

يتميع الفورمالدهيد تحت الضغط الجوى عند الدرجة - ١٩° م ،

ويعطى هيدرات بتفاعله مع الماء ، ويمتاز بقدرة تفاعلية نظرا لاحتواء جزيته على مجموعة كربونيلية مرتبطة بذرتين من الهيدروجين ، وهو يتبلر بسهولة ( يضاف قليل من الميثانول الى المحلول الحاوي على ٤٠ ٪ حجما من الفورمالدهيد ، وذلك لتفادي حدوث بلورة عميقة ) . والفورمالدهيد مادة سامة ( يستخدم كمرسخ للبدور وفي تطهير مستودعات الخضار والدفينات ) . يتكون الفورمالدهيد بمحصول يبلغ حوالى ٩٠ ٪ وذلك أثناء تسخين مخلوط من الميثانول والهواء فى وجود مادة حفازة من النحاس ( على شكل شبكة ) أو الفضة ( المترسبة على حجر الخفاف ) :



وينطلق أثناء أكسدة مول واحد من الميثانول ١٥٦ كيلوجول . وبما أن مجال قابلية انفجار مخاليط الميثان مع الهواء يقع بين ٥ ٪ ( الحد الأدنى ) و ١٥ ٪ ( الحد الأعلى ) ، لذا ينبغى اجراء التفاعل فى وجود فائض من الهواء الأمر الذى يعرقل تشكل المادة الناتجة . ينفصل الهيدروجين من الميثانول لدى تسخين هذا الأخير بمعزل عن الهواء وعلى المواد الحفازة السابقة .



ويلزم لتفاعل مول واحد من الميثانول امتصاص ٨٥,٢ كيلوجول . ويمكن الجمع بين هذين التفاعلين بخلط الميثانول مع كمية معينة من الهواء تكفى عندها الحرارة المنطلقة من التفاعل الأول لتفاعل الثانى .

احسب نسب الميثانول التى يجب أن تتأكسد فى التفاعلين (1) و (2) كى تتم العملية باكتفاء حرارى ذاتى ( تهمل الحرارة الضائعة فى الجو ) . قارن جوابك مع المعطيات العملية التالية : يتأكسد فى التفاعل الأول ٥٥ ٪ من الميثانول كما يتحول ٤٥ ٪ منه فى التفاعل الثانى الى فورمالدهيد عن طريق نزع الهيدروجين . هل هذا المخلوط قابل للانفجار ؟ احسب نسبة الميثانول فى هذا المخلوط وقارنها بالمعطيات الخاصة بقابلية الانفجار .

ترافق كلا التفاعلات المذكوران تفاعلات ثانوية كتفاعل نزع الهيدروجين والهدرجة والأكسدة الأكثر عمقا حيث يتكون عندئذ  $\text{CO}_2$  و  $\text{CO}$  و  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{H}_2$  و  $\text{CH}_4$  وغيرها .

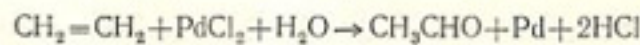
ولدى اجراء هذين التفاعلين معا فانه لن يحصل على غاز ذى تركيز أكبر من الفورمالدهيد فحسب بل ويقل عندئذ تكون المنتجات الثانوية وبخاصة منتجات الأكسدة الكاملة للميثانول . وكما هو الحال بالنسبة الى أى تفاعل معقد ، فان المحصول الأعظمى يتكون عند درجة حرارة وزمن تلائم معينين هما ٦٠٠° م و ٠,٠١ ثانية وينخفض المحصول لدى ارتفاع الضغط نظرا لأن توازن التفاعل (2) يتزاح عندئذ نحو اليسار . ويساوى محصول الفورمالدهيد فى هذه الشروط ٩٠ ٪ .

### ٣ - صناعة الأستالدهيد

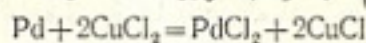
الأستالدهيد من أهم منتجات التخليق العضوى . ويستخدم حوالى نصف مجموع انتاجه فى صناعة حمض الخليك . وهو يغلى عند الدرجة ٢١° م ويتبلر بسهولة مكونا ترميرا درجة غليانه ١٢٤° م حيث يسهل حفظه ونقله وهو بهذا الشكل .

يحضر الأستالدهيد فى الصناعة باماهة الأستيلين ونزع الهيدروجين من الاثانول والأكسدة المباشرة للاثيلين . وفيما يلى المؤشرات الاقتصادية التى تظهر آفاق تطور صناعة الاستالدهيد ( تعبر النسبة ١٠٠ ٪ عن مؤشرات طريقة انتاج الأستالدهيد بالاماهة ) :

وواضح أن الطريقة الأولى تأتى بعد الطريقتين الأكثر اقتصادية وبخاصة طريقة الأكسدة المباشرة للاثيلين . وهنا تجرى العملية فى محلول مائى من المادة الحفازة حيث يتفاعل الاثيلين مع كلوريد البلديوم مكونا الاستالدهيد :

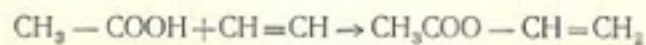


ويتأكسد البلديوم مباشرة بكلوريد النحاسيك الموجود فى المحلول :

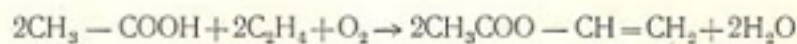




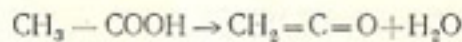
فينيل أسيتات في صناعة المواد البلاستيكية (اللدائن) ، وهو يحضر بتفاعل حمض الخليك مع الأسيتيلين :



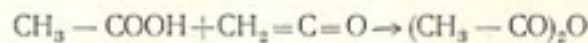
ويبدأ الآن تطبيق طريقة جديدة في تحضير فينيل أسيتات وذلك بأكسدة حمض الخليك والاثيلين :



يتكون الكيتين بنزع الماء من حمض الخليك . وهو مادة تتمتع بقدره تفاعلية عالية :



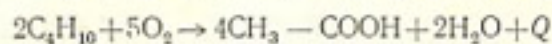
ويحصل بتفاعل حمض الخليك مع الكيتين على أنهيدريد الخليك :



يستخدم أنهيدريد الخليك على نطاق واسع لاجراء تفاعل الأستلة (Acetylation) . ويؤدي تفاعله مع السليلولوز الى الحصول على أسيتيل السليلولوز ، وهو مادة أصلية في صناعة الألياف والصفائح الأسيتانية . كان حمض الخليك ينسب سابقا مع الكحول الميثيلي الى المنتجات «الكيميائية الخشبية» التي كانت تحضر أثناء التقطير الجاف للخشب بمحصول منخفض جدا بالنسبة الى كتلة الخشب المعالج . ولقد أدى تطور صناعة المنتجات العضوية الى ضرورة ايجاد طرائق لصناعة حمض الخليك تسمح بانتاجه من مادة أولية متوفرة بكميات غير محدودة . ولقد وضعت عدة طرائق لهذه الغاية من بينها أكسدة البيوتان وأكسدة الأسيتالدهيد وهما الطريقتان الشائعتان في الوقت الحاضر .

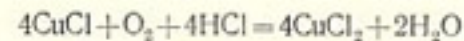
#### ٥- صناعة حمض الخليك من البيوتان

لصناعة حمض الخليك من البيوتان أهمية خاصة نظرا لأن المادة الأولية المستخدمة فيها هي هيدروكربون يدخل في تركيب الغاز المرافق وغازات المصانع البترولية وهو يتحول مباشرة الى منتج ثمين كحمض الخليك :



طريقة الانتاج	التفغات الأساسية	سر التكلفة
نزع الهيدروجين من الاثانول	٦٥	٩٠
أكسدة الاثيلين	٥٠	٥٨

أما كلوريد النحاس المتكون ، فيتأكسد بالاكسيجين :



ومن الممكن اجراء العملية في مرحلة واحدة وذلك بجمع تفاعلي تجديد البلديوم مع أكسدة الاثيلين . يملأ المفاعل بمحلول مائي من المادة الحفازة تبلغ درجة حرارته حوالي ١٢٠° م . ويدخل الاثيلين الى المفاعل من الأسفل حيث يمتصه المحلول ، أما الأكسيجين ، فيدخل في المكان الذي تختفي فيه فقاعات الاثيلين . وفي الفرازة يفصل المحلول المتكون من الغاز والسائل حيث تعاد المادة الحفازة الى المفاعل بينما يستخلص الأسيتالدهيد من الغاز بواسطة الماء . ويحول الغاز المتبقى الى المفاعل أيضا . وأخيرا يفصل الأسيتالدهيد من المحلول المائي بعملية تكرير التقطير .

احسب محصول الأسيتالدهيد من الاثيلين عندما يازم لتحضير طن واحد منه ٠,٦٧٠ طن من الاثيلين الذي تبلغ نسبة نقاوته ٩٩,٨ % .

#### ٤- طرائق صناعة حمض الخليك وتطبيقاته

يلعب حمض الخليك وكذلك المنتجات الوسيطة المحضرة على أساسه (كالكيتين وأنهيدريد الخليك وحمض كلور الخليك وغيرها) دورا كبيرا في صناعة المذيبات والبوليمرات ومبيدات الأعشاب وفي فروع أخرى من التخليق العضوي الصناعي . والعديد من استرات حمض الخليك (اثيل أسيتات وبيوتيل أسيتات) يذيب جيدا أسيتات ونترات السليلولوز والبوليمرات الاصطناعية والزيوت الطبيعية وغيرها من المواد العضوية . كما يستخدم

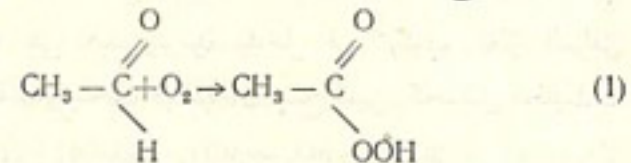
وقد يستخدم لهذا الغرض أيضا الجزء الخفيف من البترين المحضر بالتقطير المباشر .

و تلخص العقبة الأساسية أمام اجراء هذا التفاعل في المصانع في تشكل عدة مواد في آن واحد . وكما هو الأمر في الحالات المدروسة سابقا ، فان هذه المشكلة تحل هنا باختيار مادة حفازة ذات فعل انتقائي وكذلك واختيار كل من النسبة بين المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة والضغط وزمن التفاعل . وتستخدم أملاح الأحماض الدهنية مع فلزت تظهر درجة أكسدة مختلفة كالمنجيز والكوبلت وغيرها كمواد حفازة هنا . تجرى الأكسدة في وجود فائض كبير من البيوتان الأمر الذي يحدد مسبقا نسبة تحوله المنخفضة خلال مرور واحد وكذلك دورانه في حلقة مغلقة . ويعاد قسم من منتجات التفاعل مع البيوتان الى المفاعل . وبما أن درجة الحرارة التي يبلغ عندها محصول حمض الخليك قيمة عظمى هي وسطيا ١٨٠ م لذا يجب تطبيق ضغط قدره ٥ ميجاباسكال تقريبا كي تجرى العملية في طور سائل . ففي هذه الشروط ، ومع اشتراك مادة حفازة من الكوبلت ، يبلغ محصول حمض الخليك ، محسوبا على أساس البيوتان المتفاعل ، حوالي ٦٥ ٪ . ويتكون الى جانبه كل من حمض الفورميك والميثانول والاثانول والاسترات ومنتجات أخرى تشمل غازات أيضا (CO<sub>2</sub> ، CO ، CH<sub>4</sub> ، C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) .

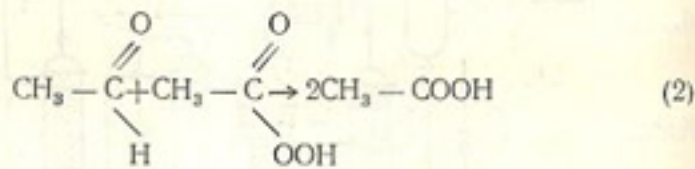
#### ٦- صناعة حمض الخليك من الأستالدهيد

ان الطريقة الأساسية لصناعة حمض الخليك في الوقت الحاضر هي أكسدة الأستالدهيد بالأكسجين الجزيئي . وبالرغم من أن الحسابات الواردة في المراجع الكيميائية تؤكد أن تكلفة الحمض المحضر من البيوتان تشكل ٧٠ ٪ فقط من تكلفته في حال استخدام الأستالدهيد ، الا أن هذه الطريقة تبقى محافظة على مركزها الهام وبخاصة أثناء تحضير حمض الخليك وأنهيدريد الخليك بصورة مشتركة .

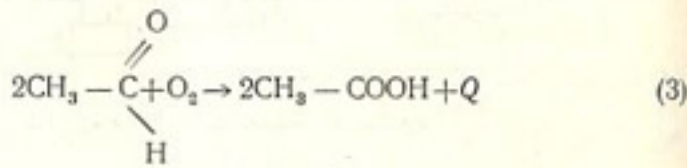
ان الناتج الأول من أكسدة الأستالدهيد هو حمض فوق الخليك :



ولن يكون حمض فوق الخليك هذا ثابتا ابتداء من الدرجة ٥٠ م<sup>٥</sup> وما فوق . وهو يؤكسد الأستالدهيد في وجود مادة حفازة من أسيتات المنجنيز :



وبجمع هاتين المعادلتين نحصل على المعادلة التالية :



هذا وتجرى في الوقت نفسه تفاعلات ثانوية تعطي حمض الفورميك واسترات ومنتجات أخرى .

والتفاعل (3) ، كغيره من تفاعلات الأكسدة ، ناشر للحرارة ولا عكوس عمليا ، وهو تفاعل معقد (من الفصيلة الرابعة) ولا متجانس (من النوع L + G = L) وحفزي .

ويحتاج توجيه التفاعل في اتجاه الحصول على حمض الخليك الى مادة حفازة تعجل التفاعلين الأول والثاني بصورة متساوية . واذا جرى التفاعل الأول بسرعة أكبر من سرعة التفاعل الثاني أدى ذلك الى تراكم حمض فوق الخليك ثم تفككه معطيا الأكسجين وبالتالي أكسدة الأستالدهيد الى CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O ، كما يحتمل تشكل مخلوط متفجر . فلتأمين سلامة العمل لابد من اجراء التفاعل في وجود فائض كبير من الأستالدهيد .

ويشترط في درجة حرارة التفاعل ألا يتراكم عندها حمض فوق الخليك في المخلوط المتفاعل وأن تكون عندها سرعة التفاعلات الثانوية أقل ما يمكن . ويتحقق هذان الشرطان بين الدرجتين ٥٠ و ٨٠ م<sup>٥</sup> . وتجرى العملية في طور سائل تحت ضغط قدره ٠,٣ - ٠,٤ ميجاباسكال وعند درجة الحرارة المذكورة . كما يستخدم فيها الهواء أو الأكسجين كمادة مؤكسدة .

ج) لماذا ينبغي تسخين (حتى الدرجة 110° م تقريبا) مخلوط الهواء والبخار قبل دخوله الى جهاز التلامس طالما أنه يمكن بدون تسخين اجراء العملية باكتفاء حرارى ذاتى .

د) لماذا يبرد فجأة المخلوط الغازى البخارى بعد خروجه من جهاز التلامس حتى درجة لا تقل ولا تزيد عن 100° م ؟

هـ) كيف يستخلص الفورمالدهيد من المخلوط الغازى ، والحصول على فورمالين مثبت بالميثانول ؟

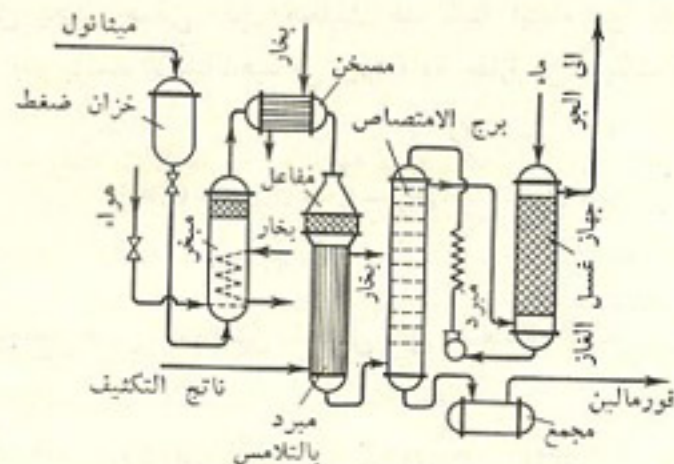
٢- ما هى العملية (من بين العمليات السابقة) التى تشبه من حيث الشروط المثلى والمخطط التكنولوجى وتصميم المفاعل عملية انتاج الفورمالدهيد عن طريق نزع الهيدروجين من الميثانول بالأكسدة .

٣- نظم جدولا يتضمن تطبيقات كل من الفورمالدهيد والأسيتالدهيد وحمض الخليك .

٤- نظم جدولا للعرض تبين فيه أهمية معالجة الهيدروكربونات والمركبات العضوية الأخرى بالأكسجين فى الوقت الحاضر . يجب أن يتضمن الجدول عمليات انتاج أكسيد الكربون والهيدروجين والأسيتيلين التى تمت دراستها فى الأبواب السابقة . ابحث اتجاهات تطور التخليق العضوى مبينا العمليات التى تحل محلها فى الصناعة طرائق الأكسدة .

٥- ما هو دور المادة الحفازة فى تفاعل أكسدة الأسيتالدهيد الى حمض الخليك ؟

٦- اعط وصفًا شاملا لعمليات معالجة المركبات العضوية باشتراك الأكسجين مستعينا بالخواص الكيميائية-الفيزيائية المعممة ومبادئ اختيار درجة الحرارة والضغط ونسبة المواد المتفاعلة وزمن التفاعل وبالمخطط المبدئى وتركيب أجهزة التفاعل ، ثم بين محصول المنتجات الأساسية .



شكل ٣٠ : مخطط صناعة الفورمالدهيد

وكما يتضح من الخواص الكيميائية-الفيزيائية للتفاعل ، فإنه لا بد من التقييد تقيدا صارما بالنظام الأمثل ، ذلك أن الإخلال بهذا النظام لن يخفض محصول الناتج المطلوب فحسب ، بل وقد يؤدي الى انفجار الجهاز أيضا . وتجدر الاشارة هنا بنوع خاص الى ضرورة المحافظة بدقة على درجة الحرارة فى مجالها المعين . وفى أثناء ذلك تنطلق من التفاعل كمية كبيرة من الحرارة ، لذا توضع فى المفاعل (وهو وعاء اسطوانى فارغ) عدة مبردات . هذا ويبلغ محصول حمض الخليك فى هذه الطريقة 98% .  
علل لماذا : ١) يبرد الأسيتالدهيد بمحلول ملحي ؛ ٢) يدخل الأكسجين من عدة أماكن على طول ارتفاع المفاعل ؛ ٣) يدخل النتروجين الى أعلى البرج ؛ ٣) تمرر المادة الأصلية فى دروة كاملة .

اسئلة وواجبات :

١- ادرس العمليات الأساسية مستعينا بالمخطط التكنولوجى لصناعة الأسيتالدهيد (شكل ٣٠) ثم علل :

أ- لماذا يدفع الهواء من خلال طبقة الميثانول ؟

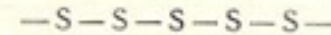
ب) ما هى المنظمات (regulators) الاوتوماتية التى يجب تركيبها كى تحول دون تشكل مخلوط متفجر .

## تكنولوجيا البوليمرات

الباب الخامس عشر . الخواص الكيميائية والفيزيائية لمركبات  
الجزئيات الضخمة ، وتطور صناعتها

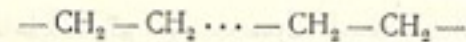
١- تركيب البوليمرات وخواصها الكيميائية

تتكون أثناء التبريد السريع لكبريت مصهور مسخن حتى درجة أعلى قليلاً من الدرجة ٢٠٠° م (لدى سكبها مثلاً في ماء بارد) مادة تختلف تماماً عن الكبريت البلوري . وهي ما يسمى بالكبريت البلاستيكي (شكل تآصلي للكبريت) . وهي تشبه الكاوتشوك بخواصها الفيزيائية . وتتألف جزئيات الكبريت البلاستيكي من سلاسل طويلة من ذرات الكبريت التي ترتبط مع بعضها بروابط كيميائية :

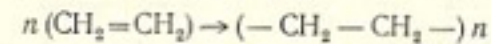


(يرمز الخط المتعرج هنا وفي الحالات المقبلة الى قطاع من الجزئ الضخم ذي طول غير محدود) . اذن فالكبريت البلاستيكي بوليمر تشكل ذرة الكبريت الحلقة الأساسية فيه .

يمكن من مقرر الكيمياء العضوية أخذ فكرة عن بعض البوليمرات العضوية كبولي الاثيلين ، مثلاً ، الذي تتألف جزئياته من عدد كبير من الحلقات الأساسية  $CH_2$  :



ويتكون بولي الاثيلين أثناء بلمرة (polymerization) الاثيلين :



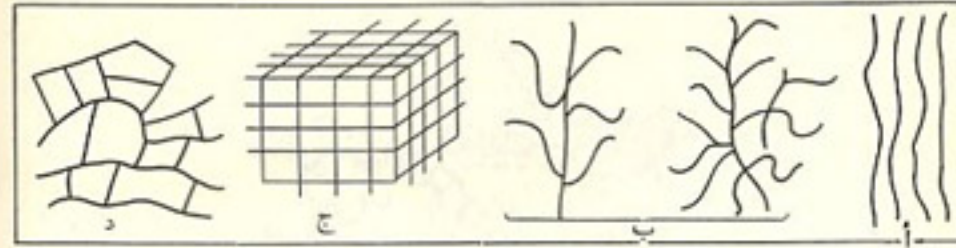
حيث يرمز الدليل  $n$  الى درجة بلمرة المونومر (monomer) .



شكل ٣١ : نموذج لجزئ من بولي الاثيلين بجزي ١٠٠٠ رابطة C-C تدور بحرية وتتوضع تلقائياً

وبما أن كل رابطة من الروابط C-C يمكن أن تدور حول الروابط المجاورة لذا فلن يكون شكل الجزئ الطويل من بولي الاثيلين مستقيماً وثابتاً . وبإمكان ذرات الكربون أن تأخذ أوضاعاً مختلفة مكونة بذلك سلاسل ذات أشكال هندسية متنوعة أو كما اتفق على تسميتها بالتطابق أو التشاكل (conformation) . ويعطى الشكل (٣١) صورة واضحة عن شكل جزئيات بولي الاثيلين حيث يمثل نموذجاً لجزئ من بولي الاثيلين مؤلف من ١٠٠٠ رابطة C-C تدور بحرية وتتوضع تلقائياً .

تتألف الجزئيات الضخمة في أغلب المركبات البوليمرية من حلقات أساسية متساوية . وقد تدخل في جزئيات بعض البوليمرات حلقات أساسية ذات تركيب كيميائي مختلف ، فنسمى عندئذ هذه البوليمرات بالبوليمرات



شكل ٣٢ : تمثيل بناء البوليمرات المستقيمة (أ) والمتفرعة (ب) والشبكية (ج ، د)

الاسهامية أو المشتركة (co-polymers) وتقسّم البوليمرات حسب شكل جزيئاتها الضخمة الى بوليمرات مستقيمة ومتفرعة وشبكية (الشكل ٣٢) . وتتألف الجزيئات الضخمة في البوليمرات المستقيمة (linear polymers) من سلاسل يزيد طولها بمئات وآلاف المرات عن القياس العرضي للحلقة الأساسية .

أما جزيئات البوليمرات المتفرعة (branched polymers) ، فتتألف من سلاسل طويلة ذات تفرعات جانبية .

وبالوليمرات المستقيمة والمتفرعة مؤلفة من جزيئات ضخمة ترتبط فيما بينها بقوى بين الجزيئات (intermolecular forces) ، وتكون طاقة هذه القوى أقل بـ ١٠ - ٥٠ مرة من طاقة الروابط الكيميائية ، لذا يمكنها الذوبان أو الانصهار أثناء التسخين .

وتتكون البوليمرات الشبكية ثلاثية الأبعاد في حال عدد معين من الروابط الكيميائية بين السلاسل البوليمرية ، مما يجعلها غير قادرة على الذوبان او الانصهار أثناء التسخين .

وتستطيع الحلقات غير المتناظرة أو اللامتماثلة (asymmetric) الاتحاد في سلسلة بوليمرية مكونة ايزوميرات (isomers) فراغية مختلفة: كالايزوميرات الأناكيتيكية (هذه الكلمة يونانية الأصل وتعنى غير المنتظمة) ذات البناء غير المنتظم والايزوميرات المنتظمة فراغيا (ذات بناء منتظم) (شكل ٣٤) .

ويحتمل أثناء بلمرة الهيدروكربونات الديينية نشوء عدد أكبر من الأشكال الايزوميرية للجزيئات الضخمة . فمثلا ، قد تتكون أثناء بلمرة

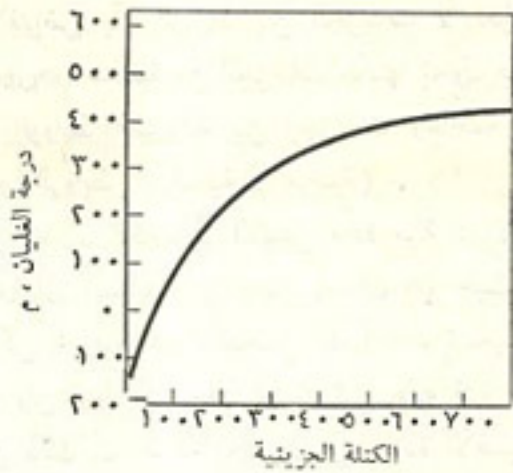
الايزوبرن حلقات تحوي رابطة ثنائية اما في السلسلة الرئيسية أو الجانبية . ففي حال وجود رابطة ثنائية في السلسلة الرئيسية من الجزيئات الضخمة تظهر امكانية تشكل الايزوميرين سيس (cis) وترانس (trans) (شكل ٣٣) . مفهوم الكتلة الجزيئية للجزيئات الضخمة : تمتاز كيمياء البوليمرات بمفهوم جديد حول الكتلة الجزيئية للمادة . فالكتلة الجزيئية في مركبات الجزيئات الصغيرة هي قيمة ثابتة تعين ذاتية المادة . وفي غضون ذلك ، فقد دلت قياسات الكتل الجزيئية في أى بوليمر على أن قيم هذه الكتل تتغير كثيرا من عينة الى أخرى وتبعاً لطريقة تعيين الكتلة الجزيئية .

ان أية مادة بوليمرية تحتوي دوماً على جزيئات ذات كتل جزيئية مختلفة أى أنها عبارة عن مخلوط من جزيئات مختلفة الكتلة الجزيئية وبالتحديد مخلوط من القرائن البوليمرية . ولهذا أدخل في كيمياء البوليمرات مفهوم جديد هو الكتلة الجزيئية الوسطية للمادة .

#### ٢- بعض الخواص الفيزيائية للبوليمرات

هل تتخر البوليمرات أثناء التسخين ؟ تعلمون أن تطايرية المركبات تنخفض كثيرا بارتفاع كتلتها الجزيئية . ويمكن أخذ فكرة عن العلاقة الكمية بين ضغط الأبخرة والكتلة الجزيئية بالاطلاع على المعطيات الخاصة بعلاقة درجات غليان الهيدروكربونات العائدة لأية فصيلة متجانسة بعدد ذرات الكربون في الجزيء. فالميثان ، مثلا ، يغلي عند الدرجة -١٢٦° م ويغلي البنتان عند الدرجة +٣٦° م بينما يغلي الديكان عند الدرجة ١٧٤° م (شكل ٣٥) . وبناء على هذه المعطيات يمكن القول بأن مركبات الجزيئات الضخمة لا تستطيع التحول الى حالة غازية . فهي اما أن تكون سائلة أو صلبة فقط .

لماذا تكون بعض البوليميرات مرنة (elastic) ؟ من المعروف أنه يمكن شد الكاوتشوك الى طول يزيد عدة مرات عن طوله الأصلي ، أضف الى ذلك أنه يعود الى شكله وطوله الأصليين بعد انقطاع تأثير قوى الشد عليه .



شكل ٣٥ : علاقة درجة غليان الهيدروكربونات بكتلتها الجزيئية

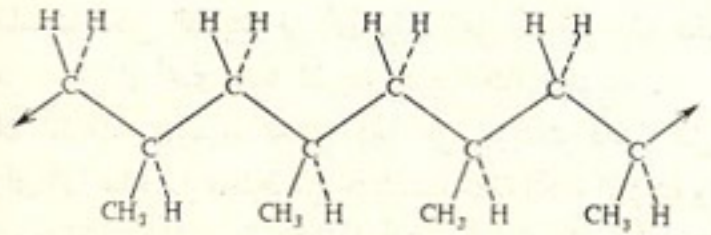
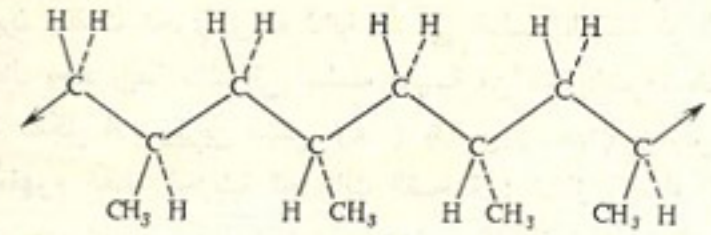
ويلاحظ أن المواد البلورية ، كالفلازية منها مثلا ، تتحور (أى يتغير شكلها) بصورة بلاستيكية (لدنة) : اذ يمكن ثنى قضيب من الحديد ، الا أنه سيبقى على حالته المشوهة هذه بعد انقطاع تأثير قوة التحور (deformation).

وإذا أخذنا قطعة من الكاوتشوك وطبقنا عليها قوة ما ، فان جزيئاتها الضخمة ستمتد وتمتطط عندئذ ، الا أنها ستعود من جديد بعد رفع القوة وتأخذ شكلا من أشكالها الملتفة . اذن ، فالمرونة خاصة تمتاز بها البوليمرات فقط .

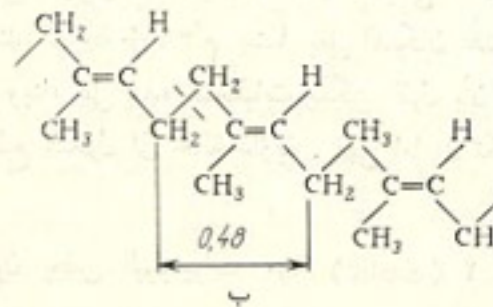
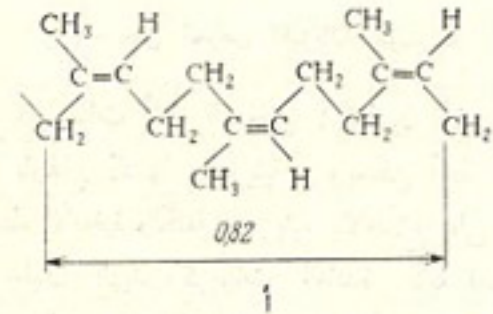
بيد أن البوليمرات ليست جميعها مرنة . فمن الواضح أن الشرط المذكور أعلاه لتوفر المرونة شرط ضرورى ولكنه غير كاف .

أما الشرط الثانى ، فيتوقف على مسألة قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات الضخمة ، ذلك أن الجزيئات يجب أن تملك القدرة على تغيير شكلها ، وبالتالي فان قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات يجب أن تكون ضعيفة وتشبه تلك القوى التى تتمتع بها جزيئات المادة عندما تكون فى حالة سائلة .

اذن ، فما هو السبب فى كون الكاوتشوك صلبا طالما أن قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات تسمح ، عندما تكون ضعيفة جدا ، بأن تتحرك هذه الجزيئات بحرية وتلتف حول بعضها بعضا .



شكل ٣٣ : بنية سلسلة بول البروبيلين : (أ) آناكتيكية (ب) ايزوميرية



شكل ٣٤ : (أ) ١ ، ٤ - سيس - بول الايسوبرين (الكاوتشوك الطبيعي) (ب) ١ ، ٤ - ترانس - بول الايسوبرين (الجوتابيرشاة)

يمكن الافتراض بأن الروابط بين الجزيئات لا تعرقل الانتقال الحر لقطاعات (segments) مستقلة من الجزيئات ولكنها تحول دون انسياب المادة ككل . وتقوم الروابط الفيزيائية بين الجزيئات والناجمة عن تشابك هذه الأخيرة ، بدور الروابط العرضانية (العرضية) .

ومن المعروف أن الكاوتشوك الطبيعي مادة مرنة ، إلا أن تعرضه لثقل فترة طويلة يؤدي الى انسيابه أى زحفه (creeping) حيث يفقد شكله من جراء ذلك . ولكن خواصه المرنة تتحسن كثيرا عند تسخينه مع كمية قليلة من الكبريت ، ولن تزول في حال تطبيق ثقل عليه فترة طويلة . يتضح من ذلك أن اضافة الكبريت الى المادة الأصلية تؤدي الى ربط الجزيئات الضخمة بروابط كيميائية .

خصائص تبلور المواد ذات الجزيئات الضخمة :

يدفع تحليل ظاهرة المرونة عند الكاوتشوك الى الاعتقاد بأنه ، أى الكاوتشوك ، يوجد في حالة لا بلورية ، ولكن ، خلافا للزجاج ، فإن قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات الضخمة ضعيفة فيه . وإذا أبقى الكاوتشوك الطبيعي (غير المطبوخ nonvulcanized) عدة أيام عند الدرجة صفر ، مثلا ، فقد مرونته تدريجيا وأصبح قاسيا . وهذه هي عملية التبلور بيد أن سرعة تبلور الكاوتشوك أقل بكثير منها عند السائل . فتجميد الماء لا يتطلب ابقائه عدة أيام في الدرجة صفر مئوية . ومن ناحية أخرى ، فإن سرعة تبلور الكاوتشوك تتضاءل مع مرور الزمن مما يجعل عملية التبلور تنتهي قبل الأوان . ويلاحظ أثناء تبريد السلع المطاطية أن ميلها نحو التجمد يتضاءل كثيرا مع انخفاض درجة الحرارة ذلك أن تشابك الجزيئات يعرقل عملية التبلور .

ما الذى يحدث لقطعة من الكاوتشوك الطبيعي عند تبريدها فجأة حتى درجة حرارة منخفضة جدا ؟

لعلكم راقبتم تجربة شائعة الذكر في الكتب الكيميائية وهي تبريد الكاوتشوك بغمسه في وعاء ديزرر الحاوي على النتروجين السائل (من السهل

اجراء هذه التجربة في مخبركم) . فاذا طرقتنا على الكاوتشوك المتجمد في هذه الظروف بالمطرقة ، نفتت الى قطع صغيرة تماما كما يحدث للزجاج العادى (عليكم اذن أن تحموا أنفسكم من هذه القطع المتناثرة أثناء اجراء التجربة) . والحقيقة أنكم تحصلون بهذه التجربة على زجاج عبارة عن جسم صلب لا يتمتع ببنية بلورية بل تكون بنيته لا بلورية تشبه بنية السائل ، وهذا ما يؤكد تحليل بنية هذا الجسم بأشعة إكس (أشعة رونتجن) .

٣- دور مركبات الجزيئات الضخمة في الطبيعة والتكنيك

ان ٦٠٪ من السطح الخارجى للقشرة الأرضية عبارة عن طبقة من الجرانيت تتألف من مركبات ذات جزيئات ضخمة هي بوليمرات أكسيد السليكون والسليكات المعقدة . وتدخل في تركيب النباتات مركبات ذات جزيئات ضخمة أيضا كبولى السكريدات والبروتينات وغيرها . كما تبلغ نسبة المركبات ذات الجزيئات الضخمة في خشب الصنوبر ٩٧,٨٪ من كتلتها الجافة وفي البطاطس ٨٦,٨٪ . وتعتبر البروتينات ، وهي مركبات ذات جزيئات ضخمة أيضا ، المكون الرئيسى في تركيب جميع المواد ذات المنشأ الحيوانى تقريبا . كما تلعب الأحماض النووية دورا هاما للغاية في حياة الكائنات الحية والنباتات .

تلعب المركبات الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة دورا كبيرا في حياة الانسان . فالمركبات العضوية تستغل مباشرة كمنتجات غذائية ، كما تستخدم كمادة أولية في صناعة الألياف النسيجية والجلود والفراء والورق والكاوتشوك والمطاط .

تتحول بعض المواد الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة بطرائق التكنولوجيا الكيميائية الى مواد جديدة مؤلفة من جزيئات ضخمة أيضا إلا أن بنيتها تختلف عن بنية المواد الأولى ، وهي تستخدم مثلا ، في صناعة النسيج وتسمى مثل هذه المواد بالمواد الاصطناعية. وبعد اكتشاف طرائق تخليق المركبات ذات الجزيئات الضخمة من مركبات ذات جزيئات صغيرة ،

أى طرائق صناعة البوليمرات التخليقية ، من أهم منجزات الكيمياء والتكنولوجيا الكيميائية . ويسمى كلا النوعان من البوليمرات الاصطناعية والتخليقية بالبوليمرات الكيميائية تمييزاً لها عن البوليمرات الطبيعية .

ولقد أنشأت ، اعتماداً على نجاحات كيمياء وتكنولوجيا البوليمرات ، فروع صناعية لإنتاج المواد البلاستيكية والألياف الاصطناعية والكأوتشوك الاصطناعي والأصماغ وغيرها من المنتجات الكيميائية . وهى تتطور بسرعة مستمرة .

#### ٤- نبذة من تاريخ تطور صناعة البوليمرات

المواد البلاستيكية ( اللدنة ) تسمية تشمل مجموعة كبيرة من المواد التى تتمتع بخاصة اللادونة (plasticity) فهى قادرة تحت تأثير درجة الحرارة والضغط على تغيير شكلها ثم المحافظة على الشكل الجديد .

وتوجد بين هذه المواد مواد ذات لدونة حرارية (thermoplastic) تلين أثناء التسخين وتتجمد بالتبريد حيث تكون العملية عكوسة عندئذ . وهناك مواد أخرى تتحول أثناء التسخين أو التبريد الى منتجات صلبة لا تنصهر ولا تذوب وغير قادرة على الرجوع الى شكلها الأصيل ، وتكون هذه العملية عندئذ لا عكوسة .

تشكل البوليمرات القسم الأساسى - فى المواد البلاستيكية التى تربط المكونات الأخرى فى وحدة كاملة . هذا ويمكن الحصول على مواد بلاستيكية ذات خواص متنوعة جداً وذلك عن طريق اختيار البوليمرات والاضافات (additions) المناسبة .

يزداد إنتاج المواد البلاستيكية فى السنوات الأخيرة بسرعة فائقة . وتحتل صناعة بولى الأوليفينات فى الوقت الراهن المركز الأولى من حيث حجم الانتاج ، كما أن حجم انتاج بولى فينيل كلوريد وبولى ستيرين كبير أيضاً . وبالرغم من النمو السريع لإنتاج المواد البوليمرية الأخرى الا أنه يبقى أبداً من نمو انتاج المواد البلاستيكية .

لماذا يزداد إنتاج المواد البلاستيكية بسرعة كبيرة ؟

ربما قلتم ، بعد التفكير فى الاجابة على هذا السؤال اعتماداً على المعطيات المتوفرة لديكم حول تطور التكنولوجيا الكيميائية وبخاصة تكنولوجيا المواد العضوية ، بأن السبب الأول فى ذلك يعود الى امكانية الحصول على منتجات ذات خواص متنوعة جداً . فالحاجة الى مثل هذه المنتجات يملها تطور جميع فروع الصناعة بلا استثناء حيث تفرض على المواد شروطاً ومواصفات لا تتوفر فى أية مواد طبيعية .

ومن ناحية أخرى ، فإن المواد الأصلية اللازمة لصناعة المواد البلاستيكية هى ، كما هو معروف ، مواد يحصل عليها من الوقود الطبيعى ، وبخاصة البترول والغاز الطبيعى ، بطرائق متقنة جيداً وذات إنتاجية عالية . ويكفى فى هذه المناسبة أن نذكر صناعة الاثيلين والبروبيلين . وهناك ناحية جوهريه أيضاً ، وهى أن طرائق البلمرة قد بلغت درجة عالية من الاتقان اذ تطبق الآن على نطاق واسع العمليات المستمرة فى أجهزة ذات قدرة كبيرة ، وهذا أمر تتميز به المرحلة العصرية من تنشيط وتقوية الصناعة الكيميائية ككل . ولا بد من الاشارة هنا بوجه خاص الى الدور الكبير لعملية الحفز التى سمحت بتخليق بوليمرات ذات خواص معلومة مسبقاً .

الألياف : تتطور صناعة الألياف الكيميائية فى السنوات العشر الأخيرة بسرعة فائقة . فقد بلغت نسبة الألياف الكيميائية فى مجمل المادة الأولية اللازمة لصناعة النسيج ( القطن والصوف والألياف الكيميائية ) ٤٢ ٪ فى عام ١٩٧٥ ويتوقع أن تصل الى ٨٦ ٪ عام ٢٠٠٠ .

وتدخل فى عداد الألياف التى يقدر انتاجها العالمى الآن بملايين الأطنان فى العام كل من ألياف الفيسكوز (viscose) والألياف الاصطناعية ، كالألياف المصنعة من بولى الأميدات وبولى الاثيرات وبولى اكريلونتريل . والجدير بالذكر أن إنتاج الألياف الاصطناعية ينمو بوتائر أسرع منها عند إنتاج الألياف الأخرى .

علل الازدياد السريع جداً فى حجم انتاج الألياف الكيميائية ! يمكن ذكر ثلاثة أسباب لذلك على الأقل :



— ان تلبية الحاجة المتعاظمة الى الألياف النسيجية لا يمكن أن تتحقق عن طريق الألياف الطبيعية .

— ان نوعية الألياف الكيميائية تفوق في عدد من المواصفات نوعية الألياف الطبيعية ، أضف الى ذلك أنه بالامكان صناعة ألياف ذات خواص غير متوفرة عند الألياف الطبيعية : كالمثانة العالية والمقاومة للحرارة والصمود أمام تأثير الكواشف الضارة وغيرها .

— تصنع الألياف الكيميائية من مادة أولية رخيصة ومتوفرة في الطبيعة هي الأخشاب والغاز الطبيعي والبترو .

يزداد انتاج الألياف الاصطناعية بوتائر سريعة جدا . فقد بلغت نسبة هذا الانتاج في مجمل الانتاج العالمي من الألياف الكيميائية ٤,٨ ٪ عام ١٩٥٠ ، بينما وصلت في عام ١٩٧٥ الى ٧١,٣ ٪ .

الكاوتشوك : يزداد انتاج أنواع من الكاوتشوك الاصطناعي بسرعة أكبر بكثير من سرعة انتاج الكاوتشوك الطبيعي . ويعود ذلك الى امكانية الحصول من مادة أولية متوفرة ورخيصة الثمن على منتجات ذات خواص معلومة مسبقا بالاضافة الى انخفاض النفقات المترتبة على ذلك وارتفاع انتاجية العمل .

## الباب السادس عشر . تخليق مركبات الجزئيات الضخمة

تعد البلمرة (polymerization) والتكاثف (polycondensation) أهم طريقتين في تخليق مركبات الجزئيات الضخمة من مركبات الجزئيات الصغيرة .

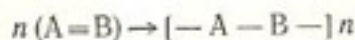
وتقوم البلمرة على تشكيل جزئيات ضخمة عن طريق انضمام جزئيات المونومر بالتتابع الى سلسلة البوليمر النامية .

ويمكن أن تشترك في تفاعلات التكاثف المتعدد مادة واحدة أو عدة مواد تحتوي على مجموعات وظيفية (functional groups) قادرة على تشكيل رابطة كيميائية فيما بينها . وتتكون غالبا أثناء التكاثف المتعدد الى جانب

البوليمر مواد بسيطة كالماء والكحول والنشادر وغيرها ، مما يجعل التركيب الأساسي للبوليمر يختلف بوجه عام عن التركيب الكلي للمواد المتفاعلة الأصلية .

### ١- آلية (ميكانيزم - mechanism) البلمرة

يمكن ، بشكل عام ، تمثيل تفاعل البلمرة بالمعادلة التالية :

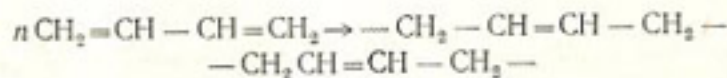


وكمثال على ذلك ، نذكر بلمرة الأوليفينات ومشتقاتها والتي تجرى بواسطة فتح الروابط الثنائية :



ونحصل على مركبات مشبعة أثناء بلمرة مركبات تحوى رابطة ثنائية واحدة .

أما بلمرة الديينات ، فتعطي بوليمرات تحوى روابط ثنائية ، ولكنها أقل تشبعا من المونومر الأصلي . ومثال ذلك :



تعطي بلمرة الهيدروكربونات غير المشبعة بوليمرات أكثرها أهمية في الصناعة : نواتج بلمرة الاثيلين والبروبيلين والأكريلونتريل وغيرها من مشتقات الاثيلين حيث تستخدم جميعها في صناعة الألياف الاصطناعية والمواد البلاستيكية ، وكذلك نواتج بلمرة ١ ، ٣ - بيوتاديين والايسوبرن والكلوربرن حيث تستخدم في صناعة أنواع الكاوتشوك .

ما هي آلية البلمرة ؟ تعرفون تفاعل الهيدروجين مع الكلور . كيف يجرى هذا التفاعل ؟

ان هذا التفاعل تفاعل متسلسل (chain reaction) . ولقد ثبت في الوقت الحاضر أن عددا كبيرا من التفاعلات الكيميائية يجرى وفق آلية

متسلسلة . فتخليق الماء من الهيدروجين والأكسجين تفاعل متسلسل ، كما أن تكسير البترول تفاعل متسلسل أيضا .

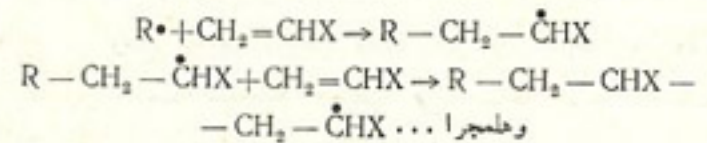
تجرى البلمرة حسب الآلية المتسلسلة ، وبالتالي فهي تتألف من ثلاث مراحل أساسية هي : تشكل المركز الفعال (مرحلة مبادرة "initiation" التفاعل) ونمو السلسلة وقطع السلسلة .

ان العلاقة بين سرعات مراحل البلمرة المتسلسلة (chain polymerization) مماثلة لما هي عليها بالنسبة لمرحل جميع التفاعلات المتسلسلة : فالمرحلة الأولى تجرى بسرعة بطيئة نسبيا بينما تكون سرعة كل من نمو وقطع السلسلة كبيرة جدا .

يمكن أن تقوم الشقوق (الجذور radicals) الحرة ، وهي جسيمات محايدة كهربائيا تملك الكترونا أو الكترونين غير مزدوجين ، أو الايونات (ايون-شق) بدور المراكز الفعالة في البلمرة المتسلسلة . وعليه تجرى البلمرة حسب آلية جذرية (شقية) أو أيونية .

## ٢- البلمرة الجذرية (الشقية) (radical polymerization)

في البلمرة الجذرية (الشقية) يتفاعل الجذر (شق) الحر مع مواد مختلفة . فمثلا ، تجرى بلمرة المركبات غير المشبعة على النحو التالي :



حيث يرمز R الى الشق (الجذر) الحر . أما قطع السلسلة ، فيتم ، كقاعدة عامة ، نتيجة تفاعل جذرين اثنين .

ما هي طرائق المبادرة في البلمرة الجذرية (الشقية) ؟

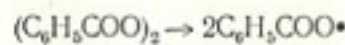
لقد ذكرنا أعلاه التفاعل المتسلسل بين الهيدروجين والكلور . فهذا التفاعل يتم بتعريض مخلوط من هذين الغازين للهيب المغنسيوم المشتعل

في الهواء . اذن ، فالمبادرة الكيميائية الضوئية (photochemical initiation) تطبق في عملية البلمرة . وغالبا ما تستخدم في المخابر الأشعة ما فوق البنفسجية (ultra-violet) لهذا الغرض وتطبق المبادرة الكيميائية على نطاق واسع . وهي تقوم على اضافة مواد (تسمى بالمبادرات initiators) الى الجملة المتفاعلة تتفكك بسهولة مشكلة جذورا (شقوقا) حرة . وتؤدي اضافة هذه المبادرات الى ازدياد سرعة المرحلة البطيئة الأولى من العملية ازديادا كبيرا ، وهذا يتعكس بالتالي على السرعة الكلية للعملية . وتدخل المبادرات في تركيب البوليمر حيث تستهلك أثناء التفاعل .

قارن بين المبادرات والمواد الحفازة للتفاعلات الكيميائية . ما هي أوجه التشابه والاختلاف بينها ؟

ويكفي عادة أن يتراوح تركيز المبادر في وسط التفاعل بين ٠,١ و ١ ٪ من كتلة المونومر .

تستخدم فوق الأوكاسيد كمبادرات أكثر من غيرها . مثال ذلك فوق أكسيد البترول :

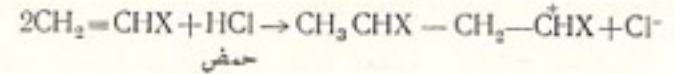


لا تختلف سرعات تشكل الايسوميرات الفراغية أثناء البلمرة الجذرية الا اختلافا قليلا عن بعضها البعض . ولهذا يتعذر الحصول بطريقة البلمرة الجذرية على بوليمرات منتظمة فراغيا (stereoregular polymers) .

يؤثر ارتفاع الضغط على سرعة البلمرة ، ولكن هذا التأثير لا يكون محسوسا الا تحت ضغوط عالية . اذ نرى مثلا أن عملية بلمرة ميثيل ميثاكريلات عند الدرجة ١٠٠° م وتحت ضغط جوي عادي تستمر حوالي ست ساعات في حين أنها تنتهي خلال ساعة واحدة تقريبا تحت ضغط يعادل ٣٠٠ ميجاباسكال .

وأخيرا تزداد كل من سرعة التفاعل ونسبة تحول المونومر بارتفاع درجة الحرارة بينما تنخفض عندئذ الكتلة الجزيئية الوسطية للبوليمر .

تجرى البلمرة الايونية في وجود مواد حفازة مع انتقال الشحنة الموجبة أو السالبة على طول السلسلة .  
ويمكن تمثيل عملية كهذه تجري في وجود حمض يلعب دور المادة الحفازة على النحو التالي :



وهنا تفقد ذرة واحدة من الكربون الكترولنا واحدا ، ومن ثم تتفاعل ايونات الكربونيوم (karbonium ions) المتكونة من جراء ذلك مع جزيئات المونومر . وتكون السلسلة النامية على هذا الأساس عبارة عن كاثيون تزداد كتلته الجزيئية أثناء التفاعل. وتجرى البلمرة الكاتيونية (cationic polymerization) في وجود الأحماض وحفازات فريدل - كرافتس (AlCl<sub>3</sub> وغيرها) .

وكما هو الحال في جميع التفاعلات الحفزية ، فان المادة الحفازة هنا لا تستهلك ولا تدخل في تركيب البوليمر الناتج ، كما أنها ، خلافا للمبادر ، لا تشترك في عملية المبادرة فحسب ، بل وتؤثر على سرعتي نمو وقطع السلسلة أيضا .

وتمتاز البلمرة الايونية عن البلمرة الجذرية بسرعتها الكبيرة جدا حتى عند درجات حرارة منخفضة. ويعود ذلك الى أن المراكز الفعالة فيها تتكون بسرعة كبيرة جدا .

وتستخدم الفلزات القلوية والمركبات العضوية الفلزية وأكاسيد الفلزات المتعدد التكافؤ كمواد حفازة (حفازات) في التفاعلات التي يتم فيها انتقال الشحنة السالبة على طول السلسلة .

لقد انتشر في السنوات العشر الأخيرة استخدام مواد حفازة معقدة تعرف بحفازات زيبلر - ناتا . وهي غالبا ما تتألف من مركبات الألومنيوم العضوية الفلزية وكلوريدات التيتانيوم مثال ذلك : Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> و TiCl<sub>4</sub> . وتنجلى الصفة المميزة لهذا النوع من المواد الحفازة في أن البلمرة بوجودها تجري بسرعة كبيرة عند شروط سهلة حيث تتكون من جرائها بوليمرات

ذات بنية منتظمة فراغيا . كما يمكن الحصول على بولي الاثيلين بواسطة هذه المواد الحفازة تحت ضغط قريب من الضغط الجوي العادي .

وتعطى بلمرة ١ ، ٣ - البيوتاديين والايسوبرن في وجود هذه الحفازات أنواعا من الكاوتشوك تشبه الكاوتشوك الطبيعي من حيث البنية والخواص . هذا وبإمكان المونومرات غير المشبعة أن تتبلمر حسب الآلية الايونية مكونة بوليمرات ذات بناء منظم وذلك على أكاسيد الفلزات ذات التكافؤ المتغير أيضا . ويتشتر في هذا المجال استخدام أكسيد الكروم المحمول على سطح السليكا جل (silica gel) . أما البلمرة على هذه الحفازات ، فتجرى في شروط أفضى نوعا ما منها حفازات زيبلر - ناتا ، اذ تتم تحت ضغط قدره ١,٥ - ٥ ميجاباسكال وعند درجة حرارة تتراوح بين ٥٠ و ١٥٠ م° .

#### ٤ - طرائق اجراء البلمرة المتسلسلة

يجب السعي نحو اجراء تفاعل البلمرة في شروط يسهل عندها ضبط تركيز المونومر ودرجة الحرارة وغيرها من العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل والكتلة الجزيئية الوسطية للبوليمر الناتج ودرجة التبعثر المتعدد (polydispersion) له وغيرها من خواص البوليمر .

يمكن اجراء البلمرة اما في طول متكاثف أو في المحلول أو في مستحلب (emulsion) وذلك تبعا للخواص الفيزيائية للمونومر والبوليمر ( كدرجة الانصهار والذوبانية وغيرها) والنوعية المراد توفرها في البوليمر الناتج . فنرى مثلا أن بلمرة المونومر في الطور المتكاثف تؤدي الى تشكل كتلة صلبة من الناتج وذلك في حال عدم وجود المذيب وبشرط أن يكون البوليمر الناتج غير ذواب في المونومر. وعليه تسمى هذه العملية بالبلمرة في الكتلة (mass polymerization) (أو البلمرة القالبية (block polymerization) . ويحضر بهذه الطريقة مثلا الزجاج العضوي من ميثيل ميناكريلات . وستتطرق الى ذلك فيما بعد . و بالنظر الى صعوبة تصريف الحرارة المنطلقة أثناء هذه البلمرة لذا يجري التفاعل بسرعة بطيئة وفي اوعية ذات حجم صغير .

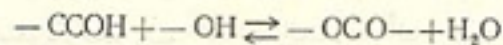
ومن الأسهل التحكم بشروط سير التفاعلات في محلول يذوب فيه المونومر والبوليمر على حد سواء . وهنا يفصل البوليمر الناتج من المحلول اما بالترسيب أو بتبخير المذيب . واذا كان المونومر وحدة يذوب في المذيب ولا يذوب فيه البوليمر ، ترسب هذا الأخير عندئذ في حالة صلبة . وهذا يعنى أن البلمرة لامتنجاسة هنا .

تنتشر البلمرة الاستحلابية (emulsion polymerization) على نطاق واسع في الصناعة . وغالبا ما يستخدم الماء فيها كوسط مبعثر أو مشتمت (dispersive medium) . وتجرى البلمرة الاستحلابية بسرعة كبيرة عند درجات حرارة منخفضة نسبيا حيث تعطى عندئذ بوليمرات ذات كتلة جزيئية وسطية كبيرة وتنتمتع بدرجة تبثر متعدد منخفضة وبنتيجة هذه البلمرة يتحول مستحلب المونومر الى طبقة تبثر رقيقة من البوليمر تدعى اللاتكس (latex) تستخدم مباشرة أو يفصل منها البوليمر .

#### ٥ - التكايف المتعدد (polycondensation)

يتم التكايف المتعدد في أغلب الحالات بتفاعل مونومرين يحويان مجموعات وظيفية .

وخلافا للبلمرة المتسلسلة ، تتكون من جراء كل تفاعل أساسى هنا مركبات ثابتة يمكن فصلها من وسط التفاعل . بيد أن هذه المركبات تحنوى على مجموعات ذات قدرة تفاعلية تمكنها من الاشتراك في عملية التكايف اللاحقة . ويتم نمو السلسلة هنا إما عن طريق اتحاد جزيء المونومر مع جزيء البوليمر المتكون أو من جراء اتحاد جزيئات البوليمر مع بعضها . ان كل مرحلة من التكايف المتعدد بين الحمض والكحول هي تفاعل بين مجموعات وظيفية كذلك التى تتفاعل أثناء اتحاد حمض الخليك مع الكحول الايثيلي . وعليه يمكن كتابة المعادلة كما يلي :



لا يجرى التكايف المتعدد حتى النهاية وذلك نظرا للقيود التى يفرضها

تحقق التوازن . فلاجراء التفاعل حتى النهاية والحصول على بوليمر ذى كتلة جزيئية وسطية كبيرة لا بد من فصل المادة المتكونة البسيطة من جو التفاعل ، وهي الماء في مثالنا المذكور أعلاه . وبما أن التفاعل ناشر للحرارة ، لذا ينبغى خفض درجة الحرارة بهدف ازاحة التوازن .

بين انطلاقا من القوانين العامة للكينيتيكا (الحركية) الكيميائية كيف تتعلق سرعة التكايف المتعدد بكل من تركيز المونومر ودرجة الحرارة .

ومن الواضح أن الزمن اللازم لبلوغ التوازن يقل بارتفاع تركيز المونومر كما يسهل عندئذ تشكل بوليمر ذى كتلة جزيئية وسطية كبيرة . وتزداد سرعة التفاعل بارتفاع درجة الحرارة أيضا الا أن الكتلة الجزيئية الوسطية للبوليمر تنخفض من جراء ذلك .

ما هي درجة الحرارة المثلى للتكايف المتعدد ؟

للإجابة على هذا السؤال يمكنكم الاعتماد على قوانين الشروط المثلى للتفاعلات البسيطة العكوسة الناشئة للحرارة ، كتفاعل أكسدة أكسيد الكبريتيك ، وكذلك الاستعانة بخصائص الشروط المثلى للتفاعلات المعقدة العكوسة والناشئة للحرارة . وقياسا على ذلك ، يمكنكم التوصل الى نتيجة مفادها أنه يستحسن لزيادة سرعة التكايف المتعدد أن يجرى هذا التفاعل أثناء انخفاض درجة الحرارة بصورة تدريجية . فبفضل ذلك لن يزداد محصول الناتج فحسب ، بل وستكون بوليمر ذو كتلة جزيئية كبيرة .

ولخفض احتمال حدوث تفاعلات ثانوية يجب العمل على أن يكون وسط التفاعل خاليا من مواد ، كالأكسجين مثلا ( فى حال وجود مركبات غير مشبعة بين المواد المتفاعلة ) ، تستطيع التفاعل مع المواد الأصلية ونواتج التفاعل . ولهذا يجرى التكايف المتعدد عادة فى جو من النيتروجين . طرائق اجراء التكايف المتعدد : يجرى التكايف المتعدد فى المصهورة

عندما تكون المكونات الأصلية والبوليمر ثابتة فى درجة الانصهار . وعند انتهاء التفاعل يبرد الناتج ثم تسحب كتلة البوليمر المصهورة من المفاعل على شكل شرائط .

يجرى التكاثر المتعدد في المحلول عندما يراد الحصول على بوليمرات صامدة للحرارة وتتمتع بدرجة انصهار عالية . وهنا يفصل المذيب من البوليمر حيث يستخدم من جديد للغرض نفسه .

## الباب السابع عشر . تخليق البوليمرات

### ١ - بولي الاثيلين

البلمرة المتسلسلة الجذرية (الشقية) للاثيلين : ان تفاعل بلمرة الاثيلين ناشر للحرارة . وتستخدم فوق الأكاسيد ، بما في ذلك ناتج تفاعل الاثيلين مع الأكسجين ، أى فوق أكسيد الاثيلين ، كمبادرات في عملية البلمرة هذه . ويبدأ تفكك مركبات الاثيلين فوق الأكسيدية عند درجة أعلى من الدرجة  $150^{\circ}\text{C}$  ، الأمر الذى يعين الحد الأدنى لدرجة حرارة التفاعل . تزداد سرعة التفاعل بارتفاع درجة الحرارة كما يؤدي ارتفاع الضغط الى زيادة هذه السرعة ازديادا حادا . ويبدأ التفاعل في وسط المونومر ( الاثيلين المميع أو السائل ) تحت ضغط أعلى من الضغط  $10$  ميجاباسكال ، الا أن سرعته تزداد بحوالى  $5000$  مرة عندما يرتفع الضغط من  $10$  الى  $200$  ميجاباسكال .

تزداد الكتلة الجزيئية الوسطية عند انخفاض درجة الحرارة وارتفاع الضغط . وتقل درجة تفرع الجزيئات الضخمة أثناء انخفاض درجة الحرارة . ينتج ، بناء على المعطيات الكيميائية - الفيزيائية السابقة أن الشروط المثلى للصناعة بولي الاثيلين هي : ضغط مرتفع ( $120 - 300$  ميجاباسكال) ودرجة حرارة عالية ( $200 - 300^{\circ}\text{C}$ ) هذا وتضاف الى المفاعل كميات قليلة من الأكسجين ، وذلك كى يتكون فوق أكسيد الاثيلين هناك . يتراوح الوزن الجزيئى للناتج بين  $10000$  و  $45000$  . وبما أن العملية تجرى عند درجة حرارة عالية نسبيا ، لذا يتكون في الجزيئات الضخمة عدد كبير من التفرعات التى تعيق تبلور الناتج حيث لا تتجاوز عندئذ

نسبة بلورة بولي الاثيلين  $60\%$  . وتبلغ كثافته  $0,930$  ملى جرام/م<sup>3</sup> وتقع درجة انصهاره بين  $107$  و  $120^{\circ}\text{C}$  .

البلمرة المتسلسلة الايونية للاثيلين : استنتج ، معتمدا على نظريتى الحفز وتكنولوجيا الحفز الصناعى ، الفرق بين عملية انتاج بولي الاثيلين بالبلمرة الايونية وعملية انتاجه السابقة بالبلمرة الجذرية .

يجرى التفاعل في وجود حفازات زيغلر - ناث بسرعة كبيرة جدا تحت ضغط قريب من الضغط الجوى وعند درجة حرارة منخفضة نسبيا الا أن هذه السرعة تنخفض فجأة عند ارتفاع درجة الحرارة . لقد صادفتم مرارا مثل هذا التأثير لدرجة الحرارة على سرعة التفاعل الحفزى . علل سبب ذلك مع ذكر أمثلة محددة .

يتفكك المعقد الحفزى تحت تأثير الأكسجين والرطوبة . وتجري هذه البلمرة في الصناعة تحت ضغط يبلغ حوالى  $0,2$  ميجاباسكال وعند الدرجة  $70^{\circ}\text{C}$  تقريبا وفي جو من التروجين النقى .

يتسرع بولي الاثيلين المحضر بهذه الطريقة ببناء مستقيم تماما ، كما تكون كثافته ودرجة تبلوره ودرجة انصهاره أعلى منها عند بولي الاثيلين المحضر تحت ضغط عال . اذ تبلغ درجة انصهاره  $141^{\circ}\text{C}$  وكثافته  $0,955$  ملى جرام/م<sup>3</sup> . علل سبب ذلك .

يطلق على الناتج هنا اسم بولي الاثيلين ذى الكثافة العالية وذلك لتمييزه عن بولي الاثيلين ذى الكثافة المنخفضة والمتكون حسب الآلية الجذرية (الشقية) .

وتجربى بلمرة الاثيلين في وجود مادة حفازة من الكروم عند شروط أقسى نوعا ما من شروط اجرائها بحضور مواد حفازة معقدة : اذ تم تحت ضغط يبلغ  $4$  ميجاباسكال وبالقرب من الدرجة  $140^{\circ}\text{C}$  .

وأخيرا تمتاز صناعة بولي الاثيلين تحت ضغط متوسط عن طرائق صناعة الأخرى ببساطتها وعدم سمية المواد الحفازة المشتركة فيها مع امكانية تجديد هذه المواد وباعطائها منتجات ذات نوعية جيدة .

خواص بولي الاثيلين وتطبيقاته : تتحسن الخواص الميكانيكية لبولي

الايثيلين بارتفاع كتلته الجزئية الوسطية ودرجة تبلوره . وهو يتحطم فقط تحت تأثير المؤكسدات القوية . وبولي الاثيلين مقاوم الماء ، ولا يذوب عند درجة حرارة الغرفة في المذيبات العادية . وهو « يهرم » تحت تأثير الهواء والضوء والحرارة اذ يصبح قاسيا وهشا عندئذ . فلتفادى ذلك تضاف اليه كميات قليلة من مواد تدعى المثبتات (stabilizers) : وهو مادة لاقطبية ، لذا يتمتع بخواص عازلة للكهرباء جيدة .

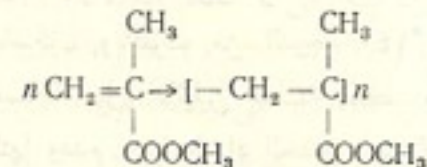
يستخدم بولي الاثيلين على نطاق واسع . اذ تصنع منه الأنابيب والصفائح ، كما يستخدم كمادة عازلة للكابلات ذات التردد العالى ويستفاد منه في بناء المصانع والطرق والمنازل .

#### اسئلة وواجبات

- ١- لماذا تحدد نسبة تحول الاثيلين الى بولي اثيلين ؟
- ٢- ما هي العوامل التي يتقرر بموجبها الحد الأعلى لدرجة حرارة تخليق بولي الاثيلين ؟
- ٣- قارن بين العمليات الثلاثة التالية : تخليق النشادر وتخليق الميثانول وبلمرة الاثيلين . ما هي أوجه التشابه والاختلاف بينها ؟ لماذا يراعى عند اجراء هذه العمليات أن تكون نسبة تحول المواد الأصلية خلال مرور واحد غير كبيرة ؟

#### ٢- بولي ميثيل ميثاكريلات

يحضر بولي ميثيل ميثاكريلات بالبلمرة الجذرية لميثيل ميثاكريلات :



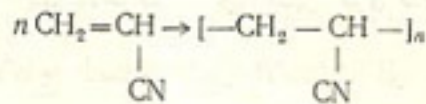
ويلعب فوق أكسيد البنزويل دور المبادر في هذه العملية . تجري البلمرة عند درجات حرارة غير كبيرة وذلك بغية الحصول على بوليمر متجانس

ذى كتلة جزئية كبيرة . أما خفض درجة الحرارة ، فيتطلب اجراء العملية في وجود مواد أكسدة واختزال . تزداد سرعة التفاعل بارتفاع كل من درجة الحرارة وتركيز المبادر الا أن الكتلة الجزئية للبوليمر تنخفض عندئذ . ويساعد ارتفاع الضغط على زيادة كل من سرعة التفاعل والكتلة الجزئية للبوليمر . وبالنظر الى صعوبة تصريف حرارة التفاعل والى كون الناقلية الحرارية للمونومر والبوليمر صغيرة ، لذا فان درجة الحرارة تزداد ازديادا حادا في المفاعل ، مما يؤدي الى انخفاض الكتلة الجزئية للبوليمر .

ويحضر بولي ميثيل ميثاكريلات أساسا بطريقة البلمرة القالبية وللحصول على زجاج صفيح يسكب كل من محلول ميثيل ميثاكريلات والمبادر ومواد أخرى في قوالب مصنوعة من الزجاج السليكاتي . والنتائج هنا عبارة عن بوليمر شفاف ولدن حرارى وذى بنية لابلورية وهو يتمتع بخواص صوتية جيدة : اذ يمتص كمية قليلة جدا من الضوء حيث يصل مرور الضوء فيه الى ٩٠ ٪ وأكثر . وبالنظر الى شفافية هذا البوليمر ومثباته الميكانيكية العالية وخفته ، فانه يستخدم كزجاج للمنازل والطائرات والسيارات وفي صناعة زجاج البصريات (optical) والمرشحات الضوئية .

#### ٣- بولي أكريل نتريل

يحضر بولي أكريل نتريل بالبلمرة الجذرية لترييل حمض الأكريليك :



ويلعب الأوكسيجين دور المثبط (retarders) للتفاعل هنا ، ولهذا تجري العملية في جو من النتروجين . ويذوب الأكريل في الماء ، الأمر الذى ساعد على انتشار طريقة بلمرته في وسط مائى .

وتألف العملية حسب الطريقة المستمرة من مرحلتين هما تحضير محلول نتريل حمض الأكريليك في الماء والبلمرة تحت الضغط الجوى عند

الدرجة ٢٥-٣٧ م . ويستمر التفاعل حوالي ٨٠ دقيقة تبلغ بعدها نسبة تحول المونومر الى بوليمر ٨٥٪ تقريبا .

يسحب التبريل غير المتفاعل من مستحلب البوليمر بالتقطير ، ثم يفصل البوليمر من المحلول بالترشيح ويجفف في مجفف ذي طبقة عالية . ويحصل عندئذ على بوليمر تتراوح كتلته الجزيئية الوسطية بين ٢٠٠٠٠ و ٣٥٠٠٠٠ .

خواص بولي أكريل نتريل وتطبيقاته : لا ينتفخ بولي أكريل نتريل ولا يذوب في المذيبات العضوية المعروفة . ويعزى ذلك الى القوى الكبيرة بين جزيئاته والناجمة عن قطبية المجموعات النتريلية . وهو يقاوم العديد من الكواشف الكيميائية : اذ لا يتأثر بالأحماض وأقل تأثيرا بالقلويات . وينصهر عند الدرجة ٢٥٠ م .

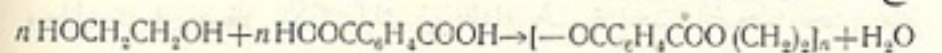
يستهلك القسم الأكبر من بولي أكريل في انتاج ألياف اصطناعية تسمى بالنترون . وبما أن بولي أكريل نتريل ذو موصلية (ناقلية) حرارية ضعيفة ، لذا تعتبر هذه الألياف البديل الأفضل للصوف والحرير . فهي تتمتع بمتانة ميكانيكية عالية وتنفوق على الألياف البولي أميدية من حيث مقاومتها للتلف والفساد .

وتصنع من هذه الألياف الملابس والأنسجة التكنيكية . والفراء الاصطناعي والخيام والحبال والشباك المستخدمة لصيد الأسماك .

#### ٤- بولي الاسترات . بولي اثيلين تيري فنالات

تعود بداية الانتاج الصناعي لبولي الاسترات الى العشرينات من القرن الحالى .

ان الشروط المثلى لتخليق بولي الاسترات وكذلك المخططات التكنولوجية والأجهزة المستعملة لانتاجها هي نفسها عند جميع أفراد هذه الفصيلة . وستعرف الآن على صناعة بولي الاسترات في مثال التكاثر المتعدد لجليكول الاثيلين مع حمض تيري فناليك :



ويمكن الحصول على بولي اثيلين تيري فنالات عن طريق الأسترة المتعددة المباشرة لحمض تيري فناليك بواسطة جليكول الاثيلين . وبالنظر الى صعوبة تنقية الحمض ، فانه غالبا ما يحول هذا الحمض فى البداية الى ميثيل اثير الذى تسهل تنقيته .

يجرى التكاثر المتعدد عند درجة حرارة مرتفعة وتحت التفريغ (vacuum) ويتم فى الوقت نفسه سحب الفائض من جليكول الاثيلين بالتقطير .

وتساعد الحفازات ، كأكسيد الأنتيمون مثلا ، على تعجيل هذا التفاعل . وتدل المعطيات الخاصة بتحليل بنية هذا البوليمر بأشعة رونتجن على أن الجزيئات الضخمة فى الأقسام البلورية من ألياف هذا البوليمر الموجه تكون مشدودة على طول محور الليف . ويؤمن هذا التوضع الكثيف للجزيئات قساوة عالية فى ألياف بولى الاسترات وذلك بالمقارنة مع غيرها من الألياف الاصطناعية الأخرى .

ينصهر بولي اثيلين تيري فنالات عند الدرجة ٢٦٥ م حيث يتحول الى سائل شفاف ذي لزوجة عالية . ويتبلور بالقرب من الدرجة ٨٠ م وتتراوح كتلة الجزيئية الوسطية بين ١٥٠٠٠ و ٣٠٠٠٠ . وتسمى الألياف المصنوعة من هذا البوليمر فى الاتحاد السوفيتى باللافسان وفى انجلترا بالتيريلين وفى الولايات المتحدة الأمريكية بالداكرون .

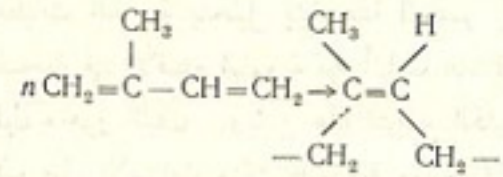
وهذا البوليمر هيدروفوبى (أى غير محب للماء) ولا يتأثر بالعث والحشرات الضارة الأخرى . وتتمتع السلع المصنوعة منه بمتانة عالية . ولا تسمح صفاته بنفوذ بخار الماء وأبخرة المذيبات العضوية . وهو يتمتع ، بالإضافة الى المتانة الميكانيكية العالية ، بثبات كيميائى فى مجال واسع من درجات الحرارة وبخواص عازلة جيدا للكهرباء .

لا تقل المتانة الميكانيكية للألياف المصنوعة من اللافسان عنها فى الألياف البولى أميدية بل وتتفوق عليها من حيث مقاومتها العالية للحرارة . ولن تتغير متانتها بعد ابتلالها بالماء . وهى ذات مرونة عالية . وتزيد مقاومة السلع المصنوعة من اللافسان للدعك والدلك مرتين الى ثلاث مرات عما هى عليه عند المنسوجات الصوفية . وهى أكثر مقاومة للحك . وتستخدم فى

صناعة الأنسجة والاطارات والأحزمة والخيام والأشربة (جمع شرع) والعبال وغيرها . كما تحضر من اللافسان مختلف أنواع الأنسجة اللازمة لصناعة الملابس وثياب العمل وكذلك الأنسجة المستخدمة لأغراض العزل الكهربائي .

#### ٥ - أنواع الكاوتشوك المنتظمة فراغيا

لنتعرف فيما يلي على صناعة الكاوتشوك الذي ينتج من بلمرة الايسوبرن في وجود حفازات معقدة :



يحضر المعقد الحفاز المستخدم في هذه العملية من رباعي كلوريد التيتانيوم وثلاثي بيوتيل الألومنيوم . وتتعلق سرعة البلمرة ، وكذلك الكتلة الجزيئية الوسطية للبوليمر المنتظم فراغيا بالنسبة بين كلوريد التيتانيوم وثلاثي بيوتيل الألومنيوم في الحفاز . اذ يصبح محصول البوليمر المنتظم فراغيا أعظيما عندما تكون نسبة الألومنيوم الى التيتانيوم متكافئة جزئيا .

وتؤثر الرطوبة والأكسجين ، وكذلك المركبات الحاوية على النتروجين والكبريت ، على المراكز الفعالة في المعقد الحفاز ، وعليه يحضر هذا المعقد في جو من النتروجين الخالي من الرطوبة وشوائب الأكسجين .

تجرى البلمرة في المحلول . وهي تمتاز عن غيرها في أن الحرارة المنطلقة فيها بالنسبة لوحدة حجم الكتلة المتفاعلة قليلة نسبيا وفي سهولة نقل الناتج والمواد الخاضعة للمعالجة فيها . وهذا يسمح باجراء العملية بصورة مستمرة وأتمتة وسائل المراقبة والتحكم بالكيفيات العملية . ويستخدم الجزء الايسوبنتاني - الايسوبرني كمذيب في هذه العملية .

تزداد سرعة البلمرة بارتفاع تركيز المونومر في المحلول ، الا أن لزوجة هذا الأخير تزداد فجأة عندما يتعدى تركيز المونومر ١٥ ٪ وتزداد الكتلة الجزيئية لبولى الايسوبرن بارتفاع تركيز المونومر أيضا .

تزداد سرعة التفاعل بارتفاع درجة الحرارة بينما تنخفض الكتلة الجزيئية للبوليمر من جراء ذلك .

يجب أن يكون المذيب خاليا من الرطوبة . لذا فهو يبرد بواسطة البروبان المتبخر عند الدرجة ٢٠٠° م ثم يمرر خلال جهاز يحتوى على مادة مازة .

تجرى البلمرة عند الدرجة ٢٠ - ٤٠° م ويكون تركيز الايسوبرن مساويا ١٥ ٪ (من الكتلة الاجمالية) . وتستمر العملية في هذه الشروط من ساعتين الى ست ساعات .

وتبلغ نسبة تحول الايسوبرن ٩٥ ٪ ، كما تعادل نسبة البوليمر في المحلول ١٥ ٪ (من الكتلة الاجمالية) .

تصل نسبة الرطوبة في فئات الكاوتشوك الناتج بعد أن تفصل منه الكمية الأساسية من الماء الى ١٠ ٪ . ويحول الفئات المذكور وهو على هذه الحالة الى مكبس التجفيف حيث تسحب من هناك صفائر الكاوتشوك التي تقطع الى قطع صغيرة ثم تجفف مرة أخرى ، تحول بعدها الى قوالب (تقولب - briquette) .

خواص الكاوتشوك وتطبيقاته : يكون الكاوتشوك الايسوبرني لا بلوريا عند درجة حرارة الغرفة . وهو يتبلور على غرار الكاوتشوك الطبيعي . وتبلغ نسبة الحلقات ١ ، ٤ - تيسس فيه ٩٧ ٪ ، كما تصل كتلته الجزيئية الوسطية الى ١٠٠٠٠٠٠ .

يستفاد من الكاوتشوك الايسوبرني عوضا عن الكاوتشوك الطبيعي ، في صناعة جميع السلع المطاطية تقريبا . وهو اما أن يستخدم لوحده أو مع غيره من أنواع الكاوتشوك في انتاج الاطارات والأحذية المطاطية والسلع المطاطية التكنيكية .

هذا وتحضر عن طريق البلمرة في المحلول أنواع أخرى من الكاوتشوك كالكاوتشوك ١ ، ٤ - تيسس البيوتاديني والكاوتشوك الاثيلين - بروبيلين وغيرها .



- ٦ - حرق الكبريت . . . . . ٤١
- ٧ - حرق كبريتيد الهيدروجين . . . . . ٤٤
- ٨ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت  $SO_2$  بالأكسجين . . . . . ٤٨
- ٩ - الظروف المثلى لأكسدة ثاني أكسيد الكبريت  $SO_2$  . . . . . ٥١
- ١٠ - تفاعل ثالث أكسيد الكبريت  $SO_3$  مع الماء . . . . . ٥٤
- الياب الثاني . تخليق النشادر . . . . . ٥٧
- ١ - مشكلة تخليق (اصطناع) المركبات النتروجينية . . . . .
- ٢ - ما هي التفاعلات الكيميائية التي يمكن بواسطتها الحصول على المركبات النتروجينية انطلاقاً من النتروجين الجزيئي ؟ . . . . . ٦٠
- ٣ - تخليق أكسيد النيتريك  $NO$  . . . . . ٦٢
- ٤ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتخليق النشادر . . . . . ٦٤
- ٥ - الظروف المثلى لتخليق النشادر صناعياً . . . . . ٦٧
- ٦ - المخطط الأمثل لتخليق النشادر ونظام المفاعل . . . . . ٧٠
- الباب الثالث . حمض النيتريك . . . . . ٧٦
- ١ - لماذا يلعب حمض النيتريك في الحياة العصرية دوراً لا يقل أهمية عن دور حمض الكبريتيك ؟ . . . . . ٧٦
- ٢ - من أية مادة أولية ، وبواسطة أية تفاعلات يصنع حمض النيتريك ؟ . . . . . ٧٨
- ٣ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل أكسدة النشادر . . . . . ٨٠
- ٤ - الظروف المثلى لأكسدة النشادر إلى أكسيد النيتريك  $NO$  . . . . . ٨٤
- ٥ - الخواص الكيميائية الفيزيائية لأكسدة أكسيد النيتريك  $NO$  . . . . . ٨٦
- ٦ - الظروف المثلى لأكسدة أكسيد النيتريك  $NO$  . . . . . ٨٨
- ٧ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل ثاني أكسيد النتروجين  $NO_2$  مع الماء . . . . . ٩١
- ٨ - الظروف المثلى لتكوين حمض النيتريك . . . . . ٩٢
- ٩ - المخطط التكنولوجي الأمثل لصناعة حمض النيتريك المخفف . . . . . ٩٤
- الياب الرابع . الأسمدة النتروجينية . . . . . ٩٦
- ١ - ما هي الشروط الواجب توافرها في الأسمدة المعدنية في الوقت الحاضر ؟ . . . . . ٩٦
- ٢ - ما هي الأسمدة النتروجينية التي يفضل إنتاجها ؟ . . . . . ٩٩
- ٣ - خواص نترات الأمونيوم والمواصفات الكيميائية - الفيزيائية لتخليقها من غاز النشادر وحمض النيتريك . . . . . ١٠٢
- ٤ - الشروط المثلى لصناعة نترات الأمونيوم . . . . . ١٠٤
- ٥ - خواص الكرباميد (البولينا) والصفات الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل تحضيرها من غاز النشادر وثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  . . . . . ١٠٩
- ٦ - الشروط المثلى لتخليق الكرباميد . . . . . ١١٢
- الياب الخامس . الفوسفور ومركباته . . . . . ١١٦

## المحتويات

- كيف يقيم عمل المصانع الكيميائية ؟ ما هي المسائل التي يحلها علم التكنولوجيا الكيميائية ؟ . . . . . ٥
- ١ - خطة الإنتاج . . . . . ٥
- ٢ - نوعية المنتجات الكيميائية . . . . . ٥
- ٣ - ما هي الشروط الواجب توافرها عند فصائل معينة من المنتجات الكيميائية ؟ . . . . . ٦
- ٤ - ما هي المواد التي تصنع منها المنتجات الكيميائية ؟ . . . . . ٨
- ٥ - مسألة انتقاء المادة الأولية . . . . . ٩
- ٦ - الهواة أهم مادة أولية كيميائية . . . . . ١١
- ٧ - دور الماء في الصناعة الكيميائية . مشكلة توفير المياه . . . . . ١٢
- ٨ - لماذا لا تتحول المادة الأولية بأكملها إلى منتجات في المصانع ؟ وما هي الظروف التي تساعد على استخدام المادة الأولية بشكل اقتصادي . . . . . ١٤
- ٩ - ما هي المعطيات اللازمة لحساب المحاصيل العملية للمنتجات ؟ . . . . . ١٦
- ١٠ - كيف يخفف استهلاك الطاقة في المصانع الكيميائية ؟ . . . . . ١٨
- ١١ - مكافحة تلوث الجو والمياه بالمواد الضارة . . . . . ١٩
- ١٢ - ما هي التكنولوجيا الكيميائية وما هو موضوعها ؟ . . . . . ١٩

## الفصل الأول

### تكنولوجيا المنتجات اللاعضوية

- الياب الأول . حمض الكبريتيك . . . . . ٢٤
- ١ - لماذا يعتبر حمض الكبريتيك واحداً من أهم المنتجات الكيميائية ؟ . . . . . ٢٤
- ٢ - تطبيقات حمض الكبريتيك . . . . . ٢٧
- ٣ - انتقاء المادة الأولية . . . . . ٣٠
- ٤ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل احتراق البيريت . . . . . ٣٤
- ٥ - الظروف المثلى لحرق البيريت . . . . . ٣٧

- ١١٦ - لماذا تعتبر صناعة الفوسفور ومركباته من المهام الحيوية بالنسبة للإنسان ؟
- ١١٨ - المادة الأولية اللازمة لصناعة الأسمدة الفوسفورية
- ١١٩ - ما هي المهام المطروحة أمام صناعة الأسمدة الفوسفورية ؟
- ١٢١ - خواص حمض الفوسفوريك .
- ١٢٢ - ما هي طرائق تحضير حمض الفوسفوريك من الفوسفات الطبيعية ؟
- ١٢٤ - الصفات الكيميائية - الفيزيائية لتفاعلات الفوسفات الطبيعية مع حمض الكبريتيك
- ١٢٦ - الشروط المثلى لصناعة حمض الفوسفوريك بالطريقة الاستخلاصية .
- ٨ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل اختزال الفوسفور من الفوسفات الطبيعية
- ١٢٨ - الشروط المثلى لاختزال الفوسفور
- ١٢٩ - كيف يحصل من الفوسفور على حمض الفوسفوريك ؟
- ١٣٢ - هل من المستحسن إنتاج السوبرفوسفات الثنائية ؟
- ١٣٥ - صناعة السوبرفوسفات الثنائية
- ١٣٦ - الباب السادس أملاح البوتاسيوم
- ١٣٧ - دور البوتاسيوم في حياة النباتات
- ١ - المادة الأولية اللازمة لصناعة الأسمدة البوتاسيوية
- ١٤٠ - ما هي طرائق الحصول على الأسمدة البوتاسيوية من الأملاح الطبيعية ؟
- ١٤١ - الطريقة الملحية لصناعة كلوريد البوتاسيوم من السلفيت
- ١٤٣ - طريق التعويم في معالجة السلفيت
- ١٤٧ - الباب السابع . الأسمدة المعقدة
- ١٥١ - ما هي الأسمدة المعقدة
- ١٥٣ - خواص فوسفات الأمونيوم
- ١٥٤ - إنتاج فوسفات الأمونيوم
- ١٥٤ - إنتاج الأسمدة الثلاثية
- ١٥٢ -
- ٣ - الشروط المثلى لعملية تكويك الفحم الحجري
- الباب العاشر . معالجة البترول
- ١ - أهمية البترول واتجاهات تطوير طرائق معالجته
- ٢ - تركيب وعناصر البترول والغازات الطبيعية
- ٣ - العمليات الأولية في معالجة البترول والغاز المرافق
- ٤ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعلات الجارية أثناء تكسير القطارات البترولية (دون اشتراك المواد الحفازة)
- ١٧٨ - الشروط المثلى لتكسير الحراري
- ١٧٨ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتكسير الحفزي
- ١٧٩ - الشروط المثلى لتكسير الحراري
- ١٨٠ - الباب الحادي عشر . المعالجة الكيميائية للميثان
- ١٨١ - ما هي المنتجات الكيميائية التي تحضر من الميثان ؟
- ١٨٢ - ما هي تفاعلات تحضير الهيدروجين وأكسيد الكربون من الميثان ؟
- ١٨٣ - الخواص الكيميائية الفيزيائية لأكسدة الميثان غير الكاملة ببخار الماء
- ١٨٤ - الشروط المثلى لتفاعل الميثان مع بخار الماء
- ١٨٦ - اختزال الهيدروجين من الماء أثناء تفاعله مع أكسيد الكربون CO
- ١٨٩ - خواص الأستيلين وتطبيقاته
- ١٩٠ - طرائق تحضير الأستيلين
- ١٩٢ - الخواص الكيميائية الفيزيائية لتفاعل تحضير الأستيلين من الميثان
- ١٩٣ - الشروط المثلى لصناعة الأستيلين من الميثان
- ١٩٥ - الباب الثاني عشر . نزع الهيدروجين (dehydrogenation) من الهيدروكربونات
- ١٩٨ - دور الهيدروكربونات غير المشبعة في التخليق العضوي الصناعي
- ١٩٨ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لنزع الهيدروجين من الايثان
- ٢٠١ - الشروط المثلى لصناعة الايثان
- ٢٠٢ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل نزع الهيدروجين من  $n$  - البيوتان  $n$  -
- ٢٠٤ - البيوتيلينات
- ٢٠٦ - الشروط المثلى لصناعة ثنائي الفينيل
- ٢٠٦ - حول مسألة تخليق كاوتشوك يشتمل بخواص الكاوتشوك الطبيعي
- ٢٠٧ - تحضير الايزوبرن بنزع الهيدروجين من الهيدروكربونات البارافينية والأوليفينية
- ٢٠٨ - مشكلة تعطير (aromatization) أنواع البترين وإنتاج الهيدروكربونات العطرية
- ٢١٠ - الشروط المثلى لتكوين الهيدروكربونات العطرية
- ٢١٢ - الباب الثالث عشر . تخليق الميثانول والاثانول
- ٢١٤ - طرائق صناعة الميثانول وتطبيقاته
- ١ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتخليق الميثانول من أكسيد الكربون CO
- ٢١٥ - والهيدروجين

- ١١٦ - لماذا تعتبر صناعة الفوسفور ومركباته من المهام الحيوية بالنسبة للإنسان ؟
- ١١٨ - المادة الأولية اللازمة لصناعة الأسمدة الفوسفورية
- ١١٩ - ما هي المهام المطروحة أمام صناعة الأسمدة الفوسفورية ؟
- ١٢١ - خواص حمض الفوسفوريك .
- ١٢٢ - ما هي طرائق تحضير حمض الفوسفوريك من الفوسفات الطبيعية ؟
- ١٢٤ - الصفات الكيميائية - الفيزيائية لتفاعلات الفوسفات الطبيعية مع حمض الكبريتيك
- ١٢٦ - الشروط المثلى لصناعة حمض الفوسفوريك بالطريقة الاستخلاصية .
- ٨ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية لتفاعل اختزال الفوسفور من الفوسفات الطبيعية
- ١٢٨ - الشروط المثلى لاختزال الفوسفور
- ١٢٩ - كيف يحصل من الفوسفور على حمض الفوسفوريك ؟
- ١٣٢ - هل من المستحسن إنتاج السوبرفوسفات الثنائية ؟
- ١٣٥ - صناعة السوبرفوسفات الثنائية
- ١٣٦ - الباب السادس أملاح البوتاسيوم
- ١٣٧ - دور البوتاسيوم في حياة النباتات
- ١ - المادة الأولية اللازمة لصناعة الأسمدة البوتاسيوية
- ١٤٠ - ما هي طرائق الحصول على الأسمدة البوتاسيوية من الأملاح الطبيعية ؟
- ١٤١ - الطريقة الملحية لصناعة كلوريد البوتاسيوم من السلفيت
- ١٤٣ - طريق التعويم في معالجة السلفيت
- ١٤٧ - الباب السابع . الأسمدة المعقدة
- ١٥١ - ما هي الأسمدة المعقدة
- ١٥٣ - خواص فوسفات الأمونيوم
- ١٥٤ - إنتاج فوسفات الأمونيوم
- ١٥٤ - إنتاج الأسمدة الثلاثية
- ١٥٢ -

## الفصل الثاني

### التخليق (الاصطناع) العضوي الصناعي

- ١٥٩ - الباب الثامن . نشوء وتطور التخليق العضوي الصناعي
- متى نشأت تكنولوجيا المواد العضوية ؟ وما هو الفرق بينها وبين تكنولوجيا المواد اللاعضوية ؟
- ١٥٩ -
- ١٦٤ - الباب التاسع . الرقود الصلب - مادة أولية كيميائية
- ١ - التركيب الكيميائي للرقود الصلب
- ١٦٤ - الخواص الكيميائية للرقود الصلب
- ١٦٢ -

٢١٨ . . . . .	٣ - الشروط المثل لتخليق الميثانول
٢٢٠ . . . . .	٤ - طرائق صناعة الكحول الاثيل (الاثانول) وتطبيقاته
٢٢١ . . . . .	٥ - الخواص الكيميائية - الفيزيائية للإمامة المباشرة للاثيلين
٢٢٢ . . . . .	٦ - الشروط المثل لإمامة الاثيلين المباشرة
٢٢٤ . . . . .	الباب الرابع عشر . معالجة المركبات العضوية بالأكسجين
٢٢٤ . . . . .	صناعة الفورمالدهيد والأسيتالدهيد وحمض الخليك
٢٢٤ . . . . .	١ - دور عمليات معالجة المركبات العضوية بالأكسجين في التقدم العلمي التكنيكي
٢٢٥ . . . . .	٢ - تحضير الفورمالدهيد من الميثانول
٢٢٧ . . . . .	٣ - صناعة الأسيتالدهيد
٢٢٩ . . . . .	٤ - طرائق صناعة حمض الخليك وتطبيقاته
٢٢٩ . . . . .	٥ - صناعة حمض الخليك من البيوتان
٢٣٠ . . . . .	٦ - صناعة حمض الخليك من الأسيتالدهيد

### الفصل الثالث

#### تكنولوجيا البوليمرات

الباب الخامس عشر . الخواص الكيميائية - والفيزيائية لمركبات الجزئيات الفسحة ،

٢٣٤ . . . . .	وتطور صناعتها
٢٣٤ . . . . .	١ - تركيب البوليمرات وخواصها الكيميائية
٢٣٨ . . . . .	٢ - بعض الخواص الفيزيائية للبوليمرات
٢٤١ . . . . .	٣ - دور مركبات الجزئيات الفسحة في الطبيعة والتكنيك
٢٤٢ . . . . .	٤ - نبذة من تاريخ تطور صناعة البوليمرات
٢٤٤ . . . . .	الباب السادس عشر . تخليق مركبات الجزئيات الفسحة
٢٤٥ . . . . .	١ - آلية (ميكانيزم - mechanism) البلمرة
٢٤٦ . . . . .	٢ - البلمرة الجذرية (الشقية) (radical polymerization)
٢٤٩ . . . . .	٣ - البلمرة الايونية (الحفرية) (ionic polymerization)
٢٤٩ . . . . .	٤ - طرائق اجراء البلمرة المتسلسلة
٢٥٠ . . . . .	٥ - التكتائف المتعدد (polycondensation)
٢٥٢ . . . . .	الباب السابع عشر . تخليق البوليمرات
٢٥٢ . . . . .	١ - بولي الاثيلين
٢٥٣ . . . . .	٢ - بولي ميثيل ميثاكريلات
٢٥٥ . . . . .	٣ - بولي أكريل نتريل
٢٥٦ . . . . .	٤ - بولي الاسترات . بولي اثيلين تيري فتالات
٢٦٠ . . . . .	٥ - أنواع الكاوتشوك المنتظمة فراغيا