سلم تصحيح مقرر الصناعات البتروكيماوية للفصل الدراسي الأول 2024/2025

د. مظهر عبد الواحد

الإجابات السؤال الأول: كتابة معادلة تفاعل واحدة المطلوب 5 إجابات. (30)

1) خلات الفينيل: $2CH_2=CH_2 + 2CH_3COOH + O_2 \rightarrow CH_2=CH-OCOCH_3$ (15)

$HC\equiv CH + CH_3COOH$

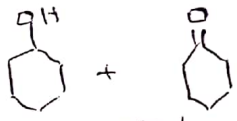
2) أكريلونتريل: $CH_2=CH-CH_3 + NH_3 + 1.5\,O_2 \rightarrow CH_2=CH-CN + 3H_2O$ (15)

3) كلوريد الأليل: $CH_2=CH-CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2=CH-CH_2-Cl + HCl$ (15)

4) الأكرولين: $CH_3-CH=CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2=CH-CHO + H_2O$ (15)

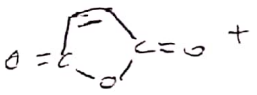
$CH_3CHO + H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{\bar{O}H}$

5) حلقي هكسانول، حلقي هكسانون: (KAOil) (15)

$2 \bigcirc + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow$  $+ H_2O$

KAOil

6) بالماء حمض البيروفيك: (15)

$CH_3-CH=CH-CH_3 + 3\,O_2 \rightarrow$  $+ 3H_2O$

$\bigcirc + O_2 \nearrow$

الإجابة السؤال الثاني: تصنيع الميثانول وشرح طريقة الضغط المنخفض ICI (14 درجة)

(4) - معادلات التفاعل:

$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$

$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$

التفاعل الرئيس المطلوب

التفاعل غير المرغوب فيه

$\Delta H < 0$

$\Delta H < 0$

الأثر الحراري: التفاعلات ناشرة للحرارة ⇐ تستوجب التبريد

نسبة التفاعلات: النسبة المثلى $H_2:CO$ هي 2.05:1 ، لكنها موجودة بنسبة أقل في الغاز لذلك نضيف CO_2 إلى القيم للتقليل فالفي المحيد يعيد نفس حيث تفاعل انزياح الماء

$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

النتيجة نصل إلى النسبة المطلوبة $CO_2:CO:H_2$ ؟؟ 5 5 90

(4) ظروف التفاعل:

تحضيرياً $P = 50-100\ atm$ | $T = 225-275\ ^\circ C$

المحفز: $Cu/ZnO/Al_2O_3 + MgO$

Cu المعدن الفعال، ZnO محفز هيكلي، Al_2O_3 حامل / معزز للحفاز وله مساحة عالية (معزز بنيوي)

MgO معزز يمنع تجمع Cu وأكسيد الخارصين على توزع الفاس

[الحفاز مرتب على شكل طبقات مرتبة معزولة بشكل أو محشوة داخل أنابيب]

(2) ضبط درجة الحرارة: إما بالتبريد البيني بأخذ مزيج التفاعل بعد كل طبقة إلى مبرد خارجي ثم إعادته أو بالتبريد الداخلي حيث تضاف القيم الطازج موزعاً على الطبقات

أو إذا كانت الأنابيب فالتبريد خارجي

(2) ضبط درجة التحويل إلى مستوى تركيز الميثانول 7٪ ثم فصل المنتج بالتبريد وإعادة المواد المتفاعلة

(1) دور CO_2: لا يحدث التفاعل بين CO و H_2 مباشرة لإعطاء CH_3OH وإنما عبر تحويل CO إلى CO_2 ثم CO_2 تتفاعل مع المحيد وهي لإعطاء CH_3OH

آلية التفاعل:

$H_2 \rightarrow 2H_{ads}$

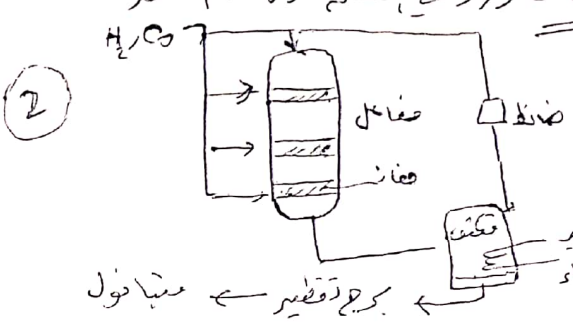
$CO_2 \rightarrow CO_{2\,ads}$

$HCOO_{ads}$ ($+H_{ads}$) → H_2COO_{ads} ($-O_{ads}$) → H_2CO_{ads} ($+H_{ads}$) → CH_3O_{ads} ($+H_{ads}$) → CH_3OH_{ads} → $CH_3OH_{(g)}$

+2

يمكن إضافة الطالب لـ +2 درجة

أو كما ورد في الصفحة 33 من الملف



- وحدة التفاعل:

- التفاعل الميثانوي:

(1) $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$

عنصر بالكوبالت H_2 متوزع بمعزز (ثانوي) ومحفز بكربونيل الحديد مثل Fe_2O_3 منخفض ضغط جزئي H_2

السؤال الثاني: أنواع البولي ايثيلين وطرق انتاجها والفروقات في طرق انتاجها ومن البنزين والضغط

(20)

- أنواع PE:
1- LDPE بولي ايثيلين منخفض الكثافة
2- LLDPE بولي ايثيلين خطي منخفض الكثافة
3- HDPE بولي ايثيلين عالي الكثافة

طرق انتاج: البلمرة في ظل وجود حفاز زيغلر ناتا تحت T و P معينين
خطوات التفاعل: بدء - انتشار - إنهاء (إما بتفاعل باتجاه جذور أخرى أو بتفاعلات بشكل مكرر)
لا تشكل جذور بوجود الحفاز

الفروقات في طرق الانتاج:

- LDPE تحت ضغط عالي جداً، واستعمال H_2O_2 عرضياً مع حفاز زيغلر ناتا وأحياناً مع O_2
تبريد ضروري لتجنب ارتفاع T فوق 200 لتجنب تبلور المنتج
350atm و 200-240°C
- HDPE و LLDPE تحت ضغط نسبياً منخفض 2-7 و 20-35 على الترتيب
و في ظل وجود حفاز زيغلر-ناتا، T 60-100 °C
- تضاف من طريق LLDPE البوتين-1 إلى الإيثيلين كمونومير

الفروقات في طرق الانتاج: LDPE: للتجنب تراكم حرارة سريع إجراء التفاعل في مفاعل انبوبي
مبرّد بالماء و ضبط درجة التحويل إلى 20% لكل
تمريرة وإعادة تدوير الإيثيلين يتم الفصل في أبراج تحت الضغط
كي نتجنب استرداد اثناء التفاعل.
في المنتج الفاصل تحت الضغط، يبرّد ويخفف ← مستودع
- يتشكل من فقاعات أو تجاويف والصفائح والأنابيب والأفلام
- يتميز بخواص ظل عازلة ممتازة حتى 80°C ومرونة وقساوة كل
- ناعم الملمس ومستحي

HDPE: ينتج بالطريقة المعلقة Suspension P=20-35 at، 60-80°C
الحفاز $TiCl_4$ في الكيل الألمنيوم من مذيب البنزين
- تحدد نسبة الكيل الألمنيوم وكمية الهيدروجين حجم البوليمر
كلما زادت النسبة زاد وزن البوليمر
- يفصل في البداية في أعمدة فلاش - يغسل بالماء ويجفف ثم يحبب
- هناك بقاء للحفاز مع البوليمر

LLDPE: حفاز زيغلر وصيانة له $MgCl_2$ كمحفز
يتبع خطوات الحفاز في منتج HDPE و LLDPE

-2-

السؤال الرابع: كيفية الحصول على البيريدين وحمض النيكوتين انطلاقاً من الفورم الدهيد وأسيتالدهيد (12)

الإجابة: أولاً عملية تكاثف بين الفورم الدهيد وأسيت الدهيد في وسط قلوي + نزع ماء

$$HCHO + CH_3CHO \xrightarrow{\bar{O}H} CH_2=CH-CHO$$

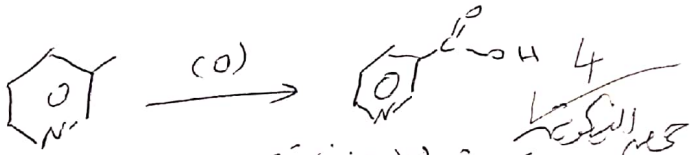
Crossaldol — أو كروتنيش

ثانياً: تفاعلة الأكرولين مع الأمونيا منتج من البيريدين و 3-ميثيل بيريدين

$$2\times(2\,CH_2=CH-CHO + NH_3) \longrightarrow \text{بيريدين} + \text{3 ميثيل بيريدين} + \text{3-بيكولين} + \text{منتجات ثانوية } CO,\ H_2,\ H_2O$$

(التفاعل يسير بين الأكرولين والأمونيا إلى الكلام عن البيريدين و 3 بيكولين بالتوازي)

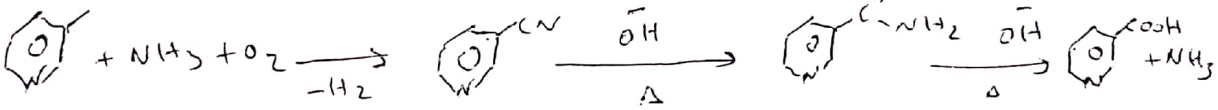
ثالثاً: أكسدة 3 ميثيل بيريدين أو 3 بيكولين باستعمال الأكسجين في الوسط السائل أو مقبوضة حمض عضوي إلى حمض النيكوتينيك



حمض النيكوتينيك سيتم الطريقة لا تحتاج مزيد

أو (1) أكسدة 3 ميثيل بيريدين إلى 3 سيانو بيريدين ثم حلمهة في وسط قلوي

كما في ص 28 محاضرة 21



السؤال الخامس - 1 :

تحضير الحصول على الستايرين من الايثيلبنزين ومركب عطري

(16)

أولاً : الألكلة : ألكلة البنزين بالإيثيلين باستعمال حفاز صلب (حمض بروتستد / حمض لويس في الطور الغازي / زيوليت أو $AlCl_3 + HCl$ في الطور السائل)

آلية الألكلة : بغاية من وجود المراكز الحمضية على الزيوليت هي توليد الكاربوكاتيونات إما (الكربينيوم أو الكربونيوم) لتقوم بالألكلة .

- الخطوة الأولى :

$$CH_2=CH_2 + H^+ \xrightarrow{\text{حمض بروتستد على الحفاز الزيوليتي}} CH_3-CH_2^+$$

كربينيوم

- الخطوة الثانية : الإضافة إلى حلقة البنزين

$$\bigcirc + CH_3-CH_2^+ \rightarrow \left[\bigcirc\!\!-CH_2-CH_3\right]^+$$

- الخطوة الثالثة : إزالة البروتون وتكوين إيثيل البنزين

$$\left[\bigcirc\!\!-CH_2-CH_3\right]^+ \rightarrow \bigcirc\!\!-CH_2-CH_3 + H^+$$

ظروف التفضيل : حسب الحفاز هل في الطور السائل أم الغازي

$T = 40-100^\circ C$ و $P = 2-8 atm$

المنتجات الثانوية : تشكل ثنائي إيثيل البنزين وثلاثي إيثيل البنزين وغيره

المعالجة : إعادة تدويرها مما يؤدي إلى تفكيكها إلى إيثيل البنزين

ثانياً : اصطناع الستايرين من إيثيل البنزين

الإجراء : في الطور الغازي / نزع هيدروجين

يخلط إيثيل البنزين مع 10 - 15 % حجم بالبخار تسخن الخليط بالبخار ثم يمرر على سرير ثابت من حفاز أكسيد الحديد Fe_2O_3 المعزز بالبوتاسيوم وظيفة البخار : 1- التجديد ← إزالة الفحوم الكوكية 2- التسخين لسعته الحرارية العالية

المعادلة :

$$\bigcirc\!\!-CH_2-CH_3 \rightleftharpoons \bigcirc\!\!-CH=CH_2 + H_2$$

الظروف : $P = 1 atm$ ، $T = 600-700^\circ C$

التفاعل : يتكون الصنع من تفاعلين أو ثلاثة متسلسلة تعمل تحت الفراغ ← إزالة التوازن مع الأمام ← درجة تحويل عالية والانتقائية

المنتجات الثانوية للتفاعل نزع الهيدروجين :

البنزين والتولوين

الفصل والتنقية :

باستعمال عمود تقطير طويل ونسبة ارتداد عالية لأن نقاط غليان « الستايرين وإيثيل البنزين » متقاربة .

الصنع بالطريقة الثانية

إضافة بعد التنقية منشط البلمرة « تدعى عضر الكبريت .

السؤال الخامس - 2 :

عصادر الهيدروجين والتقنيات المتاحة لإنتاجه ومزايا كل منها (8)

المصادر : الماء - الغاز الطبيعي - النفط الخام والهيدروكربونات كالبوتوجاز الاحفوري 3/2

التقنيات : 1) التحليل الكهربائي للماء : المزايا : طريقة بسيطة لإنتاج هيدروجين الأخضر
$H_2O \rightarrow H_2 + O_2$
مساوئها : مستهلكة عالية للطاقة و لطيئة
الحلول : النظر إلى الطاقات المتجددة وهي انبعاثات كربونية 3/2
لكنها لم تنضج بعد - في طور التطوير

2) الإصلاح البخاري للغاز الطبيعي أو نفثات البترول وتغويز الفحم الكربوني ، ثم تحويل CO إلى CO_2 بتفاعل انزياح الماء ثم غسل CO_2 من الغاز بإحدى الطرق الكيميائية أو الفيزيائية) أو الفصل بالاستعانة بغشاء الأغشية .
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
المزايا : هي الطريقة الأكثر اقتصادية حالياً ، وسريعة
مساوئها : رأس مال وتكلفة كبيرة ، وانبعاثات كربونية
الحلول : التعقيم الأرضي والفحم وغيرها

3) عملية نزع الهيدروجين من C_2 أو C_3 أو C_4
$CH_3-CH_3 \rightleftharpoons CH_2=CH_2 + H_2$
المزايا : حلول من الدرجة الثانية تلبية لحاجة السوق نفط / غاز طبيعي
مساوئها : تكلفة الإنتاج لا تتفاعل تام للحرارة

4) الإصلاح الحفزي البخاري للميثانول في درجات حرارة معتدلة 200-350°C
المزايا : مصدر للهيدروجين عالي الجودة في الموقع
مساوئها : لا تزال في مرحلة الأبحاث
$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$