

# صنایع عظیم شیمیائی

## با توجه به پتروشیمی

نوشته: دکتر مهندس محمد علی رحمتی استاد شیمی صنعتی آلی دانشکده فنی

پس از شرکت در کنفرانس پتروشیمی از تاریخ ۲۰ آبان ماه تا ۹ آذرماه ۱۳۴۳ و سمینار توسعه و استعمال گازهای طبیعی از تاریخ ۱۰-۲۱ آذرماه ۱۳۴۳ در تهران مناسب دیده شد طی چند مقاله موضوع فوق مورد مطالعه قرار گیرد. صنایع عظیم شیمیائی برای انجام وظایف خود یعنی تهیه تعداد زیادی مواد و اشیاء مورد نیاز بشر احتیاج بمواد خام دارد که از منابع مختلف باید تهیه شود. البته مواد خام موجود در یک ناحیه در صنایع شیمیائی آن ناحیه دخالت تام دارد.

قبل از جنگ دوم جهانی ابتدا آمریکائیاها منبع جدیدی را برای تهیه این مواد خام مورد بررسی قرار دادند یعنی از ترکیبات نفت و گازهای طبیعی که با نفت تماماً خارج میشود ویا گازهای طبیعی که بتهائی از زمین بیرون میآید و همچنین گازها و مایعاتی که در نتیجه خرد کردن (کراکینگ Cracking) (پیرولیز - Pyrolysis) سلکولهای سازنده نفت حاصل میشوند بمنزله ماده خام صنایع شیمیائی شروع به بهره برداری کردند بعداً در اروپا و بعضی از ممالک دیگر هم تهیه مواد خام از منابع فوق شروع شد آمریکائیاها اصطلاح پتروکمیکیالس (Petrochemicals) را در حدود ۲۲ سال قبل یعنی در سال ۱۹۴۲ میلادی برای مواد شیمیائی حاصله از نفت معمول کردند (در حدود ۵۲ سال قبل یعنی از سال ۱۹۱۲ میلادی اصطلاح پتروکمیکیال و پتروکمیستری برای شیمی سنگ بکار رفته است).

حال برای روشن شدن وضع مواد خام که از منابع نفتی در اختیار صنایع شیمیائی گذارده میشود و مقایسه آنها با مواد خام که از منابع دیگر حاصل شده و قبل از مواد خام نفتی هم در اختیار شیمی صنعتی بوده و هست مختصراً بیان میگردد تا خوانندگان با آگاهی قبلی بتوانند نسبت بچند مسأله که در این مقاله آورده میشود توجه بیشتر مبذول دارند.

سازنده های نفت عبارتند از: متان - اتان - پروپان - بوتان که گازی شکل اند و پنتان - هکزان - هپتان - اکتان - نونان و غیره که مایع میباشند بعلاوه ئیدروکربورهای سنگین تر پارافینک و ئیدروکربورهای حلقوی سیر شده نفتنیک و مقدار کمی نیز ئیدروکربورهای اتیلنیک و ئیدروکربورهای آروماتیک در نفت وجود دارد همچنین ترکیبات حاوی گوگرد - نیتروژن و اکسیژن هم کمی در نفتها یافت میشود.

از فراکسیون نفت که بین ۳۰ - ۷۰ درجه میجوشد بوسیله پیرولیز در حرارت بالا ترکیبات زیر حاصل میشود :

استیلن (که از آن آلدئید استیک - اسید استیک - اکریلونیتریل - کلرووینیل و غیره نیز تهیه میشود) اتیلن (از اتیلن میتوان پلی اتیلن - اتیلن اکسید - گلیکل و غیره بدست آورد) پروپیلن (پروپیلن را میتوان به پلی پروپیلن تبدیل کرد)

از جزء حاصله بین ۷۰ - ۱۴۰ درجه بروش پلتفرمینگ (Platforming) ترکیبات زیر بدست میآید :

بنزن - تولوئن - ارتو و متا و پارا کسپیلن (که از آن دو جسم مهم یعنی انیدرید فتالیک و اسید ترفتالیک (terephthalic acid) تهیه میکنند .

انجام پلتفرمینگ بمنظور بهتر کردن خواص بنزین میباشد بدین طریق که بنزین سنگین (Straight-run) رادر ۴۸۰ تا ۶۰۰ درجه و ۳۰ تا ۶۰ اتمسفر در مدتی کمتر از یک دقیقه از روی کالیزر پلاتین عبور میدهند و بدین طریق دزیدروژناسیون نفتن ها ، سیکلیزاسیون و تجزیه و ایزومریزاسیون پارافین ها و بعلاوه خارج شدن گوگرد و بالا رفتن عدد اکتان انجام میشود. در این طریقه - هکزان - هپتان - اکتان - متیل هپتان بترتیب تبدیل به بنزن - تولوئن - ارتو کسپیلن و اتیل بنزن و نیز ارتوپارا کسپیلن میشود مثلاً یک بنزین سنگین با مشخصات فاصله جوش ۱۳۳ - ۱۹۲ درجه - عدد اکتان ۳۲ - ئیدروکربورهای پارافینیک ۳۳ - ۴ درصد نفتن ها ۲۰۸ - ۲ درصد - ئیدروکربورهای معطر ۱۰۹ - ۱ درصد پس از اجرای پلتفرمینگ مشخصات آن بقراریز است : فاصله جوش ۵۲ - ۲۱۳ درجه - عدد اکتان ۸۸ - ئیدروکربورهای معطر ۵۰ درصد (اصطلاح Platforming اختصار Platinum Reforming Process میباشد که در این روش پلاتین بمنزله کاتالیزر بکار میرود) .

جزء حاصله در بالاتراز ۱۴۰ درجه را بوسیله تقطیر معمولی و تقطیر در خلاء با جزای چندی جدا میکنند که از آنها بنزین با عدد اکتان بالا - نفت - سوخت دیزل - روغن ماشین روغن سوخت و غیره تهیه میشود. اجزائی که از دستگاههای تقطیر در خلاء خارج میشوند در واحدهای کراکینگ بکمک کاتالیزر سیلیکات آلومینیوم به بنزین با عدد اکتان بالا و روغن سوخت تبدیل میگردد که در ضمن گازهای مهم یعنی اتیلن - پروپیلن - بوتیلن - پروپان و بوتان نیز حاصل میشود .

هیدروفرمینگ (Hydroforming) با این عمل ترکیبات آروماتیک را از نفت ها و پارافین های نفت (که با بالا رفتن عدد اکتان بنزین توام است) بوسیله روش توام دزیدروژناسیون - سیکلیزاسیون و همچنین متعاقب آن ایزومریزاسیون بدست میآورند . این روش توسط شرکت اسو (ESSO) در حرارت ۶۰ تا ۵۱۰ درجه و فشار ۱۰-۲۰ اتمسفر و بکاربردن کاتالیزر  $MoO_3$  در روی  $Al_2O_3$  انجام میشود و در این جریان سیکلوهکزان به بنزن و هپتان به تولوئن تبدیل میگردد .

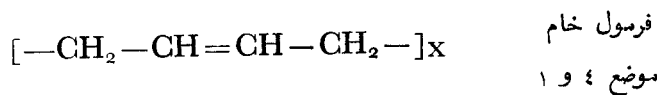
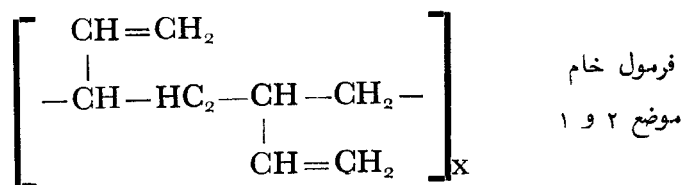
هودری فرمر (Houdriformer) (کاشف آن E. J. Houdry) از بنزین سنگین (Straight-run gasolin)

در این روش بنزین هواپیما با عدد اکتان بالا تهیه میشود و یا ترکیبات معطر بدست میآید. در این عمل در ۴۸۰ تا ۵۱۰ درجه و ۲۰ تا ۴ اتمسفر فشار و با حضور کاتالیزر پلاتین بر روی حامل اسیدی از سیکلو-هکزان و متیل سیکلوپنتان ترکیب مهم بنزن و گاز ئیدروژن حاصل میشود و متیل سیکلوهکزان و دی متیل سیکلوپنتان تبدیل به تولوئن میگردد بطوریکه در یک دستگاه بزرگ روزانه علاوه بر محصول اصلی چهارصد هزار مترمکعب ئیدروژن بمنزله محصول فرعی بدست میآید.

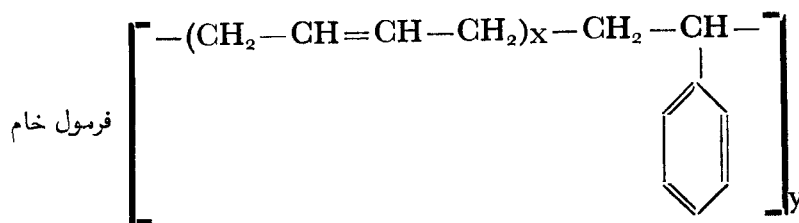
روش اودکس Udex Process - در بالا ملاحظه شد که در طریقه هودریفرمر مخلوطی از بنزن و تولوئن و پنتان و ئیدروژن و سایر ئیدروکربورها حاصل میشود. حال مخلوط بنزن و تولوئن که از بنتان و ئیدروژن خالص شده است وارد دستگاه استخراج (Extractor) اودکس میشود و در اینجا در جریان مخالف با محلول دی اتیلن گلیکل مجاور میگردد و بدین طریق مخلوط بنزن و تولوئن از ئیدروکربورهای دیگر جدا میشود سپس بنزن و تولوئن را بوسیله تقطیر از یکدیگر جدا میکنند.

روش کاتارل (Catarol Process) - در این روش از ئیدروکربورهای زنجیری نفت ترکیبات معطر یعنی بنزن - تولوئن - کسپلن - ستیرن - متیل نفتالن و غیره تهیه میکنند که مجموع این محصولات پنجاه درصد نفت مصرف شده را تشکیل داده و پنجاه درصد دیگر محصولات گازی شکل از نوع متان - اتان - اتیلن میباشد.

لاستیک مصنوعی - برای تهیه لاستیک مصنوعی (Synthetic Rubber) بدو فرمول خام زیر:



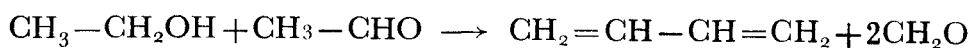
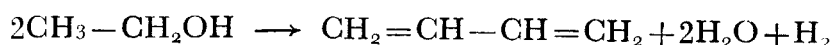
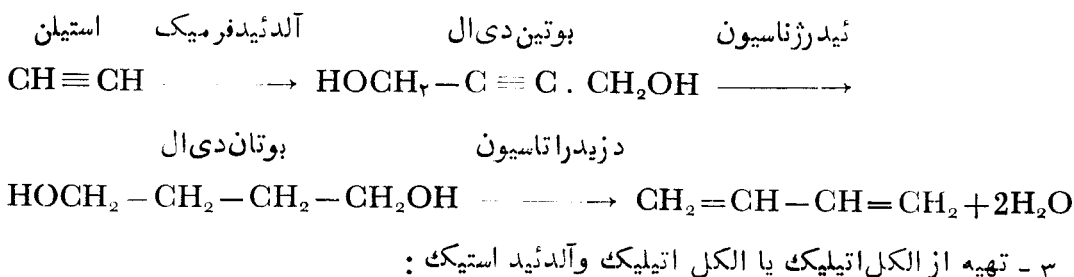
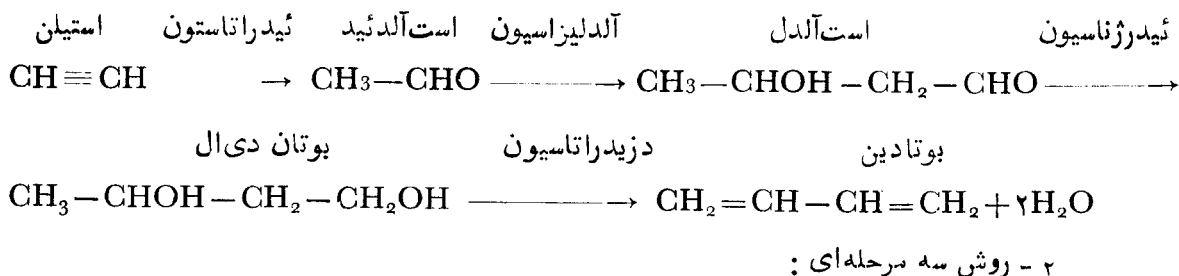
و همچنین تهیه یک نوع لاستیک مصنوعی مخلوط (GRS) که خواص آن بر لاستیک مصنوعی فوق هم برتری دارد بفرمول خام پائین:



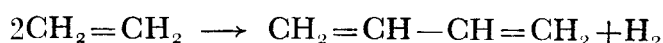
چنانکه ملاحظه میشود بوتادین (Butadiene) و ستیرن (که ستیرلن یا سیتزل نیز نامیده میشود) بمنزله مواد خام مورد احتیاج است.

بوتادین را میتوان بروشهای مختلف زیر تهیه کرد :

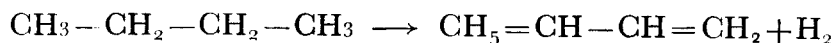
۱ - روش چهار مرحله ای :



حال این ماده اولیه یعنی بوتادین را از مواد نفتی هم میتوان تهیه کرد مثلا از پلیمریزاسیون دو ملکول اتیلن



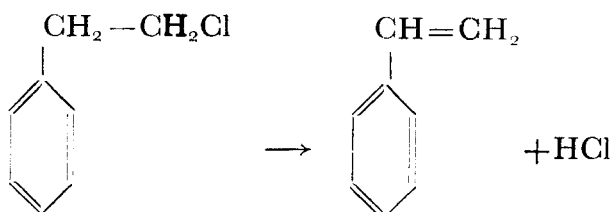
یا از دزیدرژناسیون بوتان



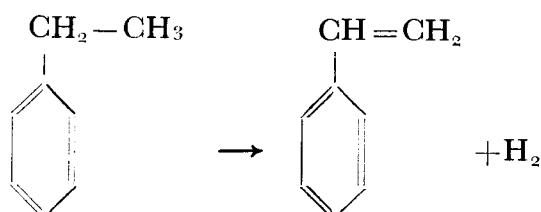
و همچنین از کراکینگ مستقیم نفت .

ماده خام دیگر که طرف احتیاج است ستیرلن میباشد که از خارج کردن یک ملکول اسید کلریدریک

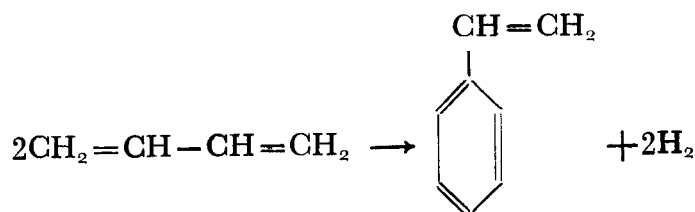
از کلرو اتیل بنزن بدست میآید :



و یا اینکه از دزیدرژناسیون اتیل بنزن حاصل میشود :



ولی طریقه مدرن جهت تهیه ستیرون دیمریزاسیون توام با دزیدرژناسیون بوتادین میباشد :



بعلاوه چنانکه قبلاً ملاحظه شد از مواد نفتی مستقیماً هم ستیرون تهیه میشود .

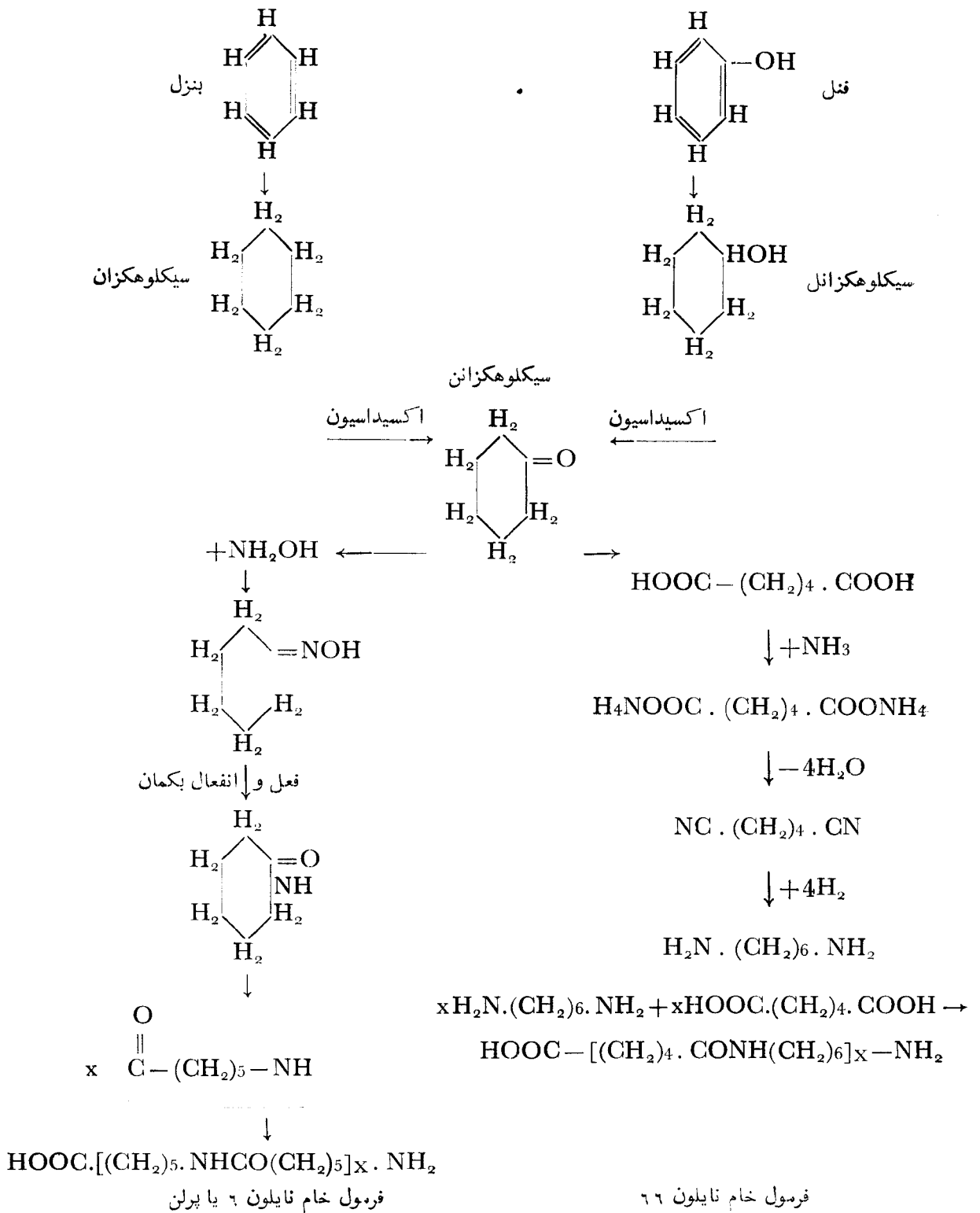
**تهیه الیاف مصنوعی** - جهت تهیه الیاف مصنوعی مانند نایلون ۶ که آنرا پرلن هم مینامند و همچنین تهیه نایلون ۶۶ ماده خام مورد لزوم سیکلوهگزان است که از ئیدرژناسیون و اکسیداسیون بنزن یا فنل بدست میآید سیکلوهگزان را با ئیدروکسیل امین باکسیم (Oxime) تبدیل کرده سپس بکمک فعل و انفعال بکمان Beckmann کاپرولاکتام (Caprolactam) حاصل میشود از تراکم کاپرولاکتام نایلون ۶ یا پرلن تهیه میگردد .

بعلاوه میتوان از اکسیداسیون سیکلوهگزان اسید آدیپیک تهیه کرد و قسمتی از این اسید آدیپیک را با آمونیاک ترکیب و با انجام دزیدراتاسیون به دی نیتریل تبدیل کرد . از این ترکیب بوسیله ئیدرژناسیون هگزامتیلن دی امین (Hexamethylenediamine) حاصل میشود .

حال از تراکم هگزامتیلن دی امین و اسید آدیپیک نایلن ۶۶ تهیه میگردد .

شمای فعل و انفعال در صفحه بعد ملاحظه میشود .

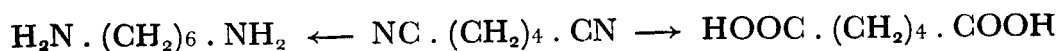
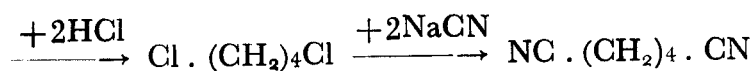
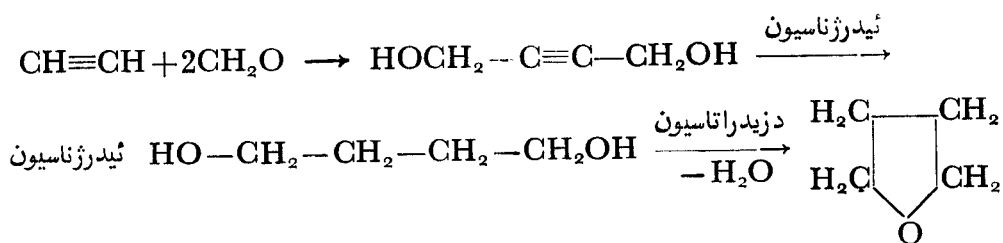
شمای تهیه نایلون ۶۶ و نایلون ۶



حال چنانکه قبلاً ملاحظه شد بنزین را میتوان از مواد نفتی بدست آورد و بعلاوه از سیکلوهگزان نفت هم میتوان استفاده کرد .

### تهیه اسید آدیپیک و هگزامتیلن دی آمین بر مبنای استیلن

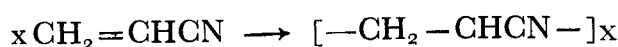
اسید آدیپیک و هگزامتیلن دی آمین را بر مبنای استیلن نیز میتوان تهیه کرد بدین طریق که از ترکیب استیلن با آلدئید فرمیک بوتین دی اول (Butindiol) تهیه میشود که بوسیله نیدرژناسیون بوتان دی ال حاصل میگردد سپس با استخراج آب از این ترکیب تترائیدروفوران بدست میآید . این جسم با اسید کلریدریک ترکیب و به دی کلرو بوتان (Dichlorbutane) تبدیل میشود که از ترکیب با سیانور سدیم بوتان دی نیتریل حاصل میگردد چنانکه قبلاً ملاحظه شد میتوان از این دی نیتریل هم اسید آدیپیک و هم هگزامتیلن دی آمین یعنی مواد اولیه برای تهیه نایلون ۶-۶ را بدست آورد . شمای فعل و انفعال در زیر ملاحظه میشود (البته تترائیدروفوران را از فورفورل هم میتوان تهیه کرد).



چنانکه ملاحظه میشود برای انجام فعل و انفعالات مختلف بالا باستیلن احتیاج است استیلن را میتوان هم از کربور کالسیم که از زغال و آهک بدست میآید تهیه کرد و هم چنانکه قبلاً ملاحظه شد از کراکینگ مواد نفتی بدست آورد مثلاً از کراکینگ متان در قوس الکتریکی بمقیاس صنعتی استیلن تهیه میشود :



یکی دیگر از الیاف مصنوعی مهم نوع پلی اکریل نیتریل (Polyacrylnitril) پفرمول کلی و خام زیر میباشد :

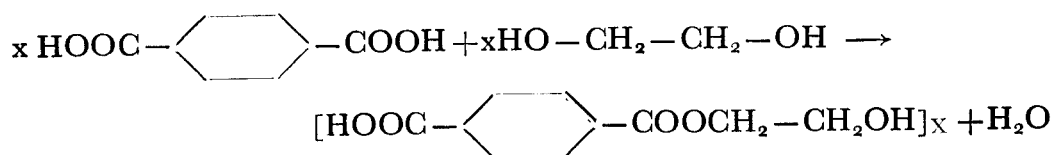


مانند ارلن (Orlon) و درالن (Dralon)

آکریل نیتریل از ترکیب استیلن با اسید سیانیدریک حاصل میشود .

دیگر از الیاف مصنوعی مهم پلی استرهای حاصله از اسید ترفتالیک و گلیکل ها پفرمول کلی و خام

زیر میباشد :



مانند تریلن (Terylen) ترویرا (Trevira) دیولن (Diolen) ترگال (Tergal)

چنانکه قبلاً ملاحظه شد اسید ترفتالیک و گلیکل از مواد نفتی هم تهیه میشدند .

**پلاستیک ها** - پلاستیک ها مواد اشیای جدیدی میباشند که بانواع عدیده و بمقدار زیاد تهیه شده در کلیه صنایع نفوذ کرده در ترقی و توسعه آنها دخالت تام داشته و دارند منظور از تهیه پلاستیکها تهیه محصولات نیست که بجای اشیای طبیعی بکار رود بلکه این قسمت در دجه دوم اهمیت است در درجه اول منظور تهیه مواد و اشیائیست که در طبیعت وجود نداشته ولی مورد احتیاج بمرم صنایع و زندگی روزمره میباشد . بمعنی اعم لاستیکهای مصنوعی والیاف مصنوعی هم که قبلاً باختصار ذکر شد جزء پلاستیکها میباشند .  
پلاستیکها بوسیله سه فعل وانفعال اصلی شیمیائی تهیه میشوند :

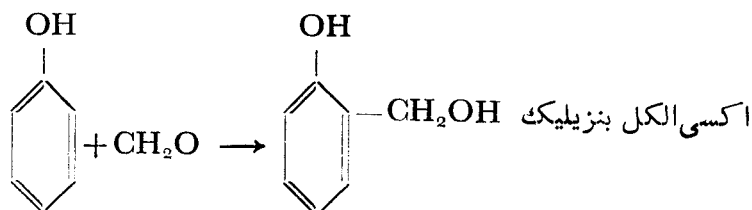
۱ - تراکم مکرر (Polycondensation)

۲ - اجتماع مکرر (Polymerisation)

۳ - پلی آدیسیون (Polyaddition)

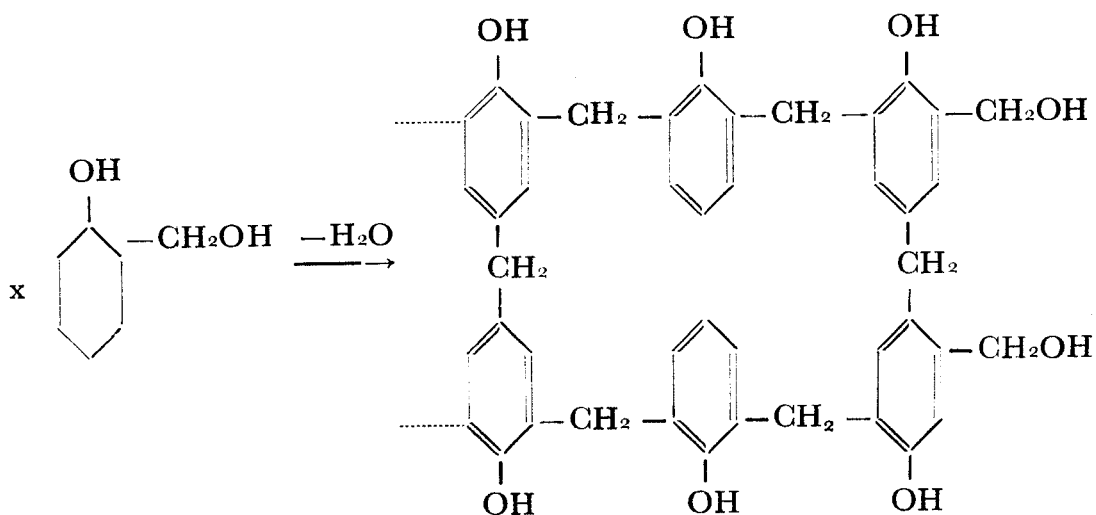
خود پلی کندانزاسیون بدو نوع تقسیم میشود پلی کندانزاسیون برگشت پذیر (reversible) که مخصوصاً ترموپلاست ها بدین طریق تهیه میشوند والیاف سنتیک که قبلاً ملاحظه شدند جزء این دسته هستند ترکیبات حاصله بوسیله پلی کندانزاسیون قابل برگشت بسه گروه تقسیم میشوند . پلی آمیدها - پلی استرها - پلی اترها  
پلی کندانزاسیون برگشت ناپذیر (irreversible) شامل دو گروه ترکیبات مهم هستند فنوپلاستها و آمینوپلاستها .

فنوپلاستها از کندانزاسیون فنل یا همردیفهای فنل با آلدئید فرمیک تهیه میشوند که دارای اهمیت زیاد هستند .



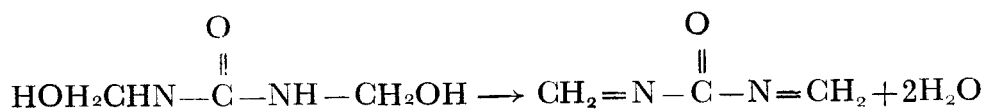
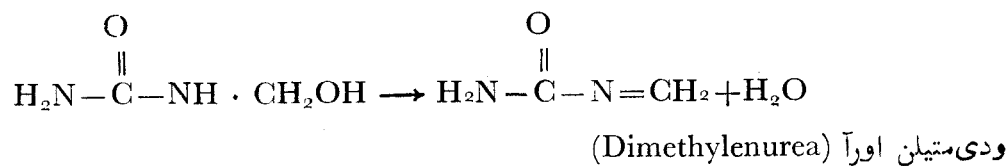
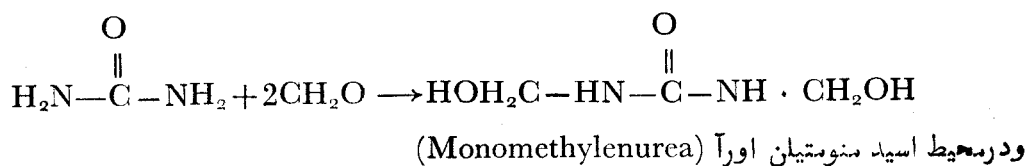
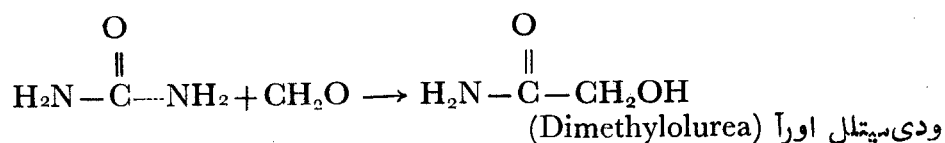
سپس از فعل وانفعال اکسی الکل بنزیلیک سلکول بزرگ فنوپلاست (Phenoplast) حاصل میشود البته بر حسب نوع کاتالیزر که اسید یا قلیا باشد نحوه فعل و انفعال متفاوت است بعلاوه نمو سلکول علاوه بر جهت طولی در جهت عرضی و جهت سوم فضائی نیز ممکن است و بدین طریق ما کروسلکولهای سه بعدی متراکم که دارای خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب هستند بوجود می آیند (فعل وانفعالات بعد سوم عمود بر سطح صفحه است) و بطور کلی سه مرحله تشخیص میدهند . یعنی رزل (Resol) و رزیتل (Resitol) و رزیت (Resit) که بترتیب صمغ های حاصله را صمغ A و B و C نیز نامند . در زیر یک شمای فنوپلاست ملاحظه میشود .





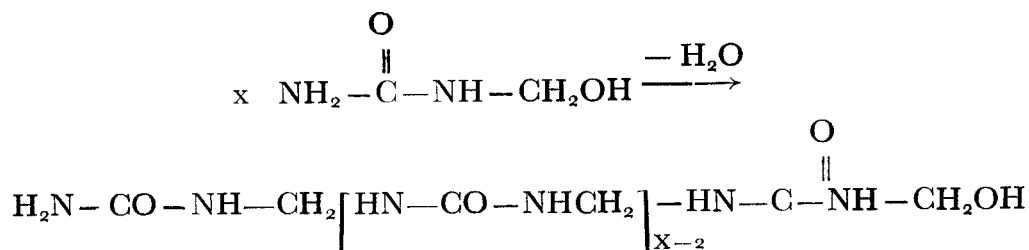
آمینوپلاست‌ها (Aminoplast) از کندانزاسیون یک‌ک آمین یا یک‌اسیدبا الدئید فرمیک حاصل میشوند

ترکیبات اولی که از اوره والدئید فرمیک بدست می‌آیند در محیط قلیائی عبارتند از منومتیل اورا (Monomethylurea)

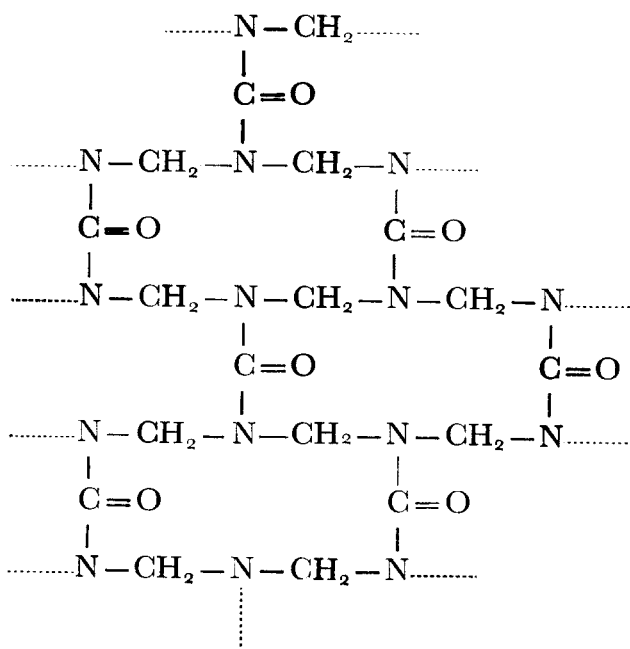


حال از فعل و انفعال بعدی این ترکیبات بانواع مختلف آمینوپلاست‌ها تهیه میشوند و در زیر یک

نوع از این فعل و انفعال که نمو ملکول را در جهت طولی نشان میدهد ملاحظه می‌گردد.



در حین سخت شدن صمغ ماکروسلکول سه بعدی زیر حاصل میشود. (فعل و انفعالات بعد سوم عمود بر سطح صفحه است)



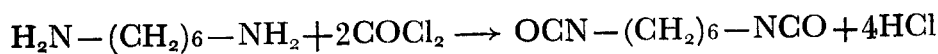
پلیمریزاسیون - پلیمریزاسیون یعنی اجتماع و ترکیب عده زیادی سلکولهای کوچک (Micromolecule) بطوریکه یک سلکول بزرگ (Macromolecule) که وزن سلکولی آن تا چند صد هزار ممکن است برسد تشکیل گردد. در بین پلیمریزاتها ترکیبات حاصله از سلکولهای سری اتیلنیک مهمتر از سایرین هستند در فرمول کلی  $CH_2 = CH - Y$  یا  $CH_2 = CH - Y$  میتوان اتم ها یا بنیانها مختلف قرار دارد و بدین طریق پلیمریزاتها و یا عبارت دیگر پلاستیک های مختلف حاصل میشود بعنوان مثال چند نوع از این ترکیبات در زیر ملاحظه میشود.

$CH_2 = CHY$			
$CH_2 = CH_2$	$Y \rightarrow H$	$[-CH_2 - CH_2 - ]_x$	پلی اتیلن
$CH_2 = CHCl$	$Y \rightarrow Cl$	$[-CH_2 - CHCl - ]_x$	پلی وینیل کلرید (PVC)
$CH_2 = CHOH$	$Y \rightarrow OH$	$[-CH_2 - CHOH - ]_x$	پلی وینیل الکل
$CH_2 = CHCN$	$Y \rightarrow CN$	$[-CH_2 - CHCN - ]_x$	پلی اکریل نیتریل
$CH_2 = CH \cdot C_6H_5$	$Y \rightarrow C_6H_5$	$[-CH_2 - CHC_6H_5 - ]_x$	پلی سیتریل
$CH_2 = CH \cdot O \cdot OCCH_3$	$Y \rightarrow CH_3 \cdot COO$	$[-CH_2 - CHOOCCCH_3 - ]_x$	پلی وینیل استات

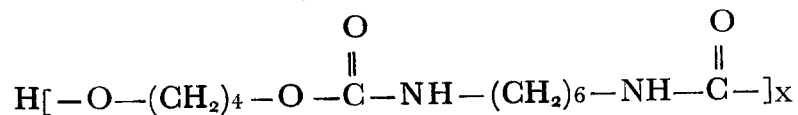
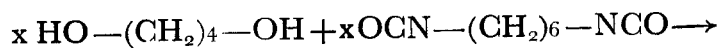
در پیش ملاحظه شد که تمام این ترکیبات را از مواد نفتی هم میتوان تهیه کرد.

پلی آدیسیون (Ployaddition) در این طریق ماکروسلکولها از میکروسلکولها بنحوی حاصل میشوند که بعضی از آنها محل خود را در داخل سلکول تغییر میدهند در اینجا میکروسلکولهای دی ایزوسیانات (Diisocyanat) مهم هستند که با گلیکل ها تشکیل پلی اورتان (Polyurethan) که پلاستیک ها مهم هستند میدهند.

دی‌ایزوسیاناتها از ترکیب دی‌امین‌های مربوطه با فسژن (Phosgene) تهیه میشوند.



پلی‌اورتان‌ها از فعل و انفعال دی‌ایزوسیاناتها با دی‌الکل‌ها برابری حاصل میگردد:



از توضیحات پیش نتیجه میشود که مواد نفتی یک منبع مهم جهت تهیه ترکیبات شیمیائی میباشد

و باین ترکیبات قسمتی از مواد خام مورد نیاز صنایع شیمیائی از راه جدید فراهم میگردد.

در اینجا برداشت مطلب بنحوی صورت گرفت که یک مقاله عمومی نتیجه شود لذا از متخصصین

محترم و همکاران گرام تمنا دارد مشروحات فوق را بمنزله دیباچه مقاله‌های بعدی که در این نشریه خواهد

آمد بپذیرند.