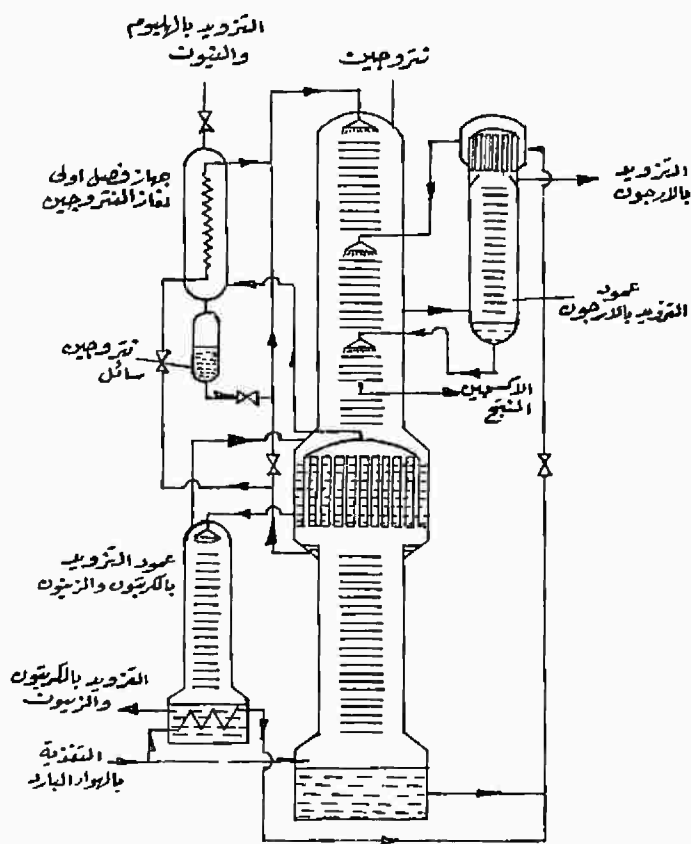


الغازات الخاملة الأخرى

تناول الحديث فيما سبق اثنين فقط من الغازات الخاملة الخمسة التي تمكن العالم «رامزي» من فصلها لأول مرة ، وهذان الغازان هما الأرجون والهليوم ، ولهما استخدامات شائعة ، ومن المتاح الحصول عليهما بكميات محسوسة ، وللغازات الثلاثة الأخرى بعض الخواص الصناعية القيمة ، على الرغم من صعوبة فصلها ، وبالتالي ارتفاع تكلفة عمليات الفصل . وفيما يلي سنتناول هذه الغازات الخاملة الثلاثة :

النيون : وهو أقل الغازات الثلاثة من حيث ندرته ، ويصل تركيزه في الهواء الجوى إلى ١٨ جزءاً من المليون . ويتضح بالرجوع إلى جدول (١) الوارد بالملحق رقم (٤) أن نقطة غليانه هي - ٢٤٥,٩°م . لهذا يصعب تكثيفه - كما في حالة الهليوم - عند درجات الحرارة التي تسود عمليات التشغيل في وحدات فصل مكونات الهواء . ويتجمع الغازان باستخدام برج مزدوج عند قمة مكثف البرج السفلى ، ويمكن سحبهما مختلطين بالنتروجين الغازى وأى نسب من الهيدروجين فى الهواء .

وفى حالة إيقاف سحب هذا المخلوط بهدف استخلاص النيون ، يراعى



شكل (٣٧)

يوضح عمليات فصل الغاز الخامل

إعتاقه من حين لآخر حتى يمكن تشغيل وحدة فصل مكونات الهواء بصورة ثابتة ودون خفض لكفاءة التشغيل .

ويحتوى مخلوط الغازات التى تم سحبها على حوالى ٢.١ ٪ من النيون مع ٠.٨ ٪ من الهليوم . ويمرر المخلوط إلى برج صغير (شكل ٣٧) حيث يتم تكثيف معظم النتروجين فيه وتنخفض نسبة النتروجين بدرجة أكبر بإمرار الناتج خلال مصيدة من الكربون المبرد أو خلال مغطس من النتروجين السائل عند ضغط ٥٠ - ١٠٠ جوى ، ويتخلف منتج يحتوى على حوالى ٩٥ ٪ من الهليوم والنيون وتزال الآثار الباقية من النتروجين خلال مصيدة كربون أخرى ، وبالإمرار على أكسيد نحاس ساخن يتم تحويل أى هيدروجين إلى بخار ماء يجرى تكثيفه بعد ذلك . وفى النهاية يفصل النيون عن الهليوم بالامتصاص عند إمراره على فحم نائى منشط عند درجة حرارة النتروجين السائل . وتبلغ درجة نقاوة النوع التجارى العادى من النيون ٩٨ ٪ كحد أدنى . ويمر الهليوم بعمليات تنقية بهدف تجهيزه للتسويق .

ويستخدم غاز النيون بصفة رئيسية فى صناعة العلامات الضوئية الكهربائية وهى مصابيح تفريغ كهربائية تملأ بغازات معينة أو خليط غازى تحت ضغط ١٠ - ٦ مم زئبق . ويمر التيار الكهربائى خلال الغاز المتأين وينطلق منه إشعاع مميز للغاز الموجود داخل المصباح . وينحصر الإشعاع المتميز للنيون فى المنطقتين الحمراء والبرتقالية . وهما المنطقتان اللتان تتمتعان بأكبر قدرة إفاذية فى أسوأ الأجواء حالاً . وما يذكر أن الإشعاع يكتسب لوناً أزرق عندما تستخدم مصابيح بها غاز الأرجون . كما يكون خليطاً من الألوان البيضاء والأرجوانى الشاحب والأصفر الذهبى مع ظلال مختلفة من اللون الأزرق والأخضر عندما تستخدم مخاليط مختلفة من غازات النيون والأرجون والهليوم .

وتحدد الاستخدامات الأخرى للنيون - عند خلطه مع غيره من الغازات - فى أنابيب منظمات الجهد ، وعدادات جيكر ، والمصابيح المتوهجة ، ومصابيح

بخار الصوديوم ومفاتيح بدء تشغيل الأنابيب الفلورية .

الكربتون : تزيد نقطتا غليان الكربتون والزينون عن نقطة غليان الأكسجين وتميلان إلى التجمع عند قاعدة البرج العلوى فى وحدة فصل مكونات الهواء . ويزال الأكسجين السائل من الوحدات الخاصة بإسالته بصفة مستمرة ، لذلك لا يعد لتجمع الكربتون والزينون أهمية تذكر لخروجهما مع الأكسجين . ولكن فى الوحدات التى تنتج الأكسجين الغازى تنشأ حالة من التوازن يحتوى عندها الأكسجين المسال على ٥٠ جزءاً من المليون من الكربتون والزينون بالمقارنة بنسبة ١,٢ جزءاً من المليون فى الهواء العادى .

وعندما يكون مطلوباً استخلاص غازى الكربتون والزينون ، يسحب السائل ويدفع إلى برج جانبى حيث يتبخّر معظم الأكسجين ، فيتخلف منتج يحتوى على حوالى ١ ٪ من الغازات الخاملة . وتتجمع أية آثار من الأستيلين أو الهيدروكربونات الموجودة فى الهواء الأسمى ضمن السائل المتخلف ، وتم إزالتها بتصعيد (تبخير) السائل أو إمراره على عامل مساعد عند درجة حرارة مرتفعة . ثم يزال بخار الماء وثانى أكسيد الكربون المتكون بواسطة مصيدة من الصودا الكاوية الصلبة أو بواسطة أية مادة ممتصة أخرى مناسبة . ثم يجرى ادمصاص الغازين الخاملين خلال معلق من السليكا عند درجة حرارة منخفضة ، ويحتوى المنتج الذى يحصل عليه من المعلق على ٩٠ ٪ من الغاز الخامل وربما أكثر . وفى النهاية يتم الحصول على الكربتون النقى والزينون النقى بعد إسالة الغاز وتقطيره أو ادمصاصه على فحم نباتى منشط .

ويتضمن استخلاص الغازات النقية من درجات التركيز المنخفضة عديداً من مراحل التنقية ولذلك ترتفع تكلفة المنتج نسبياً . وترتفع قيمة هذه الغازات لما تتميز به من خواص نوعية تضى عليها أهمية خاصة .

وتقع الاستخدامات الرئيسية للكربتون فى نطاق صناعة المصابيح والصناعات الالكترونية . وقد ذكر فى الفصل الثامن أفضلية الأرجون عن التروجين فى

صناعة المصابيح المملوءة بالغاز ، وذلك لارتفاع وزنه الجزئى مما يعمل على خفض كل من الموصلية الحرارية ودرجة تبخر الفتيلة المصنوعة من التنجستن . ويزيد الوزن الجزئى للكربتون بدورة عن مثيله للأرجون ، لذلك تزداد فاعليته . ونتيجة انخفاض خواص الانتقال الحرارى يمكن اختزال حجم المصباح بنسبة ٥٠ ٪ . وبذلك يمكن الحصول على ضوء ساطع جداً من مصباح صغير الحجم . ومن الطبيعى أن ترتفع تكلفة مثل هذا المصباح عن المصباح المملوء بالأرجون ، لذلك يقتصر استخدامها على حالات خاصة كالمصابيح المثبتة على خوذات عمال المناجم .

الزنيون : ليس له أى استخدام شائع لندرته البالغة . ويستخدم فى عدادات الومض لارتفاع كثافته وخموله لدرجة كبيرة وتشبه خواصه الكهربائية خواص الزئبق إلى حد بعيد ، وبسبب صعوبة تكثيفه يستخدم أحياناً لتكملة الزئبق فى الأنابيب الثيوترونية . وعندما يستخدم غاز الزنيون فى ملء المصابيح الكهربائية فإنه يكون أكثر فاعلية ، إذ تبلغ قدرة المصباح المملوء بالزنيون ٣٠٠,٠٠٠ شمعة مع صغر حجمه الذى لا يتعدى حجم مصباح عادى قدرته ٤٠ شمعة .

وغاز الزنيون مخدر لطيف ، غير قابل للانفجار ، ولكنه لا يستخدم عملياً لندرته الشديدة .

الأسيتيلين

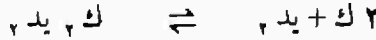
هو أول أعضاء مجموعة الأسيتيلين بالهيدروكربونات أو الألكينات ذات الصيغة العامة C_nH_{2n-2} . وترجع القابلية الشديدة لهذه المجموعة للتفاعل وكذلك خاصية امتصاصها للحرارة إلى الرابطة الثلاثية بين ذرى الكربون . لذلك كانت حرارة التكوين لكل من الإيثان ، الإثيلين والأسيتيلين كالاتى (عند $15^{\circ}C$) :

إيثان	ك ٢ يد ٦	+ ٢٠ كيلو كالورى / جزىء
إثيلين	ك ٢ يد ٤	- ١٢,٥ كيلو كالورى / جزىء
أسيتيلين	ك ٢ يد ٢	- ٥٤,٢ كيلو كالورى / جزىء

وتكون حرارة احتراق الأسيتيلين مرتفعة للغاية كنتيجة لخاصية امتصاصه للحرارة ، بحيث تكون درجة حرارة اللهب الناتج عن احتراقه مرتفعة جداً خاصة عند استخدام الأكسجين بدلاً عن الهواء .

ويعتبر الأسيتيلين من الغازات الصناعية الهامة نتيجة ارتفاع درجة حرارة اللهب الصادر عنه ، وشدة نشاطه الكيميائى ، ولذلك كرس جهود كبيرة لتطوير طرق إنتاجه وتداوله .

وحيث إن الأستيلين ممتص للحرارة بدرجة كبيرة ، فإن اتزان التفاعل :



يكون على جانب التحلل عند درجات الحرارة من صفر حتى ٢٥٠٠ م .

لذلك يتم تصنيعه بطريقة غير مباشرة ، وعملياً توجد طريقتان لذلك

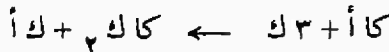
وتعتمد الطريقة الأولى على تحلل كربيد الكالسيوم بالماء ، وتعتمد الأخرى على تكسير هيدروكربون مناسب تحت ظروف من التحكم . وفي هذا الفصل سوف نتناول كلا الطريقتين بالبحث والمناقشة .

طريقة كربيد الكالسيوم : صرح « إدموند دافى » عام ١٨٣٦ أنه أثناء

محاولته تحضير البوتاسيوم عن طريق كلجنة الطرطير بالفحم قد حصل على جسم أسود صلب يتفاعل مع الماء ويعطى غازاً . وأعطى وصفاً لخواص هذا الغاز وأطلق عليه ثانى كربوريت الهيدروجين وأبدى اعتقاده بإمكانية استخدامه فى الإنارة . وقد اتضح أن ما حصل عليه هو كربيد البوتاسيوم الذى يتفاعل مع الماء فيتصاعد غاز الأستيلين .

وقد حصل « بيرتلوت » على الاستيلين عام ١٨٦٠ بطرق عديدة مباشرة وأطلق عليه هذا الاسم . ثم قام فوهلر عام ١٨٦٢ بتحضير كربيد الكالسيوم من تفاعل الكربون مع سبيكة من الزنك والكالسيوم . وذكر أن الأستيلين يتصاعد عندما يتفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء .

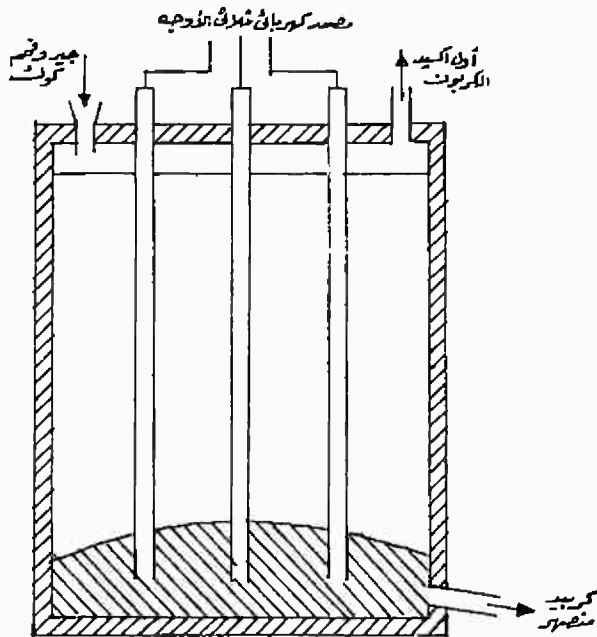
ولم يبدأ الإنتاج الكمى الضخم لكربيد الكالسيوم إلا بعد ظهور القرن الكهربائى الذى شيد « سيمتر » فى عام ١٨٧٧ . ثم حاول ويلسون (من الولايات المتحدة) فى مايو عام ١٨٩٢ الحصول على الكالسيوم الفلزى لاستعماله فى اختزال الألومينا إلى فلز الألومنيوم ، وذلك بتفاعل قطران الفحم مع الجير فى فرن كهربائى . ولكنه حصل على كربيد الكالسيوم فعلاً بواسطة التفاعل :



ثم توصل « مواسان » الفرنسى فى ديسمبر من نفس العام إلى الحصول على

كربيد الكالسيوم على نطاق ضيق بمجهوده الفردى . ثم تطورت المحاولات لتصنيعه على المستوى التجارى إلى أن أصبح أحد المنتجات الصناعية الكيميائية فى عديد من البلدان بحلول عام ١٨٩٦ . وعلى الرغم من بقاء المادئ الأساسية ثابتة عبر السنين فقد تغيرت طريقة الإنتاج كثيراً ، خاصة من ناحية تصميم الفرن ونوع الإلكترود المستخدم .

ويوضح شكل (٣٨) تصميمًا مبسطًا للفرن الحديث المستخدم ، حيث



شكل (٣٨)

يوضح فرن كربيد الكالسيوم

تكون الإلكترودات المستخدمة من طراز « سود ربرج » وهو إلكترود مجوف مملوء بالقطران ، وكلما استهلك الإلكترود حدثت كربنة للقطران الهابط نتيجة ارتفاع درجة الحرارة داخل الفرن فيكون الإلكترود كربونياً في موضع تشغيله . ويعذى مخلوط من الكوك والجير الحى عند قمة الفرن يجرى تسخينه مع هبوطه إلى أسفل بفعل التبادل الحرارى مع الغازات التى تعادر منطقة التفاعل . ويستخدم تيار ثلاثى الأوجه مع جهد ٧٥ - ٢٥٠ فولت وتيار شدته ٥٠.٠٠٠ - ١٢٥.٠٠٠ أمبير . وترتفع درجة حرارة الشحنة نتيجة مقاومتها لمرور التيار ويحدث التفاعل عند درجة حرارة ٢٠٠٠ - ٢٥٠٠ م . ومن المتبع غالباً أن يدور الفرن ببطء لمنع الشحنة من (التعليق) داخله .

ثم يصب الكريبد المنصهر داخل أوعية حيث يبرد ببطء حتى درجة الحرارة العادية . ويجرى تكسير الكريبد البارد إلى أحجام مناسبة . يجرى تصنيفها وتشوينها داخل اسطوانات من الفولاذ . ويراعى عدم تعريضها للهواء الجوى لتفاعلها بسرعة مع الرطوبة الموجودة فيه .

ويبلغ الاستهلاك النظرى للقدرة ٢٠٤٥ كيلووات ساعة لكل طن . وتحتاج غالبية الوحدات التجارية إلى حوالى ٣٠٠٠ - ٣٥٠٠ كيلووات ساعة لكل طن من الكريبد النقى . وترجع أسباب انخفاض الكفاءة إلى عوامل ثلاثة منها : ارتفاع درجة حرارة المنتج الخارج من الفرن ، وضماناً للوصول إلى درجة حرارة مناسبة للصهر يراعى تنظيم العمل بحيث يحتوى الكريبد الناتج على حوالى ١٥ ٪ من الجير غير المتحد ، وتفاعل الشوائب الموجودة فى الكوك والجير فتنتج مواد غير مطلوبة مثل « الفير وسليكون . الألومنيوم والمغنسيوم » . وبذلك تكون درجة نقاوة الكريبد عادة أكبر من ٨٠ ٪ بقليل . وهو الحد الذى تنص عليه المواصفات البريطانية القياسية .

وبلغ الإنتاج السنوى العالمى من كريبد الكالسوم ٤ ملايين من الأطنان عام ١٩٧٢ أنتج منها حوالى ١٠٠.٠٠٠ طن فى المملكة المتحدة (على سسل

(المثال) ولا يستخدم الإنتاج العالمى كله لتوليد الأستيلين ، فإن جزءاً منه يستعمل فى التفاعل مع النتروجين لتصنيع سيناميد الكالسيوم كما ذكر فى فصل سابق

إنتاج الأستيلين من الكربيد : يحدث التفاعل بين كربيد الكالسيوم مع الماء عند درجة الحرارة العادية فتصاعد الأستيلين كما فى المعادلة الآتية :

$$\text{كاك} + \text{يد} \rightarrow \text{أ} + \text{ك} + \text{يد} + \text{كاأ}$$

وعلى الرغم من بساطة هذا التفاعل فقد أورد « لويس » عام ١٩٠٠ وصفاً لسبعة وثلاثين مولداً مختلفاً للأستيلين وسجلت ٥٢٧ براءة اختراع لهذه المولدات . وترجع هذه الأرقام الكبيرة إلى الآمال التى كانت معلقة على إمكانية استخدام لهب الأستيلين فى إنارة المنازل والمصانع والمباني العامة على أن يكون لكل منها مولد خاص بها . وعلى الرغم من أن لهب الأستيلين ساطع بدرجة أكبر من لهب غاز الفحم العادى إلا أن تطوير لأستيلين تحقق متأخراً بعض الشيء عن الدخول فى منافسة مع غاز الاستصباح . وذلك لأن الرتبة (المحرقة) التى اخترعها « ويلزباخ » عام ١٨٨٦ أتاحت إحراق غاز الاستصباح فى ظروف تحقق الحصول على ضوء ساطع جداً .

وتعتمد طرق توليد الأستيلين من الكربيد على إحدى قاعدتين . فى التوليد الترطبي يضاف الكربيد إلى الماء حسب الطلب . أما فى التوليد الجاف فيضاف الماء إلى الكربيد . وقد تدو الطريقة الثانية للوهلة الأولى أفضل حيث تولد الكمية المطلوبة بالضغط من الأستيلين بالنحكم فى إضافة المياه . وهو صحيح على النطاق الضيق للتوليد كما فى حالة مصباح مركب على دراجة . ولكن الوضع يختلف على النطاق الصناعى وتنقل حرارة التفاعل الطارد للحرارة إلى الماء فى التوليد الترطبي مؤدية إلى ارتفاع طفيف فى درجة الحرارة . فى حين يحدث ارتفاع أكبر فى درجة الحرارة فى المولدات الجافة . ومن عواقب ذلك اختلاف الشوائب الناتجة فى كل طريقة . ويصعب إزالة الشوائب الناتجة عن المولدات الجافة . كما يصعب التخلص من الكدرة الناتجة عن المولدات

الترطيبية عن التخلص من الجير الجاف الناتج من المدلات الجافة . ويتوقف عامل الحسم في الاختبار بين الطريقتين من الناحية العملية على عدد من العوامل المحلة من بينها العرض الذى سيستخدم الأستيلين من أجله .

وتشتمل الشوائب الرئيسية المصاحبة للأستيلين الناتج من المولدات الترطيبية على كبريتيد الهيدروجين والأمونيا وغاز الفوسفين وغاز الأرزين . كما يشمل الغاز المتصاعد من المولدات الجافة مقادير صغيرة من مركبات الكبريت العضوية . ويتم التخلص من الشوائب بإمرار الغاز خلال محاليل مناسبة مثل حمض الكروميك أو هيبوكلوريت النحاس الحمضى أو أملاح الحديدك . لتقوم بأكسدة الشوائب وامتصاصها . وتبلغ درجة نقاوة الغاز الناتج حوالى ٩٩.٥ ٪ ، ويمثل النتروجين أهم الشوائب .

التخزين والتسويق : يتعرض الأستيلين لخطر الانفجار عند درجة الحرارة العادية والضغط التى تزيد عن ١.٤ ضغط جوى مع وجود قوة بدائية متوسطة . وقد أدت المحاولات الأولى لتخزين وتسويق الأستيلين على هيئة غاز مسال تحت ضغط إلى وقوع حوادث جسيمة . ثم لاحظ العالمان « كلاوده وهس » عام ١٨٩٦ أن الأستيلين شديد الذوبان فى الأستون - إذ يذيب كل حجم من الأستون ٢٤ حجماً من الأستيلين عند درجة ٢٠ مئدة وتحت الضغط الجوى ثم لاحظ « كلاوده » فى نهاية نفس العام أنه عندما يمتص محلول الأستيلين فى الأستون داخل كتلة مسامية تملأ البعاء الذى يحتويه تماماً تتوفر ظروف أكثر أماناً ، وهى القاعدة التى ما زالت مطبقة فى أساسياتها لتسويق الأستيلين فى اسطوانات حتى الآن . وتضع غالبية الدول الصناعة قعداً مشددة . تنظم تعنة وتداول اسطوانات الأستيلين . وتتضمن هذه القيود تحديد لضغط الأقصى عند درجة حرارة محددة عند المل - : وفى العادة تبلغ حوالى ١٥ ضغط جوى عند ١٥ درجة مئدة .

وقد أجريت أبحاث على مذبذبات عديدة خلاف الأستون . حتى وجد

أن داي ميشيل الفورماميد ٥ - ميشيل بيروليدون تمتص ٣٤ ، ٢٩ حجماً على التوالي من الأستيلين عند ٢٠ م . تحت الضغط الجوى . وعموماً يراعى إدراك أن المحتوى الفعال من الأستيلين داخل اسطوانة هو الفرق بين المقدار المذاب والمقدار المتبقى فيها عند الضغط النهائى . ومن ثم أصبح من الضروري دراسة درجات الذوبان عند ضغوط تصل إلى ١٥ جوى حتى يمكن إجراء الحسابات المناسبة . بالإضافة إلى فقد بعض المذيب لتبخره مع الأستيلين الخارج من الاسطوانة ، وأخذ تكلفة التعبئة المدنية وتكلفة الاستبدال للمذيب كعامل اقتصادى فى الحسبان . لذلك ما زال الأستون هو المذيب الرئيسى للأستيلين المعبأ داخل اسطوانات .

ويختلف نوع الجسم المسمى المستخدم داخل الاسطوانات . وتفضل بعض الجهات جسماً محبباً مثل القابوق (القطن الكاذب) أو مخلوط من الفحم والتراب الدياتومى يتم صبه داخل الاسطوانة وهزه ليسقط . بينما يفضل البعض الآخر استخدام جسم من قطعة حجرية واحدة ، كالذى يصنع من تفاعل الرمل مع الجير فى نفس البقعة ثم تجفيفها ، وبعض النظر عن الطريقة المستخدمة فيشترط توافر عدد ضخم من المسام التى يستطيع الأستون التخلل خلالها بكثافة منتظمة على مدى الاسطوانة .

ويراعى توفير أدوات الوقاية لكل اسطوانة . وبعض الطرف عن استخدام المذيب والجسم المسمى يجب أن يبدأ تحليل الأستيلين . وقد يستخدم قرص ضغط عند قاعدة الاسطوانة لضمان عدم وصول الضغط الناشئ عن نواتج التحلل إلى الحد الذى يسمح بانفجار الاسطوانة . ويستخدم فى بعض البلدان أسلوب بديل بوضع سدادات لحدان الاسطوانة مصنوعة من سائك لها نقطة انصهار منخفضة بحيث تنصهر إذا حدث تحلل طارد للحرارة ، فتعطى الفرصة للغاز للانطلاق خارج الاسطوانة .

ومن خلال التصميم المناسب للاسطوانة فإنه يمكن تعبئتها بحيث تستوعب

حوالى ٧ كيلوجرامات من العاز بحيث يبلغ وزن الاسطوانة ٨٨ كيلوجراماً بدون الأستيلين . ٩٥ كيلوجراماً وهي مملوءة بالعاز وتزن الاسطوانة نفسها ٦٥ كيلوجراماً . ويستخدم المستهلكون كميات ضخمة من الأستيلين على هيئة بطاريات صمام لتوفير الأستيلين فى أنابيب حتى موضع استخدامه . ويقتصر توزيع الأستيلين فى خط أنابيب من المولدات حتى موضع الاستهلاك على الأغراض الكيميائية فقط .

ويراعى عزل الأستيلين عن التلامس مع النحاس أو أية سبيكة تحتوى على أكثر من ٧٠ . من النحاس لتتلاقى خطر تكون أسيلين النحاس القابل للانفجار . كما يراعى تصنيع جميع الوصلات والأنابيب من مادة مناسبة . ونظراً لارتفاع تكلفة نقل الأستيلين فى اسطوانات عن نقل المقدار المكافئ من الكريبد داخل أوعية . وكذلك نظراً لعدم ارتباط تكلفة تصنيع الأستيلين من الكريبد بحجم وحدة التوليد . تصح الطريقة المثلى اقتصادياً لتوفير الأستيلين للتسويق العام هى نقل الكريبد من وحدة إنتاج مركزية حتى وحدة توليد محلية لتوليد الأستيلين وضعطه . ولما كان الطلب المحلى على الأستيلين يتعرض لتغير الكمية أو لعدم استمراريته . لذلك تظهر ميزة توليد الأستيلين من الكريبد بالتشغيل غير المستمر .

توليد الأستيلين من الهيدروكربونات : هناك عدد من العمليات التى تم تطويرها خلال السنوات القليلة الماضية للحصول على الأستيلين عن طريق تكسير الهيدروكربونات وهى عمليات تقترن بدرجات الحرارة المرتفعة وينبغى تشغيلها بصفة مستمرة ، ومن المحتمل أن تكون أفضل على النطاق الواسع من الناحية الاقتصادية . أى أنها تناسب متطلبات الإنتاج الضخم مع الاستخدام المنتظم فى موضع واحد . وتعتمد القاعدة التى تتركز عليها جميع هذه العمليات على تسخين شحنة من الهيدروكربونات الأليفاتية بسرعة حتى درجة حرارة ١٠٠٠ - ٢٠٠٠ م أو أكثر . ثم تبريد المنتجات بسرعة كذلك . وتستغرق

العملية بكاملها ٠,٠٠١ حتى ٠,٠١ من الثانية . ويجرى التبريد السريع للمنتجات تلافياً لتحلل الأسيتيلين لعدم ثباته عند درجات الحرارة المرتفعة . ونتيجة لتناسب معدل تحلل الأسيتيلين مع ضغطه الجزئي يصبح من المستحسن خفض هذا الضغط الجزئي سواء بالتشغيل عند ضغوط منخفضة أو بالتخفيف بواسطة بخار الماء أو بتطبيق كلا الأسلوبين .

ويمكن تمثيل عملية التكسير في صورة معادلة كما يأتي :



ومن المحتمل أن تتكون بعض المركبات الأخرى غير المشعة أثناء التفاعل مثل الإيثيلين .

ومن المتمعن بالضرورة أن يكون المنتج الرئيسي هو الهيدروجين ، وتصل نسبة الأسيتيلين ٥ - ٢٠ ٪ . وقد عرضت الأبحاث عدداً من العمليات الخاصة بالتكسير ولكن لم يحالف النجاح إلا عدداً قليلاً فقط . وتختلف هذه الطرق عن بعضها البعض أساساً في الوسائل المتبعة للتوصل إلى درجة الحرارة المرتفعة الضرورية ويمكن تقسيمها إلى أساليب ثلاثة .

أول هذه الأساليب باستخدام قوس كهربائي ، وعلى الرغم من نجاح هذا الأسلوب من الناحية الفنية ، فقد وجد أن الاستهلاك من القدرة الكهربائية يبلغ ١٣,٠٠٠ كيلووات ساعة لكل طن من الأسيتيلين وهو رقم أكبر بكثير من المقدار ١٠,٠٠٠ كيلووات ساعة المستهلك في إنتاج طن من الأسيتيلين من الكربيد .

ويعتمد الأسلوب الثاني على تسخين غاز ما بسرعة بواسطة لهب . فإذا تم إشعال هيدروكربون في مقدار من الأكسجين لا يكفي للاحتراق الكامل تكون الأسيتيلين . وتمثل الهيدروكربونات المناسبة لذلك في الميثان والإيثان . ومن الطبيعي في هذه الحالة أن يتحول جزء كبير من الغاز إلى أول أكسيد الكربون وهيدروجين ، ولذلك لا تصبح النواحي الاقتصادية ملائمة إلا إذا استخدم

هذا المخلوط في التخليق الكيميائي مثل الحصول على الميتانول وتستخدم العازات المتصاعدة لتسخين شحنة الهيدروكربون والأكسجين بعرض الحصول على درجة حرارة مرتفعة وزيادة الكفاءة . وحتى مع ذلك يظل تركيب المنتج أساساً أول أكسيد الكربون والهيدروجين مع ٨ - ٩ ٪ من الأسيتيلين ، مع نسبة بسيطة من ثاني أكسيد الكربون وبعض العاز الأصلي الذي لم يتفاعل أساساً .

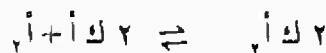
ويعتمد الأسلوب الثالث على استخدام مبادل حرارى يصنع من الحرارية ضمن عملية حلقيّة . فتسخن المادة الحرارية في أول الأمر حتى درجة الحرارة اللازمة لتكسير العاز الداخل عند إشعال الوقود داخل الفرن . ثم يمرر العاز خلال المبادل حيث تجرى عملية التكسير . وتنخفض درجة حرارة المادة الحرارية نتيجة انتقال الحرارة إلى العاز الداخل وكذلك نتيجة امتصاص الحرارة أثناء التفاعل الخاص بالتكسير أو تبلغ فترة الدورة الكاملة حوالى دقيقة واحدة ويتم إحراق أى سناج يتكون خلال التكسير أثناء فترة الاحتراق التالية . وللمحد من تحلل الأسيتيلين المتكون يخفض ضغطه الجزئى سواء بالتخفيف بالبخار أو بالتشغيل عند ضغط يبلغ نصف الضغط الجوى . ويمكن الحصول على أفضل عائد لهذه العملية باستخدام هيدروكربونات بارافينية أعلى من الميتان . ومن الممكن التشغيل للحصول على الأنيلين مع الأسيتيلين ، ويتراوح المدى الذى يتاح خلاله تغيير نسبة الأسيتيلين / الأنيلين بين ١ / ٤ حتى ١ / ٤ .

ومن المحقق أن عزل الأسيتيلين عن منتجات التكسير يمثل مشكلة كبرى . فإن الغاز الناتج لا يحتوى فقط على الهيدروجين ، وأول أكسيد الكربون والنيتروجين ولكنه يتضمن كذلك أسيتيلينات مرتفعة وبعض الأوليفينات والبارافينات . وتمثل أفضل الطرق من الناحية الاقتصادية في استخدام مذيب مناسب مثل الأسيتون أو « الداى ميثيل فورماميد » . وللحفاظ على المذيب يراعى التشغيل تحت ضغط مرتفع أو درجة حرارة منخفضة . ويتوقف مدى

التنقية المطلوبة والطريقة المختارة على العرض من استخدام الأستيلين الناتج . ويمكن بشكل عام افتراض أن تكلفة التنقية تساوى تكلفة مرحلة التكسير على الأقل . فإذا أجريت عملية تنقية حتى تصبح درجة نقاوة ٩٩,٥ ٪ تحولت الشوائب إلى ألكينات مرتفعة بدلاً من النروجين كما في حالة الأستيلين المولد من الكربيد . ويمثل ذلك حادثاً يثبط من التفكير في ضغطه داخل اسطوانات إذ تميل الألكينات إلى التجمع في محلول الأستون .

ويستخدم الأستيلين المحضر من الهيدروكربونات عادة للإنتاج الكيميائي بواسطة عملية مستمرة . وقد بلغ الإنتاج العالمى الكلى من الأستيلين عام ١٩٧٢ حوالى ٢.٤ مليون طن ، منها حوالى ١.١ مليون طن تم الحصول عليها من الهيدروكربونات .

استخدامات الأستيلين : كما ذكر سابقاً ، تم إنتاج الأستيلين لأول مرة كغاز للإضاءة ولكنه لم يصمد في ميدان المنافسة أمام غاز الاستصباح الذى لا يزال يستخدم -- ولكن على نطاق ضيق - للإضاءة في المنازل والسفن وغيرها . وقد عرف لبب الأكسى هيدروجين من قبل أن يتوافر الأستيلين بسهولة . ولكن « لوشاتليه » أجرى بعض التجارب عام ١٨٩٥ على لبب أكثر سخونة وهو الأكسى - استيلين . وكان لتحديد درجة حرارة اللهب في المعمل حاجة إلى وجود أساليب وطرق خاصة . ولكن من الممكن حسابها نظرياً مع الأخذ في الاعتبار التحلل الجزئى لكل من غاز ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء عند حالة الاتزان عند درجات الحرارة المرتفعة



ويتحرك اتزان كل من التفاعلين إلى اليمين - مع امتصاص كمية من الحرارة - عند زيادة درجة الحرارة . ومن الواضح أنه في أية حالة عملية ، أن كمية الأكسجين التى تحتاج إليها العملية تكون أقل من الكمية اللازمة

في حالة عدم التحلل .

وقد ثبت أن أقصى درجة حرارة يمكن الوصول إليها نظرياً عندما تكون نسبة الأكسجين إلى الأسيتيلين تقريباً $1/1$ وليست $1/2.5$ كما يستنتج من الحساب الكمي البسيط . وتبلغ درجة الحرارة النظرية للهب عند الضغط الجوي العادى 3114°م . ولكن متوسط درجة حرارة الالهب التى تقاس فعلياً يقل عن ذلك قليلاً نتيجة الفقد الحرارى على الرغم من أن درجة الحرارة المقاسة في مركز الالهب بطريقة خط الصوديوم المنعكس تقل عن درجة الحرارة النظرية بفارق بسيط . وللمقارنة فقط نذكر أن درجة الحرارة القصوى للهب نظرياً تبلغ 2300°م عند استخدام الهواء بدلاً عن الأكسجين . وتوجد عمليتان رئيسيتان في مجال معالجة الفلزات وتشكيلها ، وهاتان العمليتان هما القطع والوصل . ويمكن وصل المعادن بطرق عديدة منها الربط بالمسامير والبرشام . واللحام الذى كانت وسيلته الوحيدة ١ للحام بالحدادة حتى عام ١٩٠١ . حين توصل « فوش وبيكارد » إلى تصميم المشعل الأكسى أسيتيلنى . وقد أتاح التوصل إلى هذا المشعل إجراء عمليات اللحام بالصهر بسهولة وسرعة كبيرتين عن اللحام بالحدادة . وينتج لهب مركز بدرجة كبيرة يقلل من تشوه المعدن . كما يحدث سيولة حرة للمعدن فتشكل خرزة اللحام . ولا يناسب اللحام بالغاز العمليات المتكررة ، ولكن تم التوصل إلى عدة عمليات للحام الكهربائى تلائم العمليات الصناعية . وعلى الرغم من ذلك فما زال اللحام الأكسى أسيتلين تطبيقات في مواضع الاستخدام المتقطع . ومن السهولة بمكان تداول معدات اللحام بالإضافة إلى رخص ثمنها ، ويمكن إجراء عمليات اللحام في كافة الأوضاع كما يمكن استخدامها لكل من المعادن الحديدية وغير الحديدية . ويكون تشطيب اللحام جيد الشكل ، على الرغم من انخفاض سرعة العملية عن بعض العمليات الأخرى . وهى تناسب المعادن التى لا يزيد سمكها عن نصف بوصة وتستخدم عادة في أعمال الصبانة .

وللحام الفولاذ ، يتم ضبط تيارى الأسيتيلين والأكسجين المندفعين من الاسطواناتين بحيث يتساوى الحجمان وبالتالي يحدث تأكسد كامل كما ذكر من قبل ، وتتولى الغازات المختزلة حماية المعدن الذى يجرى لحامه ، من الأكسدة بفعل الهواء المحيط به . وعند لحام النحاس الأصفر يستخدم لبب مؤكسد للحصول على طبقة من أكسيد الزنك على السطح فينخفض الفاقد من الزنك بالتبخر . وعلى النقيض من ذلك ، فعند وضع طبقة من الطلاء الصلد على معدن ما ، أو عند لحام المعادن التى تتأكسد بسهولة يستخدم لبب غنى بالأسيتيلين .

وقد سبقت مناقشة استخدام الأسيتيلين فى عمليات القطع بالأكسجين فى فصل سابق .

الاستخدامات الكيميائية للأسيتيلين :

يعتبر الأسيتيلين مادة شديدة القابلية للتفاعل ومن الممكن أن يكون نقطة بداية لعديد من المنتجات الكيميائية . ولكن عدداً قليلاً من هذه الكيميائيات له قيمة تجارية ، وعلى أى نطاق للإنتاج تتحدد هذه المنتجات فى الأستالدهايد وكلوريد الفينيل وحمالات الفينيل والأكريلونتريل والاسترات الأكريلية وثلاثى كلورو الثيلين والنيوبرين وأوسود الأسيتيلين . ويمكن تصنيع المركبات الستة الأولى من الإيثيلين الذى يبلغ ثمنه ٤٠ ٪ من ثمن الأسيتيلين . وهناك اتجاه لاستخدام الإيثيلين أو غيره من الأوليفينات بدلاً من الأسيتيلين فى عمليات إنتاج الكيماويات .

فيما يلى عرض موجز لطريقة إنتاج كل من المواد الثمان التى سبق ذكرها :

الأسيتالدهايد :

عند إمرار الأسيتيلين فى اتجاه معاكس لحركة محلول حمض الكبريتيك

الذى يحتوى على كبريتات الزئبق . فإن الأسيتيلين يتمياً إلى الأميتالدهايد .
طبقاً للمعادلة الآتية :



ويعتبر الأميتالدهايد ، مادة وسيطة تتحول معظمها إلى حمض الخليك
وأندريد الخليك بالتأكسد .

كلوريد الفينيل :

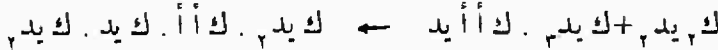
تصنع هذه المادة بالتفاعل المباشر للأسيتيلين مع كلوريد الهيدروجين ،
عند درجة حرارة ١٠٠ - ١٨٠ مئوية مع استخدام عامل مساعد ، مثل
كلوريد الزئبق الموضوع فوق الفحم :



وبإجراء عملية بلمرة يتحول كلوريد الفينيل إلى عديد كلوريد الفينيل ،
الذى يستخدم على نطاق واسع لتصنيع عديد من المواد النافعة ، وفي تغطية
الأرضية .

خلات الفينيل :

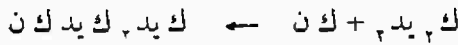
تصنع هذه المادة بالتفاعل المباشر من الأسيتيلين وحمض الخليك في
الطور الغازى عند درجة حرارة ١٧٠ - ٢١٠ مئوية ، مع استخدام عامل
مساعد من خلالات الزنك المسخن على الفحم طبقاً للمعادلة الآتية :



وبإجراء عملية بلمرة يتحول المنتج إلى بولى خلالات الإيثيل التى تستخدم
أساساً ، فى صناعة البويات المستحلبة ، حيث تتوزع البوية فى مستحلب
مخفف من البوليمر . كما تستخدم فى البوليمرات المشتركة ولصناعة كحول
البولى فينيل وبولى فينيل إستيال

الأكريلو نتريل :

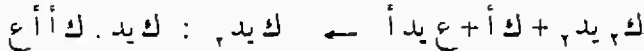
وتسمى هذه المادة أحياناً سبائيد الفينيل ويجرى تصنيعها بالتفاعل المباشر بين الأسيتيلين وسبائيد الهيدروجين :



ويستخدم الأسيتيلين بكميات ضخمة وتمرر الغازات بالمداولة عند درجة حرارة ٨٠ - ٩٠ مئوية خلال محلول حمض الهيدروكلوريك مع كلوريد النحاسوز الذى يستخدم كعامل مساعد . ويتمثل الاستخدام الرئيسى للأكريلو نتريل مع البيوتا دين فى صناعة المطاط الذى يقاوم تأثير الزيوت . ويستخدم حالياً فى عمليات البلمرة سواء بمفرده أو مع مقادير صغيرة من مركب كيميائى آخر غير متبلر ، عند صناعة عديد من الألياف الاصطناعية مثل الأورلون والكيستراندا والأكريلان .

الأسترات الأكريلية :

تصنع بتفاعل الأسيتيلين مع أول أكسيد الكربون ، فى وجود الكحول مع كربونيل النيكل وحمض الهيدروكلوريك . ويجرى التفاعل تحت الضغط الجوى ودرجة حرارة ٣٠ - ٥٠ مئوية .

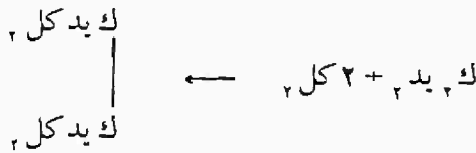


[ع : عنصر أحادى التكافؤ]

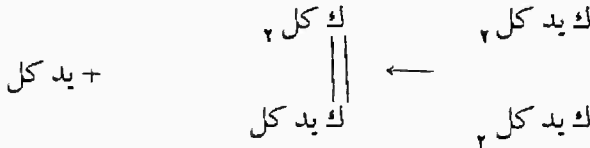
وتستخدم هذه المواد أساساً فى البوليمرات المشتركة أو المتماثلة .

ثلاثي كلوروايثيلين :

تصنع هذه المادة على مرحلتين ، فى المرحلة الأولى يتفاعل الأسيتيلين مع الكلور عند درجة حرارة ٨٠ مئوية مع استخدام كلوريد الأنثيمون أو كلوريد الحديدىك ، كعامل مساعد كما فى التفاعل الآتى :



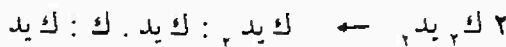
ثم يعالج رباعي كلورو الايثان بمعلق الجير عند نقطة غليانه ، أو عند درجة ٢٣٠ - ٣٢٠ مئوية ، مع عامل مساعد من الباريوم بهدف التخلص من كلوريد الهيدروجين :



ويعتبر ثلاثي كلورو الايثيلين مديباً ممتازاً لإزالة الشحوم ، ولذلك فهو يستخدم في التنظيف الجاف ، وغيره من العمليات الكيميائية على نطاق واسع . ونظراً لانخفاض ضغطه البخارى عند درجة الحرارة العادية يقلل الفاقد منه بالبخار .

النيوبرين :

وهي المطاط المخلق ، وقد جرى تصنيعها في الولايات المتحدة . على مدى الأعوام العشرين الأخيرة ، وزاد الإنتاج منها على ١٠٠,٠٠٠ طن سنوياً . وبدأت المملكة المتحدة إنتاجها من هذه المادة عام ١٩٦٠ في إيرلندا الشمالية . ويتم إنتاجها على مراحل ثلاث ، فيحول الأسيتيلين أولاً إلى أسيتيلين الفينيل كما يأتى :



ثم ينتج مركب ٢ - كلورو بيوتادين أ والكلورو برين ، بالتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك ، كما فى التفاعل الآتى :

ك يد ٧ : ك يد . ك : ك يد + يد كل ← ك يد ٧ : ك يد . ك أ : ك يد ٧
وبعد ذلك يلمر الكلوروبرين فينتج النيوبرين .

أسود الأسيتيلين (سناج الأسيتيلين) :

يتم الحصول عليه بالتحلل المحسوب للأسيتيلين إلى عناصره الأولية عند درجة ٨٠٠ مئوية . وهذا التفاعل بالطبع طارد للحرارة بدرجة كبيرة ، ويستمر ذاتياً بمجرد أن يبدأ . وينتج عنه صورة نقية للغاية من صور الكربون (درجة النقاوة تزيد عن ٩٩,٥ ٪) . ويتسم هذا الكربون بخواص كهربائية خاصة ، لا توجد في أية صورة أخرى لسناج الكربون ، ويدخل في صناعة البطاريات الجافة كما يستخدم في تصنيع مركبات المطاط ، والبلاستيك للحصول على المواد المانعة للشواش أو الموصلية ويتركز معظم إنتاج هذه المادة في كندا حيث يصنع حوالي ١٠,٠٠٠٠ طن سنوياً .