

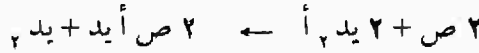
الهيدروجين

أول العناصر الغازية التي أمكن فصلها ، بحالة نقية . وقد تحقق ذلك بمجهود العلامة « كافندش » عام ١٧٦٦ من تفاعل حمض الكبريتيك المركز مع الزنك . ويستخدم الهيدروجين حالياً في عديد من الاستخدامات الصناعية الهامة سواء بمفرده أو مع غيره من الغازات . وتتوقف الطريقة التي تتبع في إنتاجه على الكمية ودرجة النقاوة المطلوبتين وكذلك على الاعتبارات الخاصة بتوافره وتكلفة المواد الخام .

إنتاجه :

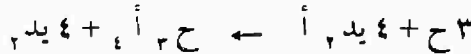
أبسط طرق الإنتاج هي التحليل الكهربائي لمحلول (مائي) مخفف مناسب . وتستخدم هذه الطريقة عادة عندما يكون حجم الإنتاج المطلوب صغيراً (لا يزيد عن ١٠٠ - ٥٠٠ طن سنوياً) أو عندما يتطلب الأمر إنتاجاً غير مستمر ، إذ أن هذه الطريقة غير اقتصادية في عديد من بلدان العالم قياساً إلى غيرها ، وذلك لارتفاع تكلفة القدرة الكهربائية المستخدمة ، ولما تجدر الإشارة إليه أن التحليل الكهربائي لمحلول ملح للحصول على الكلور والصودا الكاوية

يؤدي أيضاً إلى تصاعد الهيدروجين بنفس حجم الكلور .



ومن غير المتيسر في جميع الأحوال استخدام الهيدروجين المتصاعد كمنتج ثانوي لإلكتروليت .

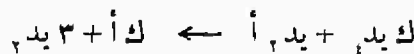
كما أن هناك طريقة أخرى للحصول على الهيدروجين من المياه ، وذلك بتفاعل بخار الماء مع الحديد الإسفنجي عند درجة حرارة ٦٥٠ مئوية تحت الضغط الجوي (ويجرى تطبيق هذه الطريقة الآن على نطاق واسع في إنتاج الحديد بالاختزال المباشر ، وقد بلغ جملة ما تم إنتاجه بهذه الطريقة من الحديد في عام ١٩٧٥ ، ٥ ملايين طن) .



ويمكن اختزال أكسيد الحديدك المتكون ثانية إلى الحديد العنصري باستخدام غاز المياه الأزرق . ولم تعد هذه الطريقة مستخدمة في كثير من بلدان العالم .

وقد سبقت الإشارة في فصل سابق إلى إنتاج غاز المياه الأزرق وإلى تفاعل أول أكسيد الكربون مع بخار المياه حيث ينتج ثاني أكسيد الكربون والهيدروجين فإذا تم التخلص من ثاني أكسيد الكربون بمادة امتصاص مناسبة تخلف بدرجة نقاوة غير كبير

ويمكن تحويل الغاز الطبيعي إلى أول أكسيد الكربون . وهيدروجين بالتفاعل مع بخار الماء عند ٩٠٠°م مع استخدام عامل مساعد من النيكل المنشط بالماغنيزيا أو الألومينا ، ويمكن صياغة المعادلة الخاصة بعملية التحويل كما يلي :



ويمكن أن يتفاعل أول أكسيد الكربون مع بخار الماء كما في تفاعل غاز المياه ، فيصبح التفاعل الكلي كالآتي :

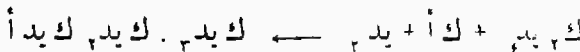


ويلاحظ أن نصف غاز الهيدروجين الناتج يأتي من الغاز الطبيعي والنصف الآخر يصدر عن بخار الماء . وتستخدم هذه التفاعلات في الصناعة للحصول على الهيدروجين ، وغاز التخليق اللازمين لإنتاج الميثانول وهو تفاعل « فيشر - ترويش » . ومن الممكن استخدام هيدروكربونات مرتفعة عن الميثان فيتحسن ائزان التفاعل . ومن الواضح أن مثل هذه المواد الخام تعطي نسبة مرتفعة من أول أكسيد الكربون إلى الهيدروجين في المنتج .

والتفاعل بين الهيدروكربون وبخار الماء تفاعل ممتص للحرارة ، وينبغي الاحتفاظ بدرجة الحرارة في المحول ثابتة سواء بالاستعانة بمصدر خارجي للحرارة أو بالساح لجزء من الهيدروكربون بالاتحاد مع الأكسجين داخلياً . ويثبت الاتزان الحراري في الحالة الأخيرة باستخدام مخلوط من بخار المياه والأكسجين بنسبة معينة ، بحيث يتوازن التفاعل الممتص للحرارة مع بخار الماء ، والفقد الحراري من المجموعة مع التفاعل الطارد للحرارة مع الأكسجين .

الاستخدامات :

بالإضافة إلى استخدامات الهيدروجين في العمليات الكيميائية الكبرى . مثل تفاعله مع النتر وجين للحصول على الأمونيا ، وتفاعله مع أول أكسيد الكربون للحصول على الميثانول ، فإنه يستخدم لتحويل الأوليفينات إلى ألدهيدات بواسطة عملية (أكسد) كما في المعادلة الآتية :



ويجرى هذا التفاعل في وجود عامل مساعد من الكوبلت عند درجات

حرارة ١١٠ - ١٨٠ مئوية وضغوط ١٠٠ - ٢٠٠ جوى

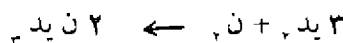
وللهيدروجين استخدامات صناعية متعددة ومتنوعة فهو يستخدم على نطاق واسع في الصناعات البترولية مثل استخدامه لتحويل النافثا إلى مادة نافعة كوقود بالتكوين المائي . ويعرف التوليد المائي للمواد غير المشبعة إلى مواد مشبعة في وجود عامل مساعد من النيكل باصطلاح « تصليد الدهون » وهو مفتاح صناعة السمن الاصطناعي (المارجرين) .

كما يستخدم الهيدروجين عند إنتاج الفلزات بالاختزال المباشر لأكاسيدها مثل إنتاج الجرمانيوم والتنجستن . ويستخدم اللهب الأكسي هيدروجين أحياناً في عمليات تشكيل المعادن بدلا من اللهب الأكسي استيليني للحام بعض المعادن ذات نقطة الانصهار المنخفضة . وتعتمد عملية اللحام بالهيدروجين الذرى - كما يطلق عليها - على قوس كهربائي ينشأ بين الكترودين من التنجستن ويحفظ في جو من الهيدروجين . فتتحلل جزيئات الهيدروجين إلى الحالة الذرية ، تعود للاتحاد على سطح الشعلة مع إعتاق كمية هائلة من الحرارة . وقد استخدمت هذه العملية في تطبيقات خاصة مثل لحام الفولاذ المحتوى على نسبة عالية من الكروم والنيكل .

ويستخدم الهيدروجين لتبريد الأجزاء المترددة الحركة في الصناعة الكهربائية بسبب الانتقال الحرارى الجيد الناشئ عن ارتفاع معدل الانتشار . كما يستخدم أحيانا في ملء البالونات على الرغم من قابليته للاشتعال .

الأمونيا المخلفة :

يتم إنتاج جميع كميات الأمونيا حاليًا عن طريق التخليق بتفاعل الهيدروجين مع النتروجين في وجود عامل مساعد تحت ضغط عال وعند درجة حرارة معتدلة ، كما في التفاعل الآتى :



وكلما ازداد الضغط تحرك اتران التفاعل إلى اليسار وكلما ارتفعت درجة

الحرارة تحرك الاتزان نحو اليمين . ومن الضروري تبعاً لذلك أن يتم التشغيل عند درجات حرارة منخفضة بقدر الإمكان ، ولتكن حوالى ٥٠٠°م . ويكون معدل التفاعل عند ذلك بطيئاً للغاية . ولذلك يستخدم عامل مساعد مناسب للإسراع بالتفاعل إلى الحدود المقبولة . وقد أجريت أبحاث عديدة على ذلك خلال السنوات التى سقت قيام الحرب العالمية الأولى بواسطة العالم الألمانى « هابر » . ثم قام « بوش » بناء على هذه الأبحاث بتصميم أول مصنع تجارى بدأ إنتاجه عام ١٩١٣ . ثم أدخلت تحسينات عديدة على طريقة « هابر - بوش » وتم التوصل إلى طرق بديلة . وباستثناء طريقة « كلاود » . تتضمن جميع الطرق إعادة مداونة الغاز .

وتعمل طريقة « هابر - بوش » تحت ضغط ٢٠٠ - ٣٠٠ جوى وعند درجة حرارة ٥٠٠°م لتنتج ٢٠ - ٢٢ ٪ فى كل مشوار . ويستخدم الحديد المنشط كعامل مساعد فى أغلب العمليات الأخرى . ويتم تنشيطه بصورة مزدوجة . فى الأولى بواسطة أكسيد حمضى أو أكسيد أمفوتيرى مثل الألومينا (أكسيد الألومينوم) . وفى الثانية بواسطة أكسيد قلوئى مثل أكسيد البوتاسيوم . ويخلط أكسيد الحديد مع المنشطات ويصهر الجميع صهراً كهربائياً ، ثم يختزل الأكسيد إلى حديد عنصرى بفعل الهيدروجين .

ويخلط الهيدروجين الذى ينتج بإحدى الطرق السابقة مع النتروجين الناتج من إسالة الهواء ، أو يحرق بعض الهيدروجين فى الهواء لإنتاج غاز متخلف بالتركيب المطلوب بعد إزالة بخار الماء . وهناك إمكانية أخرى لإضافة غاز المولدات إلى غاز الميه الأزرق مثل تفاعل أول أكسيد الكربون مع غاز الماء لإحداث تفاعل غاز الماء . وبصرف النظر عن الطريقة المتبعة . فمن الشروط الأساسية تنقية المخلوط الغازى لس فقط من مركبات الكبريت . ولكن كذلك من أول أكسيد الكربون إلى أقل من ١٠ أجزاء من المليون . ومن ثانى أكسيد الكربون إلى أقل من ١٥ جزءاً من المليون .

وقد أمكن التوصل إلى سرعات حيزية تبلغ ٢٠٠,٠٠٠ - ٤٠٠,٠٠٠ حجم من الغاز لكل حجم من حيز المفاعل كل ساعة في المصانع الحديثة . ولما كان التفاعل طارداً للحرارة ، كما أن التسخين الزائد قد يتسبب في فقدان العامل المساعد لنشاطه ، لذلك تستخدم تصميمات خاصة للمحول ضماناً للتخلص الجيد من الحرارة . وتكثف الأمونيا الناتجة من المصنع أو تمتص بواسطة الماء . ويستخدم ضغط لا يقل عن ٢,٧ ضغط جوى في حالة تكثيف الأمونيا الناتجة ، حيث تبلغ نقطة غليان الأمونيا - ٣.٥ م بحيث يصبح التبريد ضرورياً . ولهدف الاحتفاظ بتكاليف النقل منخفضة قدر الإمكان تنقل كميات ضخمة من الأمونيا في حالة لا مائية .

ويستغل حوالى ٧٠ ٪ من الأمونيا المصنعة في الولايات المتحدة في الأغراض الزراعية بشكل أو بآخر ، على هيئة كبريتات أو فوسفات أو نترات . كما تستخدم الأمونيا على نطاق واسع في إنتاج حمض النتريك وإنتاج رماد الصودا (الصودا الكاوية) من الأملاح وفي صناعة المفرقات واليوربا . وللأمونيا استخدامات متعددة ولكن على نطاق صغير مثل أغراض التبريد وعمليات التكسير التى تهدف إلى توفير جو خامل وكعامل منظف وفي صناعة بعض العقاقير .

الهيدروجين السائل :

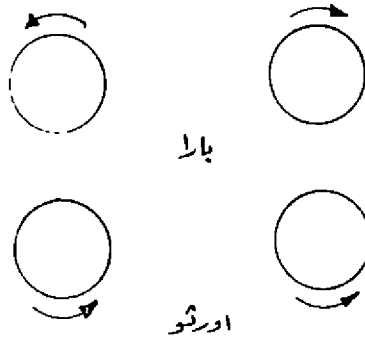
لا يستخدم الهيدروجين السائل على نطاق واسع إلا في ميدان صناعة الصواريخ حيث يفضل سائر أنواع الوقود لانخفاض كثافته مما يحدث سرعة مرتفعة في غازات العادم المندفعة من فوئيات مؤخرة الصاروخ . ويوفر الهيدروجين أقصى دفع نوعى بين جميع أنواع الوقود المعروفة . لذلك يقتصر إنتاج الهيدروجين السائل على نطاق واسع على الولايات المتحدة وربما الاتحاد السوفيتى . ويمكن تحقيق هذا الإنتاج باستخدام نفس الأسس المتبعة عند إسالة الهواء على الرغم

من وجود ثلاث عقبات خاصة ينبغي مراعاتها .

أولى هذه العقبات انخفاض درجة تحول الهيدروجين إلى 69°م ، حيث يتحتم تبريده إلى ما دون هذه الدرجة قبل الاستفادة من قاعدة « جول - طومسون » وهو ما يتم عمله في الواقع باستخدام النتروجين السائل .

ثانياً ، ينبغي ملاحظة أن جميع المواد عدا الهيدروجين والهليوم تتجمد فوق درجة حرارة -253 مئوية وهي درجة غليان الهيدروجين السائل . ونظراً لاحتمال حدوث انسداد في الوحدة نتيجة لذلك ، كان لزماً التخلص من جميع الشوائب تماماً ، وليكن ذلك بالادمصاص على معلق من السليكا أو الفحم . وتحدد الخطورة الرئيسية من وجود الأكسجين بكميات صغيرة مما يؤدي إلى حدوث انفجارات في أجهزة إسالة الهيدروجين نتيجة تراكم الأكسجين الصلب في المواسير التي يمر فيها الهيدروجين المسال .

وتنشأ المشكلة الثالثة من حقيقة تكون الهيدروجين من نوعيتين مختلفتين جزيئياً تتميزان بالميل الاتجاهي النسبي للحركة المغزلية النووية في الجزيء ثنائي الذرية كما يظهر في شكل (٣٩) . وتتوقف النسبة بين النوعيتين في أية عينة من الهيدروجين عند الاتزان على درجة الحرارة . فتبلغ النسبة بين الأورثو والبارا



شكل (٣٩)

يوضح الأورثو والبارا هيدروجين

١/٣ عند درجة الحرارة العادية ، ولكنها تصل إلى ١/٥٠٠ عند نقطة غليان الهيدروجين السائل . وتكون سرعة تحول الصورة «أورثو» للهيدروجين إلى الصورة «بارا» منخفضة ولكنه تحول طارد للحرارة ، ويترتب على ذلك أنه إذا زاد تركيز الصورة «أورثو» عند إسالة الهيدروجين عن قيمة التوازن فإن التفاعل الطارد للحرارة يبدأ في الحدوث . وينتج عن ذلك تبخر بعض الهيدروجين السائل ، لذلك كان من الضروري إتاحة الفرصة لإتمام التحول بين صورتى الهيدروجين - باستخدام عوامل مساعدة مثل أكسيد الحديد - عند درجة حرارة الهيدروجين السائل قبل إرساله للتخزين .

وقد يوجد فيما بعد استخدام آخر للهيدروجين السائل إذا تحولت التفاعلات الحرارية النووية الخاصة باستخدام الديوتيريوم أو التريتيوم كوقود إلى واقع عملي ملموس . ويوجد الديوتيريوم في الهيدروجين الطبيعي حتى نسبة جزء واحد في كل ٦٩٠٠ جزء ، ويمكن فصله بتقطير الهيدروجين السائل . أو بتقطير المياه ، وإجراء تحول بين المياه وبحارها باستخدام عامل مساعد .