هيئة التصنيع العسكري

المنشأة العامة لبحوث الكيمياء الصناعية

مديرية المواد اللاعضوية

التقرير الفني

تحضير حامض السليسيليك

(Salicylic acid)

اشراف - الدكتور حكمت يسم الله

اعداد

علي حميد عبد اللطيف

سعدون كريم خليفة

كريم موهان شغاتي

محمد روضان لايد

جواد رسن حسان

المحتويات

****

الخلاصة

المقدمة

الخواص الفيزيائية والتفاعلات الكيميائية لحامض الساليسيليك

نبذة تاريخية لصناعة حامض الساليسيليك

- طريقة (kolbe)
- طريقة (schmitt)
- طريقة (marasse)
- الطرق المتفننة استخدام مذيب

العوامل المؤثرة على انتاجية حامض الساليسيليك

- تاثير الماء
- تاثير الضغط ودرجة الحرارة
- تاثير الفلز القاعدي

ميكانيكية تفاعل فينولات الصوديوم وثاني أوكسيد الكاربون

- ميكانيكية إضافة فلز على الحلقة الاورماتية
- ميكانيكية تكون المركب الوسطي

طريقة تصنيع حامض الساليسيليك تجاريا"

تنقية حامض الساليسيليك بالتسامي

التجارب المختبرية

وصف المنظومة المختبرية

سياق العمل المختبري

الحسابات والتحاليل

المناقشة والاستنتاجات

الاستنتاجات لتصميم المنظومة (وفق افضل ظروف عملية)

الخلاصه :

اجريت دراسه نظريه وعمليه بتنفيذ العديد من التجارب لتحضير حامض السليسيليك بكميه مختبريه وفق الطريقه التجاريه (KOLBE_SCHITt) باستخدام مفاعل ضغط مختبري .

توصل فريق العمل الى نتائج ممتازه بتحضير الماده مطابقه لمعظم صفات القياسيه (درجة انصهار الماده المحضره مطابقه لدرجة انصهار حامض السليسيليك القياسيه) ،كما استخدم الحامض المحضر مختبريا في تحضير استر الحامض (ساليسلات المثيل (بنفتاون عاليه بلغت (98.9%) وبلغت الحصيله الانتاجيه لحامض السليسيليك المحضر مختبريا اكثر من (79%) واثبتت الطرق والمعلومات والمعطيات التجريبيه لتحضير الحامض باعلى حصيله .

تامل الاستفاده من النتائج الجيده المتحققه في بناء منظومه انتاجيه لتصنيع الحامض من مواد اوليه متوفره محليا (هيدروكسيد الصوديوم ، فينول ، غاز ثاني اوكسيد الكاربون،حامض الكبريتك) لسد حاجة القطر البالغه (80)طن سنويا من هذه الماده في الصناعات الدوائيه .

المقدمة :

حامض السليسيليك هو الاسم التجاري لحامض آرثو هيدروكسي بنزويك .يوجد حامض السليسيليك في الطبيعة بكميات صغيرة في ازهار وسيقان وجذور وثمار العديد من النباتات.وينتج الحامض تجاريا بطريقة (KOLBE_SCHMITT) بتفاعل هيدروكسيد الصوديوم والفينول لانتاج فينولات الصوديوم والتي تسخن مع غاز ثاني اوكسيد الكاربون تحت الضغط لانتاج ساليسلات الصوديوم التي تحمض لانتاج حامض السليسيليك .

يستخدم حامض السليسيليك ومشتقاته في صناعة الادويه حيث يستهلك (60%)من الانتاج العالمي للحامض (والبالغ 2200 طن \ سنه) في تصنيع الاسبرين (Acetylsalicylic acid) والباقي في صناعة الدوية لمعالجة الامراض الجلديه ، ويستخدم الحامض كمطهر ومانع للعفونه والتفسخ والتخمر وانتاج مواد طبيه اخرى مثل ساليلات المثيل ويدخل الحامض في صناعة الاصباغ .

الخواص الفيزيائية لحامض السليسيليك [5،6،9]

ينتج حامض السليسيليك بهيئة مسحوق بلوري ابيض او بهيئة تراكيب ابريه دقيقه . يتغير لون الحامض بالتدريج بتاثير ضوء الشمس و لا يتاثر بتعرضه للهواء وهو ماده عديمة الرائحه .

يعتبر حامض السليسيليك قليل الذوبان في الماء البارد (لاحظ جدول رقم 1) وشديد الذوبان في بعض المذيبات العضويه) لاحظ جدول رقم 2) .

يمتلك حامض السليسيليك المواصفات الفيزيائيه التاليه :

الوزن الجزيئي	138.13	
درجة الانصهار	159	م
درجة الغليان	211 .	م
درجة التسامي	76 .	م
الكثافه	1.4434	غم/ ملتر
درجة الوميض	157	م
معامل الانكسار	1.565	
حراره الاحتراق	22699	جول/غم
حراره الاتزانيه	-26.57	كيلوجول/مول
حراره التسامي	95.14	كيلوجول/مول

جدول (3) يلخص قيم الضغط البخاري لحامض السليسيليك في درجات حراره مختلفه .

جدول (1) ذوبانية حامض السليسيليك في الماء عند درجات حرارة مختلفة [5]

Table 1. Solubility of Salicylic Acid in Water

Temp, °C	Soly, g/l soln	Temp, °C	Soly, g/l soln
6	0.8	40	3.7
10	1.2	50	5.4
20	1.8	60	8.2
25	2.2	70	13.2
30	2.7	80	20.5

جدول (2) ذوبانية حامض السليسيليك في المذيبات العضوية عند درجات حرارة مختلفة [6]

Table 2. Solubilities of the Hydroxybenzoic Acids in Nonaqueous Solvents, Wt %[a]

Solvent	Isomer		
	Ortho	Meta	Para
acetone at 23°C	396	309	283
benzene at 25°C	0.778	0.0176	0.0035
1-butanol	$28.6_{39.5°C}$	$20.7_{40.5°C}$	$19.5_{32.5°C}$
ethanol (99 wt %)	$40.5_{41°C}$	$33.6_{38°C}$	$36.75_{37°C}$
n-heptane	$2.02_{97.5°C}$	$2.0_{197°C}$	$1.5_{197°C}$
methanol at 15°C	39.97	40.38	38.22
carbon tetrachloride at 25°C	0.262		
chloroform (acid in H_2O) at 25°C	1.84		
ethanol (abs) at 21°C	34.87		
1-propanol at 21°C	27.36		

[a] Ref. 3.

جدول (3) الضغط البخاري لحامض السليسيليك في درجات حرارة مختلفة [6]

Table 3. Saturated Vapor Pressure (p) of *o*- and *p*-Hydroxybenzoic Acids[a]

Temperature, °C	*o*-Hydroxybenzoic acid p, Pa[b]	*p*-Hydroxybenzoic acid p, Pa[b]
95	30.9	
100	46.7	
105	70.1	
110	104	
115	153	
120	220	
125	322	3.03
130		4.59
135	648	6.94
140		10.6
145		16.1
150		23.9
155		34.6
159		47.3

[a] Ref. 4.
[b] To convert Pa to mm Hg, divide by 133.3.

يعتبر حامض السليسيليك حامضا وفينولا في آن واحد . ويوجد الهيدروكسيل والكربوكسيل في جزيئه في الوضع اورثو بالنسبه لبعضها ، لذلك فان حامض السليسيليك عباره عن حامض ارثو-هيدروكسي - بنزويك .

أ) تفاعلات مجموعة الكاربوكسيل :

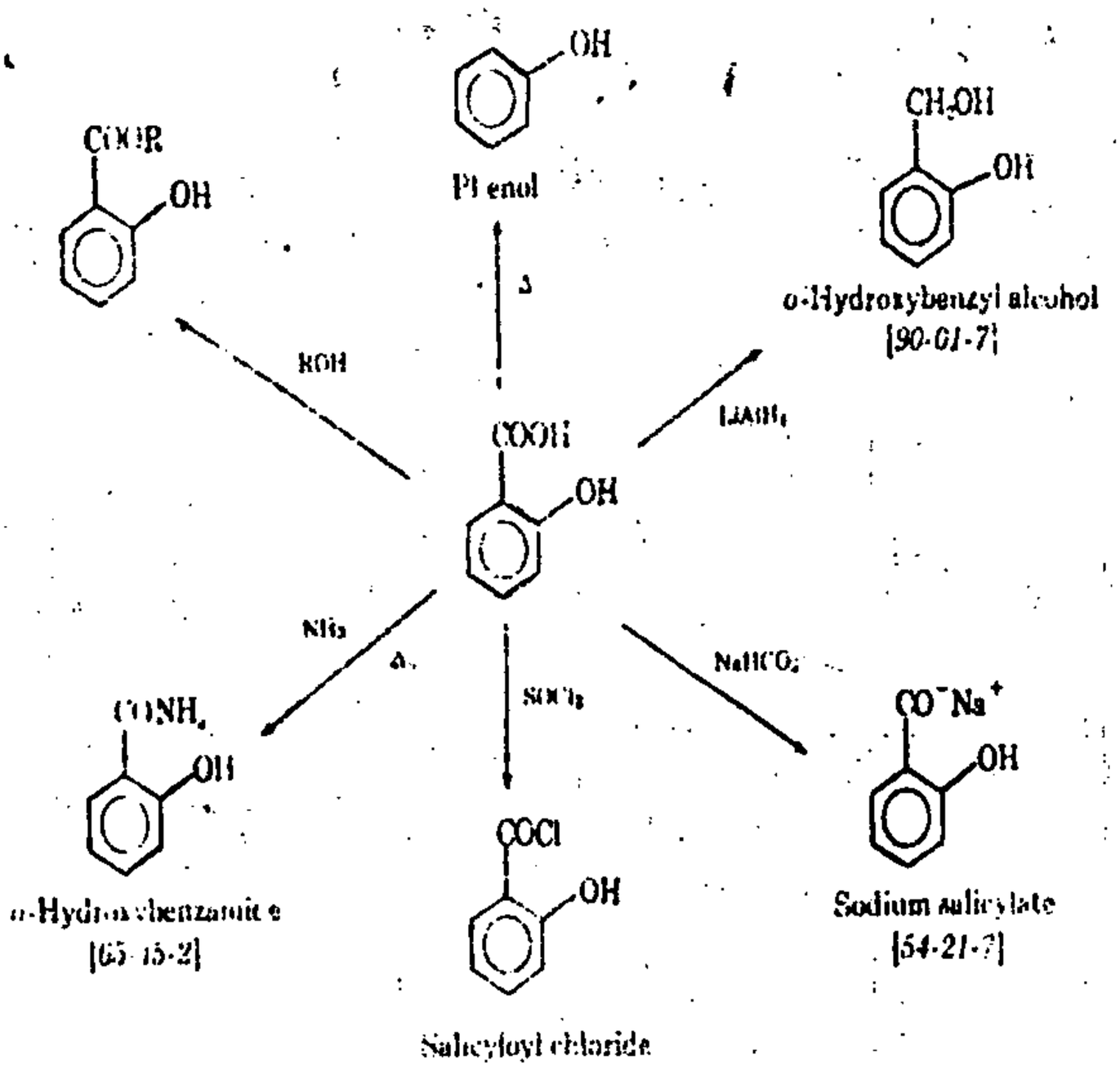


Figure 4 Reactions of the carboxyl group of salicylic acid.

مخطط (١) تفاعلات مجموعة الكاربوكسيل

يتفكك حامض السليسيليك عند تسخينه ببطء الى فينول وغاز ثاني اوكسيد الكاربون وعند تسخينه بسرعه يتسامى.وتفكك الحامض يحدث بسبب وجود مجموعة الهيدروكسيل والتي تعتبر مانح الكترون . من الصعب اختزال مجموعة الكاربوكسيل ويعتبر

(lithium aluminum hydride) من المواد المختزلة التي تستطيع

إختزال حامض السليسيليك إلى كحول .

يختزل حامض السليسيليك في المحلول المائي لكاربونات او بيكاربونات الصوديوم فيتكون ملح ساليسلات الصوديوم .

ودوبان الحامض بوجود قلن قاعدي او القواعد الكاوية مثل زياده من هايدروكسيد الصوديوم يتكون ملح ثنائي الصوديوم .

يتحول حامض السليسيليك الى (Sallicyloyl chloride)بتفاعله مع (Thionyl chloride) في البنزين المغلي .

تتكون الإسترات بالتفاعل المباشر بين حامض الساليسيليك والكحول بوجود كميه قليله من حامض الكبريتيك او الهايدروكلوريك المركز والإستر الأهم تجاريا هو (Methul Salicylate) .

ب) تفاعلات مجموعة الهايدروكسيل :

مخطط(2)يلخص تفاعلات مجموعة الهايدروكسيل لحامض الساليسيليك

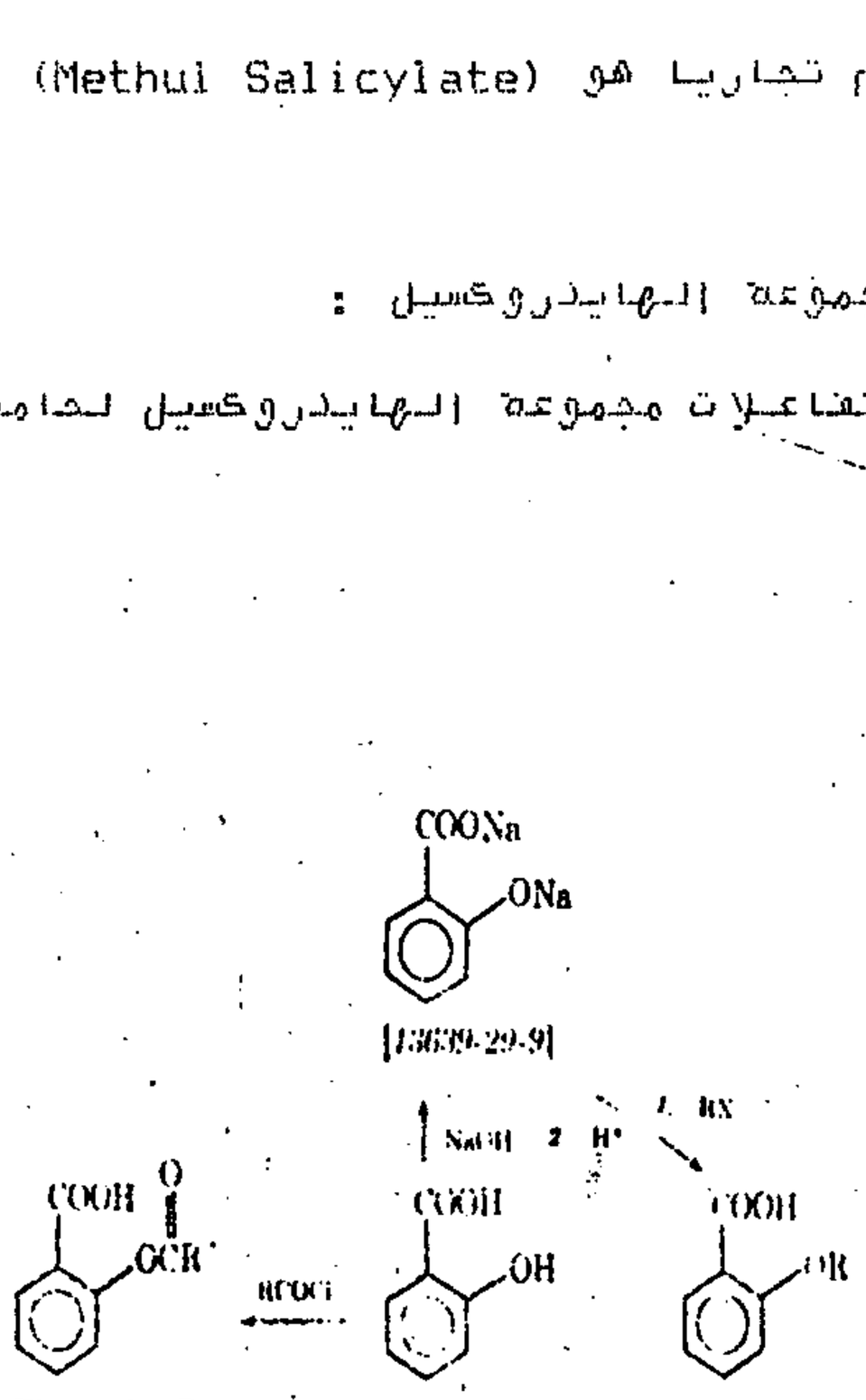


Figure 2. Reactions of the hydroxyl group of salicylic acid.

مخطط (2) تفاعلات مجموعة الهايدروكسيل

ج) تفاعلات الإضافة على الحلقة :

تضاف مجموعة ثالثة على حلقة البانزين في موقع غير مشغول. ويعتمد موقع الإضافة على نوع المجموعة المضافة. مخطط رقم (3) يلخص هذا النوع من التفاعلات.

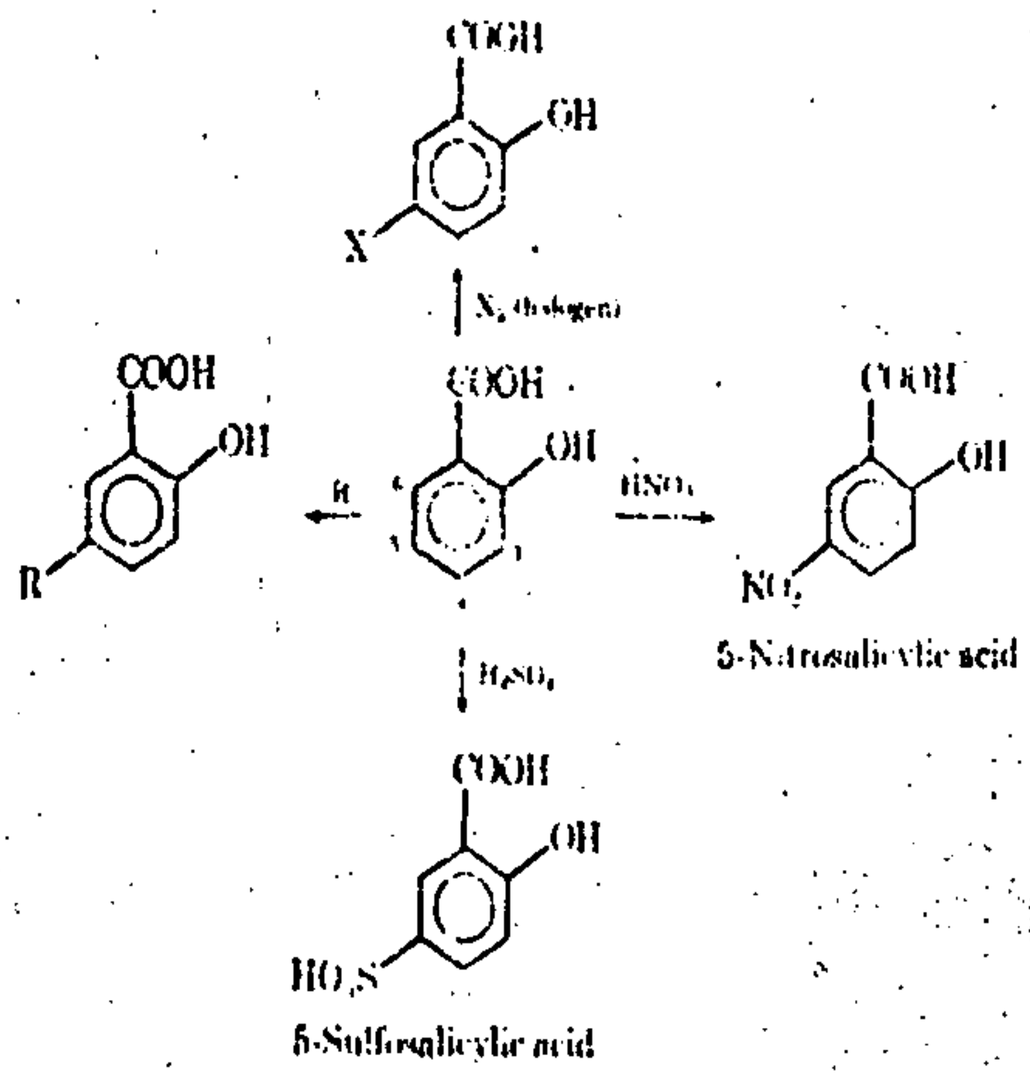
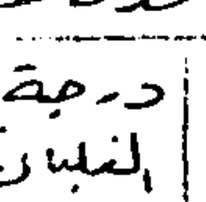


Figure 8. Ring-substitution reactions of salicylic acid. X = halogen.

مخطط (٣) تفاعلات الاضافة على الحلقة

جدول رقم (4) يلخص الخواص الفيزيائيه للمواد الاوليه والنواتج الوسطيه في عمليه تحضير وتصنيع حامض الساليسيليك .[9]

جدول (٦) بعض الفيزيائية للمواد الداخلية والنواتج الوسطية والعوامل المساعدة في تحضير حامض السليسيليك

اسم المادة	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي	درجة الانصهار (°م)	درجة الغليان (°م)	الكثافة	معامل الانكسار	الهيئة الفيزيائية	الذوبانية (غرام/١٠٠ غرام) في الماء	في المذيبات غير المائية
فينول phenol hydroxybenzen or carbolic acid	$C_6H_5(OH)$ or 	94.11	43	181.75	1.0722^{20}_{20}	1.5509^{21}	صلب متميع	يذوب	شديد الذوبان في الايثانول، الايثر، البنزين، ويذوب في الاسيتون
هيدروكسيد الصوديوم Caustic Soda	NaOH	40	318.4	1390	2.130	1.3576	صلب ابيض متميع	42° / 347^{100}	يذوب بسرعة في الماء
فينولات الصوديوم Sodium phenolate OR Sodium phenoloxide	C_6H_6ONa or	116.1	.....	.....	----	----	مسحوق بلوري او ابر متميع	كثير الذوبان في الماء البارد	يذوب في الكحول ويذوب في الاسيتون ويميل في الكلوروفورم
سلسيلات الصوديوم Sodium Salicylate	$NaC_7H_5O_3$ or	160.11					مسحوق بلوري ابيض	11^{15} / 125^{25}	
سلسيلات ثنائي الصوديوم disodium Salicylate	$Na_2C_7H_4O_3$ or								
ثنائي اوكسيد الكاربون Carbon dioxide	CO_2	44.01	-56.6 تسامي	-78.5 تسامي			غاز عديم اللون	$171.3^{\circ}cm^3$ / $0.348^{\circ}g$ / $0.195^{25}g$	
حامض الكبريتيك sulfuric acid	H_2SO_4	98.08	10.36	338 (98%)	1.841		سائل عديم اللون	يذوب في الماء بسرعة	
زنك Zinc	Zn	65.38	419.58	907	7.14			لايذوب	يذوب في الحوامض والقلويات
كبريتات الزنك Zinc sulfate	$ZnSO_4$	161.43	600 يتحلل	.....	3.54^{25}_{4}	1.658		يذوب	يذوب في الميثانول والكلسيرول
كاربون منشط Activated carbon	C	12.01	يتسامى في 3632-3697	4827	2.25^{20}	.....	صلب اسود	لايذوب	

طرق تاريخيه لصناعة حامض السليسيليك [1،2،5]

ا) اول من حضر حامض السليسيليك مختبريا هو العالم (R.Piria)
في عام (1838) من تفاعل هيدروكسيد الصوتاسيوم مع
(Salicylaldehyd) .

ب) طريقة (koble)

نجح العالم (kolbe) في عام (1860) في تحضير حامض السليسيلك بتسخين مزيج من الفينول والصوديوم بوجود غاز ثاني اوكسيد الكاربون تحت الضغط الجوي ثم اذابة ساليسلات الصوديوم الناتجه وبحمض المحلول فيترسب حامض السليسيليك لاحظ (Kolbe)،ان هذا التفاعل ينتج بالاضافه الى ساليسلات الصوديوم والفينول فينولات الصوديوم وكاربونات الصوديوم مما يقلل الحصيله الانتاجيه لحامض السليسيليك . بعدها اكتشف (Kolbe) امكانيه الحصول على حامض السليسيليك بحصيله اعلى عند تفاعل غاز ثاني اوكسيد الكاربون مع فينولات الصوديوم بالتبخير حتى الجفاف لمحلول مائي يحتوي على كميات متساويه من الفينول وهيدروكسيد الصوديوم ، ثم تطحن فينولات الصوديوم (وهي ماده لها قابليه على امتصاص الرطوبه من الهواء) الى مسحوق ناعم ويحافظ عليها من الهواء الى حين استعمالها .

تسخن فينولات الصوديوم الجافه في حاويه حديديه بدرجة حراره (180 م) ثم يمرر غاز ثاني اوكسيد الكاربون ببطء فوق الملح الساخن. مرور غاز ثاني اوكسيد الكاربون يسبب تقطير كميه كبيره من الفينول .ثم ترفع درجة الحراره الى (220-250م) ويعتبر التفاعل منتهي عندما يتوقف تقطير الفينول وبهذه الطريقه تكون اعلى حصيله لحامض السليسيليك 50% بسبب استرجاع نصف كميه الفينول المستخدم حيث يتكون نصف مول فينول لكل مول متفاعل من فينولات الصوديوم .

ج) طريقة (Schmitt) -[1]

في عام (1884) ادخل العالم (Schmitt) تعديلا على تفاعل (Kolbe) بانجراء التفاعل تحت الضغط مما ادى الى رفع حصيلة حامض السالسيليك بشكل كبير . تتلخص هذه الطريقة باجراء تفاعل مسحوق فينولات الصوديوم الجافه مع ثاني اوكسيد الكاربون في وعاء مغلق وبدرجة حراره (120-130 م) لعدة ساعات تحت ضغط (80-94 جو) . في هذه الطروف لا يتصعد اي فينول . هذا التعديل يعرف بتفاعل Kolbe Schmith وتعتبر الطريقه المثاليه لانتاج الكثير من الاحماض الهايدروكسيليه الاروماتيه (aromatic hydroxy acids) .

د) طريقة (Marasse) -[1]

في عام 1893 ادخل العالم (Marasse) تعديل بسيط على تفاعل (Kolbe- Schmith) وذلك بتفاعل مزيج من الفينول وزياده من كاربونات البوتاسيوم اللامائيه مع ثاني اوكسيد الكاربون تحت الضغط وبدرجة حراره عاليه لانتاج املاح البوتاسيوم للحامض الهيدروكسي الاوروماتي والتي تحمض لاعطاء الحامض بحصيله جيده بالاضافه الى اختصار الوقت اللازم لتحضير الفينات (phenozide) هذه الطريقه مكلفه جدا على نطاق واسع بسبب ان كاربونات البوتاسيوم والسادیوم والزيزيوم فقط مناسبه لهذه الطريقه بينما الكاربونات الارخص للصوديوم والمغنسيوم والكالسيوم تكون خامله في هذا التفاعل .

ج) الطرق المتضمنه استعمال مذيب [1]

1/ استخدام المذيبات العضويه

بعدعام 1901 استخدم (Brunner) الكريسرول (glycerol) كمذيب في تفاعل الكربنه تحت الضغط الجوي حيث يسخن الفينول في الكريسرول مع الكاربونات القاعديه وامرار تيار من غاز ثاني اوكسيد الكاربون بدرجة حراره (130 - 210 م) .هذه الطريقه لا تعطي حصيله

جيده مقارنة بطريقة (Kolbe – Schmitt) او (Marasse)ولكن يمكن ان تستخدم في حالة عدم وجود مفاعل ضغط عالي و لا تستخدم هذه الطريقة على نطاق تجاري بسبب الكلفه العاليه للمذيبات العضويه حيث يمكن بالاضافه الى الكرسيرول استخدام البردين (pyridine) او ثنائي الكيل الكيتون (di alky ketones) .

2 / الكربنه باستخدام الفينولات كمذيب (طريقة Nacker)

بعد عام 1923 طهرت طريقة (Nacker)وهي عباره عن اذابه فينول من هيدروكسيد الصوديوم الصلب في ستة مولات من الفينول ثم يمتطر الماء بدرجة حراره 140 م ويمرر غاز ثاني اوكسيد الكاربون لعده ساعات في المزيج تحت ضغط (1 جو) ثم يفصل الناتج للحصول على ساليسلات صوديوم نقيه جدا وهذه الطريقة مستخدمه في فرنسا لتحضير حامض الساسيليك على مستوى تجاري .

العوامل المؤثره على انتاجيه حامض السليسيليك [1]

1) تاثير الماء

استخدام فينولات الصوديوم الرطبه او غاز ثاني اوكسيد الكاربون غير الجاف لتحضير ساليسلات الصوديوم يؤدي الى انخفاض انتاجية حامض الساليسيليك .

تتميز فينولات الصوديوم بقابليتها العاليه على امتصاص الرطوبه من الهواء (hygroscopic) مثل كل املاح الفلز القاعديه للفينولات الاحاديه ولذلك تجفف بالتسخين تحت ضغط فراغ قبل اضافة غاز ثاني اوكسيد الكاربون .

تمنع قوة التجاذب الكبيره (Stronger chelating power)بين الماء وصوديوم فينولات الصوديوم تفاعل ثاني اوكسيد الكاربون مع الصوديوم . بالاضافه الى ان وجود الماء يؤدي الى تحلل فينولات الصوديوم الى فينول وهيدروكسيد الصوديوم فتتفاعل مع غاز

ثاني اوكسيد الكاربون وتتكون بيكاربونات الصوديوم بينما لا يتاثر الفينول بثاني اوكسيد الكاربون .

ب) تاثير الضغط ودرجة الحراره :

عند درجة حراره معينه ، فان زيادة ضغط غاز ثاني اوكسيد الكاربون فوق حد معين في تفاعلة مع فينولات الصوديوم لا يؤثر كثيرا في سير التفاعل ولا يؤثر على الحصيله الانتاجيه الكليه ولا على موقع الاضافه .ان اقل ضغط لازم لاعادة ترتيب المركب الوسطي (كاربونات فنيل الصوديوم) عند درجة حراره اعلى من (140م) لتكوين ساليسلات الصوديوم يكون بحدود (3 – 4)جو .

تتحلل ساليسلات الصوديوم بتاثير الحراره تحت الضغط المتحلل ففي درجة حراره بحدود (150م) وضغط قراغ (74 mmhg)يحدث التفاعل التالي :

HO C6 H4 COONa ---------- C6 H5 ONa + CO2

وفي درجة حراره اعلى من (150 م) يحدث التفاعل التالي :

HOC6 H4 COONa + C6 H5 ONa ---- NaOC6 H4 COONa +C6 H5 OH

وفي درجة حراره اعلى من (200 م) يحدث تحلل ساليسلات الصوديوم وفقا للمعادله التاليه :

2HOC6 H4 COONa ____ NaOC6 H4 COONa + C6 H5 OH + CO2

لدرجة حراره تفاعل كربنة اوكسيد اريل الفلز (metal aryl oxide) عند ضغط معين تاثير كبير على الحصيله الانتاجيه الكليه وعلى موقع الاضافه حيث يكون الناتج مزيج من حامضي ارثو وبارا هايدروكسي بنزويك بنسبه تعتمد على درجة حراره التفاعل (140–250) مْ وخصوصا عند استخدام فينولات البوتاسيوم او فينولات السيزيوم وتاثير درجة الحراره يكون قليل في حالة استخدام فينولات الصوديوم .

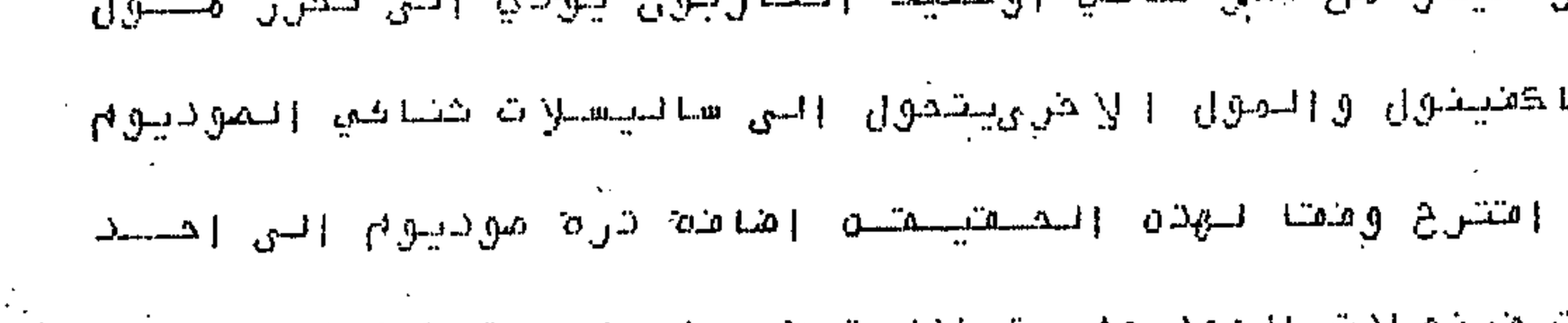
ج) تاثير الفنل القاعدي

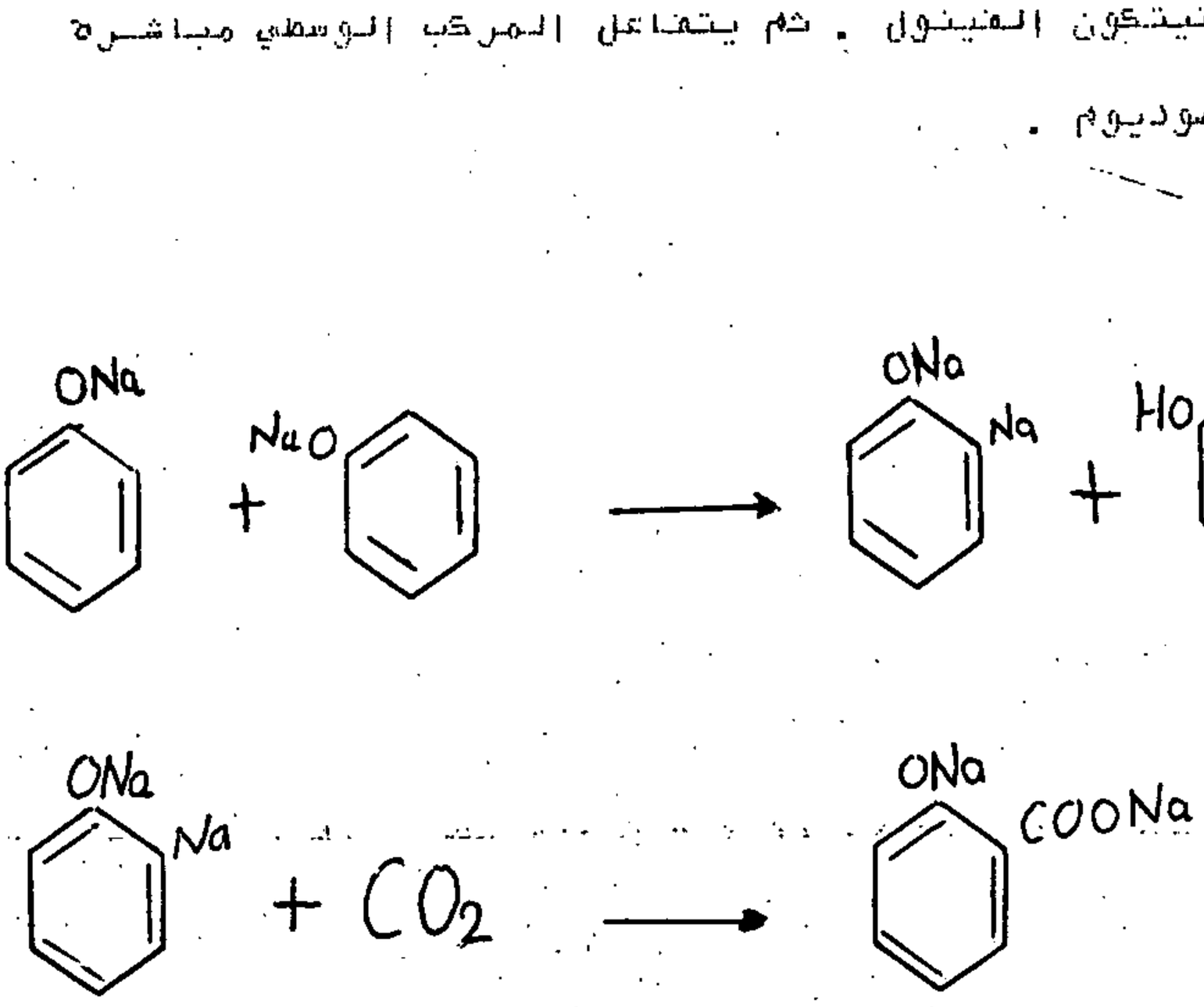
تتعين نوعية ناتج تفاعل (KOLBE - Schmitt) اعتمادا على الفنل القاعدي المستخدم .فمثلا تحت نفس الظروف كربنة فينولات الصوديوم تعطي حامض السليسيليك وكربنة فينولات البوتاسيوم تعطي مزيج من حامض السليسيليك وحامض بارا هيدروكسي بنزويك .

ميكانيكية تفاعل فينولات الصوديوم وثاني اوكسيد الكاربون [1]

ا)ميكانيكية إضافة فلز على الحلقة الاروماتية
(Metalation of aromatic nucleus)

وجد العالم (KOLBE) ان تفاعل مولين من فينولات الصوديوم مسخنة بامرار تيار من غاز ثاني اوكسيد الكاربون يؤدي الى تحرر مول تقريبا كفينول والمول الاخر يتحول الى ساليسلات ثنائي الصوديوم ولذلك اقترح وفقا لهذه الحقيقة اضافة ذرة صوديوم الى احد جزيئات فينولات الصوديوم بتبادل ذرة صوديوم - ذرة هيدروجين مع جزيئة اخرى فيتكون الفينول . ثم يتفاعل المركب الوسطي مباشرة مع ثنائي الصوديوم .





ب) ميكانيكية تكون المركب الوسطي
(Sodium phenyl carbonate)

لاحظ العالم (Schmitt) تكون ماده صلبه بيضاء عند تفاعل فينولات الصوديوم الجافه مع غاز ثاني اوكسيد الكاربون الجاف حيث يزداد وزن الماده الصلبه (مقارنة بوزن فينولات الصوديوم الداخله للتفاعل) مع استمرار التفاعل وتحرر حراره .

الماده الصلبه الناتجه (Sodium phenel carbonate) تمتاز بانها اقل تميع من فينولات الصوديوم بتركيز جدا وعند اذابتها في الماء تحرر غاز ثاني اوكسيد الكاربون وفينول وفينولات الصوديوم وبيكاربونات الصوديوم .

$$2C_6H_5OCOONa + H_2O \text{ ----- } CO_2 + C_6H_5OH + NaOC_6H_5 + NaHCO_3$$

بالرغم من امتصاص فينولات الصوديوم لغاز ثاني اوكسيد الكاربون بدرجة حراره اقل من (100 م°) فان الفينول لايتحرر مالم ترفع درجة الحراره الى اكثر من (140 م°) وعلى هذا الاساس اقترح (Schmitt)ميكانيكيه تكون المركب الوسطي كاربونات فنيل الصوديوم الذي يعاد ترتيبه ليعطي املاح حامض السليسيليك كما في خطوات التفاعل التاليه :

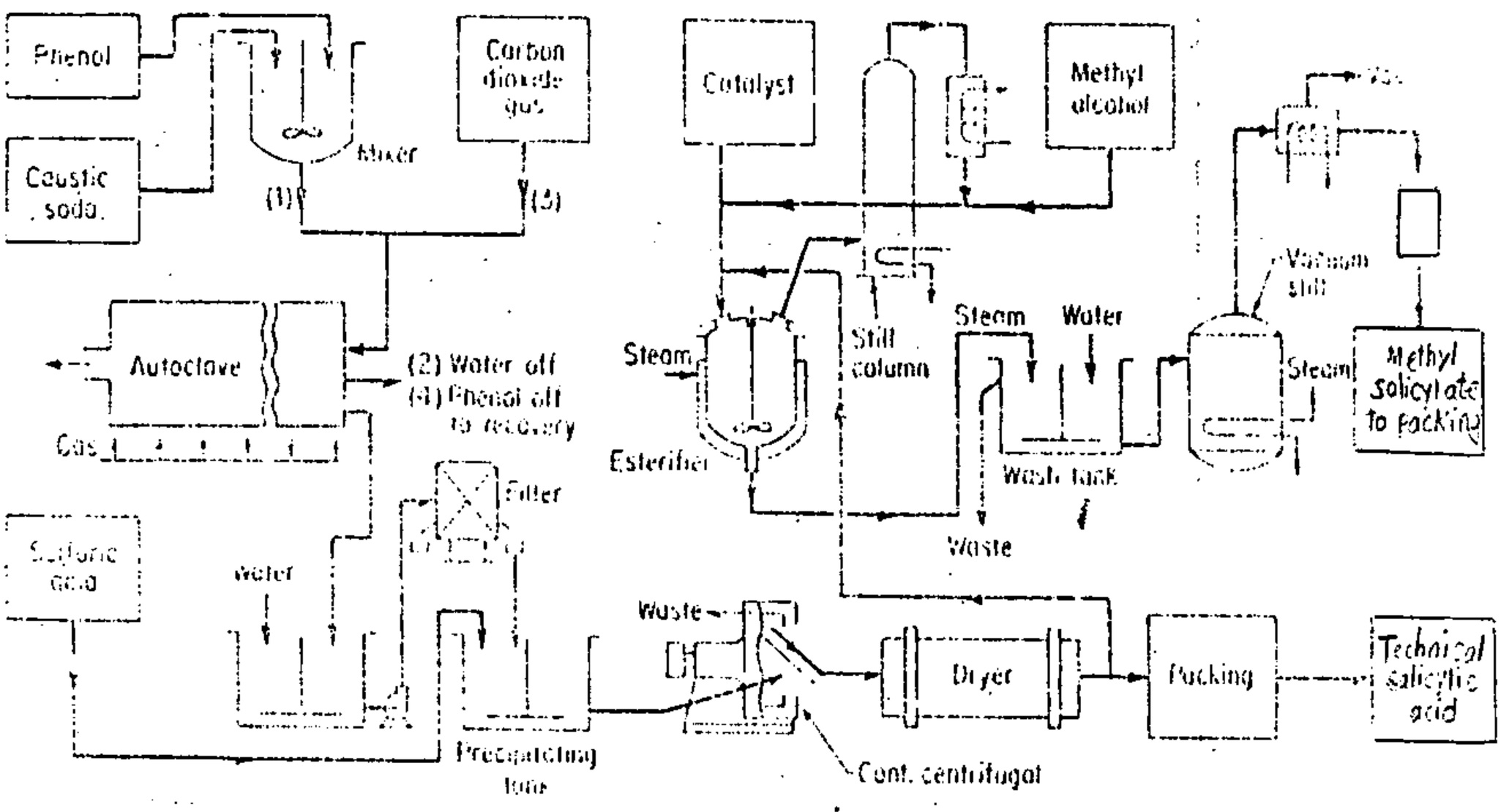
1) $C_6H_5ONa + CO_2 \text{ ----- } C_6H_5OCOONa$

2) $C_6H_5OCOONa \text{ ------- } HOC_6H_4COONa$

3) $HOC_6H_4COONa + C_6H_5ONa \text{ ------ } C_6H_5OH + NaOC_6H_4COONa$

اثبت (Schmitt) ان تسخين كاربونات فنيل الصوديوم لمده ساعه بدرجة حراره (120 – 130 م°) في انبوبه مغلقه يؤدي الى تكون ساليسلات احادي الصوديوم بكميه جيده وعند تسخينه مع مول اضافي من فينولات الصوديوم يتحرر الفينول وساليسلات ثنائي الصوديوم .

طريقة تصنيع حامض السلسيليك تجاريا :



مخطط (4) طريقة تصنيع حامض السلسيليك التجاريا

1) تحضير فينيلات الصوديوم :

يمزج الفينول مع زيادة قليلة عن كمية مولين مساويه من محلول هيدروكسيد الصوديوم الساخن بتركيز (50%) في خزان المزج المصنوع من معدن (st,st)- [6،5،4،1].

تنقل هذه الوجبه (محلول) الى مفاعل ضغط عالي مجهز بجيب تبادل حراري (jaket) والذي يمكن ان يكون مفاعل عمودي ثابت مجهز بخلاط قوي وحواجز [2،1] ،او بهيئة مطحنه كرويه دواره [3،2،1] .

يسخن المفاعل بدفع بخار الماء (steam) الى جيب التبادل الحراري للمفاعل ويقلل الضغط داخل المفاعل (تفريغ) بالتدريج باستخدام مضخات تفريغ .

يسخن المحلول الى حوالي (130 م°) . يستمر تقطير الماء مع قليل جدا من الفينول لفتره اكثر من (10) ساعات الى ان تصبح محتويات المفاعل جافه تماما وبهيئة مسحوق ناعم من فينولات الصوديوم

ويتحدد الوصول الى هذه المرحله باختنموذج من البخارمن خط السحب لتحديد خلوه من الرطوبه . في هذه المرحله تكون درجة الحراره داخل المفاعل (150 – 160) مْ والضغط (20 – 30)ملم.[2]

$$C_6H_5OH + NaOH \text{ --------- } C_6H_5ONa + H_2O$$

2)كربنة فينولات الصوديوم

يقطع ضخ البخار الى جيب التبادل الحراري للمفاعل ويخفض ضغط البخار في الجيب ويبدل بالتدريج بماء حار ثم بارد الى ان تصل درجة الحراره داخل المفاعل اقل من (120)مْ .يغلق خط التفريغ ويضخ غاز ثاني اوكسيد الكاربون الجاف بالتدريج الى المفاعل لمدة عدة ساعات .

درجة الحراره سوف تنخفض ببطء الى ان تصل الى حوالي(100مْ)والتي يجب ان تبقى عند هذا الحد الى ان يستهلك حوالي مول واحدمن ثاني اوكسيد الكاربون لكل مول فينول في الوجبه يصل الضغط الى حوالي (5 – 7)جو [2] . في هذه المرحله يتكون المركب الوسطي (Sodium phenyl carbonate).كما في المعادله التاليه :[6،2،1]

$$C_6H_5.ONa + CO_2 \text{ --------- } C_6H_5O.CO_2Na$$

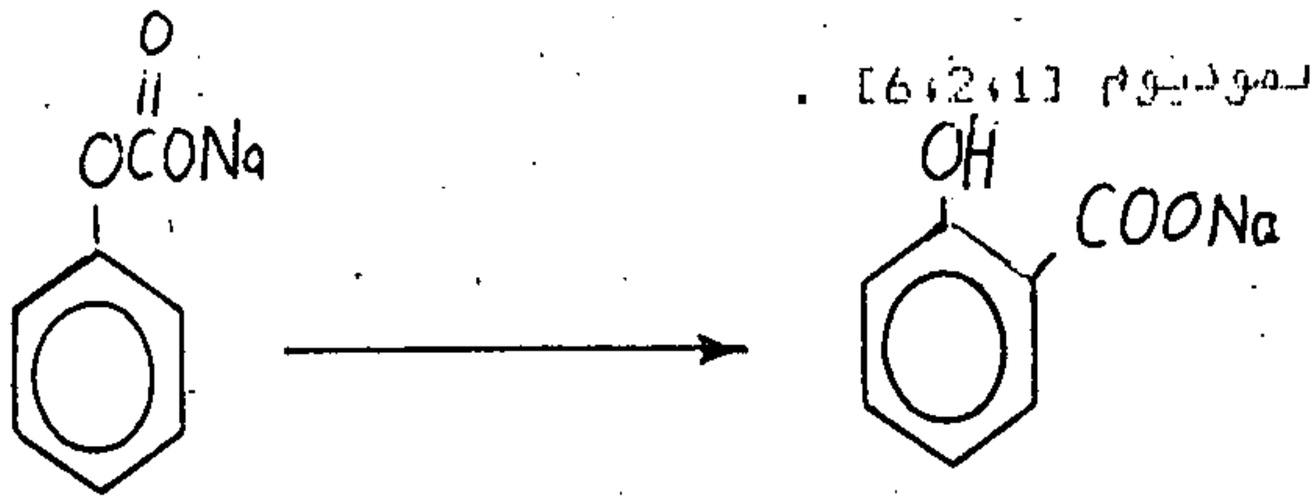
يعاد امرار البخار بعد ذلك الى جيب التبادل الحراري للمفاعل لرفع درجة الحراره .

3) تكوين ساليسلات الصوديوم

ترفع درجة الحراره الى (150 مْ)،فتتكون ساليسلات الصوديوم بتاثير الحراره وضغط غاز ثاني اوكسيد الكاربون (7) جو، لمدة (5 – 6) ساعات [2] .

في هذه المرحلة لا يستهلك غاز ثاني اوكسيد الكاربون بالتفاعل وتكون الفائده منه فقط لتوفير الضغط الضروري لاتمام التفاعل ، حيث يعاد ترتيب المركب الوسطي (Sodium phenyl carbonate) فتنتج

سالسيلات الصوديوم [6،2،1] .



بعد انتهاء زمن التفاعل، يقطع ضخ البخار الى جيب التبادل الحراري للمفاعل ويزال الضغط من داخل المفاعل بطرح غاز ثاني اوكسيد الكاربون عبر منظومة تكثيف وتقطير لجمع الفينول غير المتفاعل (كمية قليلة جدا) يمكن جمع غاز ثاني اوكسيد الكاربون المطروح (نقاوة 80%) واعادة استخدامه .

يفتح في المفاعل بخار ماء بضغط واطيء لغرض استعادة الفينول غير المتفاعل المتبقي بعد طرح غاز ثاني اوكسيد الكاربون ثم يفرغ المفاعل (بواسطة مضخة تفريغ) عبر منظومة تقطير لإستعادة بحدود (5 – 10%) من كمية الفينول المستخدمه اساسا .[2] .

4) إذابة المادة الناتجة في المفاعل

يبرد المفاعل وتذاب ساليسلات الصوديوم الخام الناتجة باضافة كمية من الماء في المفاعل لتحضير محلول بتركيز حوالي 30 % .

تذاب محتويات المفاعل بدرجة حراره (90)م ولمدة ساعه ،بعد ذلك تفرغ هذه الوجبه من المفاعل الى خزان تجميع محلول ساليسلات الصوديوم [2] .

5) تنقية محلول ساليسلات الصوديوم

ينقل محلول ساليسلات الصوديوم الخام الى حوض خشبي مفتوح وينقى بتسخين المحلول الى الغليان واضافة (20 كغم) من الكاربون

المنشط لكل طن حامض ساليسيليك (اي 2 %) مع استمرار التقليب لمدة نصف ساعة ،ثم يضاف (20 كغم) لكل طن حامض ساليسيليك من بلورات كبريتات الزنك المذابة في متليل من الماء مع استمرار تقليب المحلول لمدة عدة دقائق ثم يضاف مسحوق الزنك (10 كغم) لكل طن حامض الساليسيليك (اي 1 %)لعدة دقائق ثم تضاف كاربونات الصوديوم لجعل المحلول قاعدي (تستخدم ورقة عباد الشمس) ثم يضاف(1 %) من بلورات كبريتيت الصوديوم ، بعدها يضخ المحلول ساخنا الى مرشح نوع(plate and frame) ويجمع الراشح في مرسب خشبي(حوض خشبي)[2]

6) ترسيب حامض الساليسيليك وترشيحه

يستخدم عادة حوض ترسيب خشبي يحتوي ملفات تبريد مصنوعه من الرصاص اوسبيكه مقاومه للتاكل .او يستخدم خزان مغلق مجهز بخلاط ومبطن بالمطاط ومزود بملفات تبريد من الرصاص . يضاف حامض الكبريتيك بتركيز (35 %) الى محلول ساليسلات الصوديوم الساخن (60 - 75)م مع المزج فيترسب حامض الساليسيليك ثم يبرد المزيج (slurry) الى درجة (40 م) ويمكن استخدام حامض الهيدروكلوريك لترسيب حامض الساليسيليك .

$$2C_6H_4(OH).CO_2Na + H_2SO_4 \text{ ------ } 2OHC_6H_4COOH + Na_2SO_4$$

ينقل المزيج الى مرحلة الترشيح بالطرد المركزي ويغسل الراسب بالماء .يجفف الراشح الناتج بعملية الطرد المركزي مره اخرى بدرجة حراره اقل .

بعد الترشيح تكون نسبة الرطوبه في الراسب (حامض الساليسيليك) ، (10 - 12)% . يتم بعد ذلك نقل الماده الى مرحله التجفيف بدويا او باستخدام نواقل .[2]

7) التجفيف والتعبئة والمناولة

تستخدم انواع مختلفه من المجففات لتجفيف حامض السليسيليك وربما النوع الاكثر شيوعا هو (pan dryer)وهو عباره عن دوق مسطح مجهز بخلاط وقاعده تسخن بالبخار ويكون مفتوح من الاعلى الى الجو او مربوط الى مروحه . زمن التجفيف لتقليل نسبة رطوبة حامض السليسيليك من (10 – 12)% الى اقل من(0.1 %) بحدود (2 – 2.5) ساعه .[2]

كما يمكن استخدام المجففات الدواره لتجفيف حامض السليسيليك[3] يفرغ حامض السليسيليك بعد التجفيف الى عربات او ينقل بالهواء المضغوط (pneumatically) او بواسطة دوافل الى صندوق خزن فمعي (hopper)ويمرعبر مغربل الى عبوات ورقيه (multi-ply paper bags) او براميل خشبيه .

حامض السليسيليك بدرجة النقاوه التجاريه (technical-grade) المنتج وفق هذه الطريقه يكون مسحوق ذو لون كريمي ،ودرجة انصهاره بحدود (158 م°) ، نسبة الحامض(98.5 %) ورطوبه (0.4 %) وشوائب لاعضويه (1 %) [6] . يستخدم الحامض بهذه الدرجه من النقاوه في صناعة الاصباغ ومشتقات حامض السليسيليك مثل مثيل استر[2] .

معلومات عامه عن طريقة تصنيع حامض السليسيليك

1) الشوائب العضويه الاساسيه الموجوده في حامض السليسيليك المصنع بهذه الطريقه هي (p_hydroxy benzoic acid) و (hydroxy isophthalic acid).واثرمن (cresotinic acids) ومعقدات ملونه والتار(tars) .

المطلوب التي تقلل تكون(p_hydroxy benzoic acid)الى اقل حدهي :

ا/ تشبع فينولات الصوديوم بغاز ثاني اوكسيد الكاربون بزيادة الضغط الى (6)جو ودرجة الحراره الى (140 م°) بالتدريج .

ب/ لا ترفع درجة الحراره الى (140 مْ (قبل الوصول الى الضغط الاقصى

ج/ استخدام مفاعل ضغط محكم لمنع اي انخفاض بالضغط .

يزال بشكل كبير (p_hydroxy benzoic acid) و(crestinic acid)في مرحلة الترشيح وغسل الراسب (حامض السليسيليك) .

وتزال بشكل جزئي المواد الملونه والمعقدات الملونه في مرحلة تنقيه محلول ساليسلات الصوديوم[2] .وتتخلف(hydroxyisophthalic acids)بهيئة مسحوق بني اللون (brown_dust)في قمرحاويات منظومه تنقيه حامض السليسيليك بالتسامي [1] .

الشوائب غير العضويه هي كبريتات او كلوريدات الصوديوم (حسب الحامض المستخدم في الترسيب) واوكسيد الحديد [2] .

2) يفحص غاز ثاني اوكسيد الكاربون للتاكد من جفافه وخلوه من الهواء (القيمه المثلى 0.3 % هواء)[2] . وجود الهواء يؤدي الى تكوين مركبات ملونه [6] .

3) انتاجية حامض السليسيليك بهذه الطريقه بحدود (85 - 90)%يفقد منها (5 %)في مرحلة التنقيه بالتسامي فتكون الانتاجيه النهائيه اكثر من (80 %) [6] .

4) لانتاج طن واحد من حامض السليسيليك نحتاج الى الكميات التاليه من المواد الاوليه [3]

المادة	الكميه (كغم)	المادة	الكميه كغم
1- فينول	800	4- زنك	10
2- هيدروكسيد الصوديوم (صلب)	350	5- كبريتات الزنك	20
3- ثاني اوكسيد الكاربون	500	6- كاربون منشط	20

بالاضافه الى حامض كبريتيك (بتركيز 30 عياري (بحدود 250 لتر / طن

حامض السليسيليك .

5) لانتاج (1800)كغم / يوم من حامض السليسيليك نحتاج (5000)كغم بخار ، وطاقته بمقدار (3600) ميكا جول [3] .

6) تستخدم في صناعة حامض السليسيليك مفاعلات ضغط ذات سعه (3-5) طن مصنوعه من (nickel _ steel) ومجهزه بخلاط قوي ذو ريش قابله للتبديل مصنوعه من(wrought _ iron)بالاضافه الىاستخدام حواجز (baffles) . يربط بالمفاعل ملفات (st.st) بقطر (1) انج ويستخدم ماء حار بضغط عالي (لغاية 30 جو) للتسخين .

تنقية حامض السليسيليك بالتسامي [1،11]

حامض السليسيليك بدرجة النقاوه التجاريه غيرملائم للاستخدامات الطبيه والغذائيه ولذلك تم تنقيته بالتسامي [1،2،3،4،6،11] للحصول على حامض السليسيليك النقي بالمواصفات التاليه حسب المواصفه القياسيه البريطانيه :

نسبة حامض السليسيليك (99.5 %) ، ودرجة الانصهار (158 – 159م) الشوائب غير العضويه (0.05 %) ، نسبة الرصاص (5 ppm) ، نسبة الزرنيخ (2 ppm) – [2] .

يمكن تنقيه حامض السليسيليك بالتسامي البسيط باستخدام اوبدون استخدام التفريغ (Vacuum) او يتسامى بالحمل .

1) تنقيه حامض السليسيليك بتسامي الحمل [11]

ينقى حامض السليسيليك صناعيا بكفاءه عاليه بواسطة تسامي الحمل (Entrainer Sublination) .

هي عمليه التسامي بالحمل يدفع غاز حامل الى غرفة تبخير المادة المتسامية لزيادة معدل جريان البخار الى معدات مرحلة التكثيف

منظومة التسامي كما يعمل الغاز الحامل على تجهيز الحراره اللازمه لاتمام عمليه التسامي ، ويعتبر وسيله جيده للسيطره على درجة الحراره . يستخدم الهواء كغاز حامل في عمليه تنقيه حامض السليسيليك بتسامي الحمل ويفضل استخدام مزيج من الهواء وغاز ثاني اوكسيد الكاربون بسب ان الهواء الساخن يمكن ان يحلل حامض السليسيك (decarboxylation) .

مخطط (5) يمثل عمليه تنقيه حامض السليسيليك بالتسامي على وجبات حيث يدور مزيج (5 – 10 %) نسبه حجميه من غاز ثاني اوكسيد الكاربون مع الهواء عبر منظومة التسامي .يمر المزيج الغازي خلال ملفات تسخين (b) ثم الى الاوعيه (c) الحاويه على حامض السليسيليك الخام (وهي عباره عن علب او صواني) داخل المبخر (d) .

يحمل غاز الحامض عبر سلسله من المكثفات المبرده بالهواء (e) (عادة تكون عباره عن غرف كبيره مبرده بالهواء) وتكون سرعة الغاز الحامل فيها بطيئه جدا ويجب ازالة الماده المتساميه المترسبه على جدران المكثفات لكي لاتعمل كعازل لانتقال الحراره باستخدام قاشطات داخليه .يترسب حامض السليسيليك النقي في المكثفات وتعمل المصيده (f) على ازالة اي اثر من حامض السليسيليك محمول في التيار الغازي قبل اعادته الى المسخنات . تستمر العمليه الى ان تفرغ الاوعيه الحاويه على حامض السليسيليك الخام .

كل خطوط مرور البخار في منظومة التسامي يجب ان تكون بقطر كبير ومعزوله حراريا لتقليل احتمال انسدادها نتيجة لتراكم الماده المتساميه فيها .

واحد من اهم الاخطار في عملية تسامي الحمل هو اشتعال الماده المتساميه حيث ان الكثير من المواد التي تعتبر امينه جدا في حالتها الاعتياديه يمكن ان تكون مزيج مشتعل مع الهواء الساخن ولذلك يجب ان تكون جميع المعدات الكهربائيه (flame proof) وكل اجزاء منظومة التسامي موصله بالارث (grounded) لتجنب تراكم

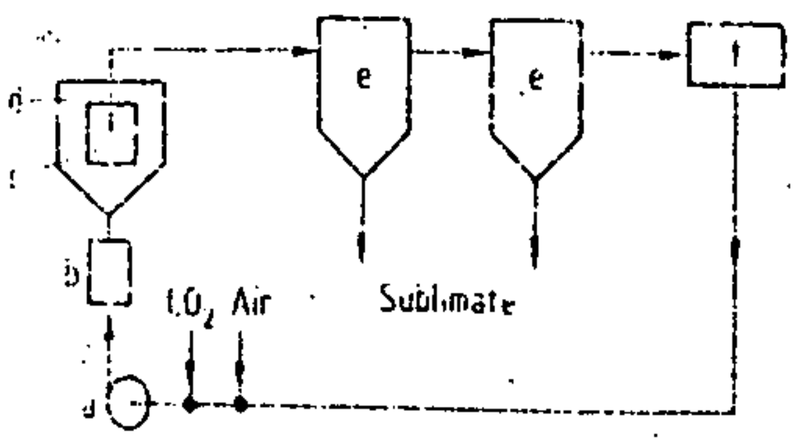


Figure 5. Entrainer batch sublimation process for the purification of salicylic acid [3]
a) Pump; b) Heater; c) Salicylic acid container; d) Vaporizer; e) Condenser; f) Trap

مخطط (5) تنقية حامض السليسيليك بتسامي الحمل .

يمكن حساب إنتاجية عملية تسامي الحمل لحامض السليسيليك كمايلي يرتبط معدل الجريان الكتلي (G)للغاز الحامل مع معدل الجريان الكتلي لحامض السليسيليك المتسامي(S) بالعلاقة التاليه :

$$G / S = \rho_g P_g / \rho_s P_s \quad \text{-----(1}$$

حيث : P_s , P_g هما الضغوط الجزيئيه لبخار حامض السليسيليك والغاز الحامل على التوالي

ρ_g ، ρ_s هما كثافة الهواء وبخار حامض السليسيليك على التوالي

الضغط الكلي للمنظومه هو مجموع الضغوط الجزيئيه للمكونات (حسب قانون Dalton) :

$$P = P_s + P_g \quad \text{-----(2}$$

وعليه يمكن كتابة معادلة (1) كما يلي :

$$S = G \left(\frac{\rho_s}{\rho_g}\right)\left(\frac{P_s}{P - P_s}\right) \quad \text{---------(3}$$

او بصيغة الاوزان الجزيئيه للغاز (Mg) وحامض السليسيليك (Ms)

$$S = G \left(\frac{M_s}{M_g}\right)\left(\frac{P_s}{P - P_s}\right) \quad \text{------(4}$$

العلى انتاجيه نظريه في عملية تسامي الحمل هي الفرق بين معدلي التسامي لمرحلة التبخير والتكثيف حسب ظروف كل مرحله .

فمثلا عند تنقية حامض السليسيليك بتسامي الحمل ،وزنه الجزيئي (Ms= 138) باستخدام الهواء كغاز حامل (Mg = 29) بدرجة حراره 150 م ،يدخل البخار عند الضغط الجوي (Kpa 101.5) الى سلسله من

المكثفات فاذا كانت درجة الحراره داخل المكثف (40 م°) والضغط (Kpa 100) اي ان انخفاض الضغط بين المبخر والمكثف هو (kpa1.5) ومعدل جريان الهواء الكتلي هو (2000 كغم\ساعه) .

الضغط البخاري لحامض السليسيليك عند درجة حراره (150 م°) = 144 Kpa . وعند درجة حراره (40 م°) = Kpa 0.0032 ؛ وعليه تحت حالة الاشباع تكون مرحلة التبخر (P = 101.5 Kpa) و (Ps = 1.44 Kpa) .

$$\therefore S_v = 2000\left(\frac{138}{29}\right)\left(\frac{1.44}{101.5-1.44}\right) = 137\ Kg/h$$

مرحلة التكثيف ($P = 100\ kpa$ و $P_s = 0.0023\ kpa$) وعليه

$$S_c = 2000\left(\frac{138}{29}\right)\left(\frac{0.0023}{100-0.0023}\right) = 0.22\ Kg/h$$

في هذا المثال تكون خساره المادة المتسامية في الغازات الخارجه من المكثفات فقط 0.22 كغم/ساعه واعلى انتاجيه نظريه حوالي 137 كغم/ساعه . وهذه القيمه تتحقق فقط اذا تشبع الهواء ببخار حامض السليسيليك عند درجة حراره 150 م° والتشبع يحصل فقط اذا تلامس الهواء وحامض السليسيليك لمده كافيه عند درجة الحراره المطلوبه .

2) تنقية حامض السليسيليك بالتسامي البسيط [1]

في هذا النوع من التسامي تتم تنقية حامض السليسيليك على وجبات . تتكون منظومة التسامي من غرفة التسامي توضع في داخلها صواني مسطحه فوق ملفات تسخن بالبخار تحتوي حامض السليسيليك الخام وغرفة تكثيف وهي عباره عن خزان كبير مبرد بالهواء ممنوع

من الالمنيوم او (st . st) .

يتم املاء الصواني ميكانيكيا او بالهواء المضغوط يتسامى معظم حامض السليسيليك الموجود في غرفة التسامي بعد حوالي (24)ساعه وعندها يفرغ الحامض المتبقي باستخدام جرافات الى عربات ناقله ثم الى التعبئه .

يكون حامض السليسيلك المنقىبالتسامي بهيئةتراكيب ابريه لماعه طولها يصل الى واحد انج او اكثروالتي يمكن طحنها اذاكان الحامض مطلوب على شكل مسحوق .المادة المتخلفه على صواني التسامي تكون بهيئة مسحوق بني وبكميه قليله جدا وتتكون من(30 – 40)% حامض السليسيلك و (30 – 40)% (dicarboxylic acids)اغلبه (hydroxyisophthalic acid) واملاح لاعضويه .

اذاكان التسامي غير تام وتوجد طبقه متكتله من حامض السليسيليك تعاد الصواني الى غرفة التسامي بعد تقليب المادة المتكتله واضافة كميه من حامض السليسيليك الخام فوق الطبقه المتكتله المتبقيه وتنعلق الصواني . درجة حرارة الحامض على الصواني تكون (150 – 155) مْ وهي المكثف بحدود (90)مْ اعتمادا على حجم المكثف ويكون الضغط البخاري لحامض السليسيلك بهذه الدرجه (0.25) ملم. في حالة رفع درجة الحراره يتفكك حامض السليسيليك وهذه العمليه تتسرع بوجود بعض المواد ، فبارتفاع درجة الحراره الى(162–190) مْ يزداد تفكك الحامض من (0.13 – 88) % وتعجل هذا التفكك بشكل كبير بوجود الزنك والحديد .

انتاجية تنقية حامض السليسيليك بالتسامي البسيط باستخدام التفريغ (vaccum) حوالي 98 % .

التجارب المختبرية

المقدمه :

اجريت العديد من التجارب المختبريه باسلوب الطريقه الصناعيه (KOLBE -- Schmitt)بالاستفاده من المعلومات العلميه النظريه لتحضيرکميه مختبريه من ماده حامض السليسيليك وتثبيت الملاحظات العمليه وطروق التحضيروإجراء التحاليل والحسابات وتحديد الحصيله الانتاجيه لحامض السليسيليك .

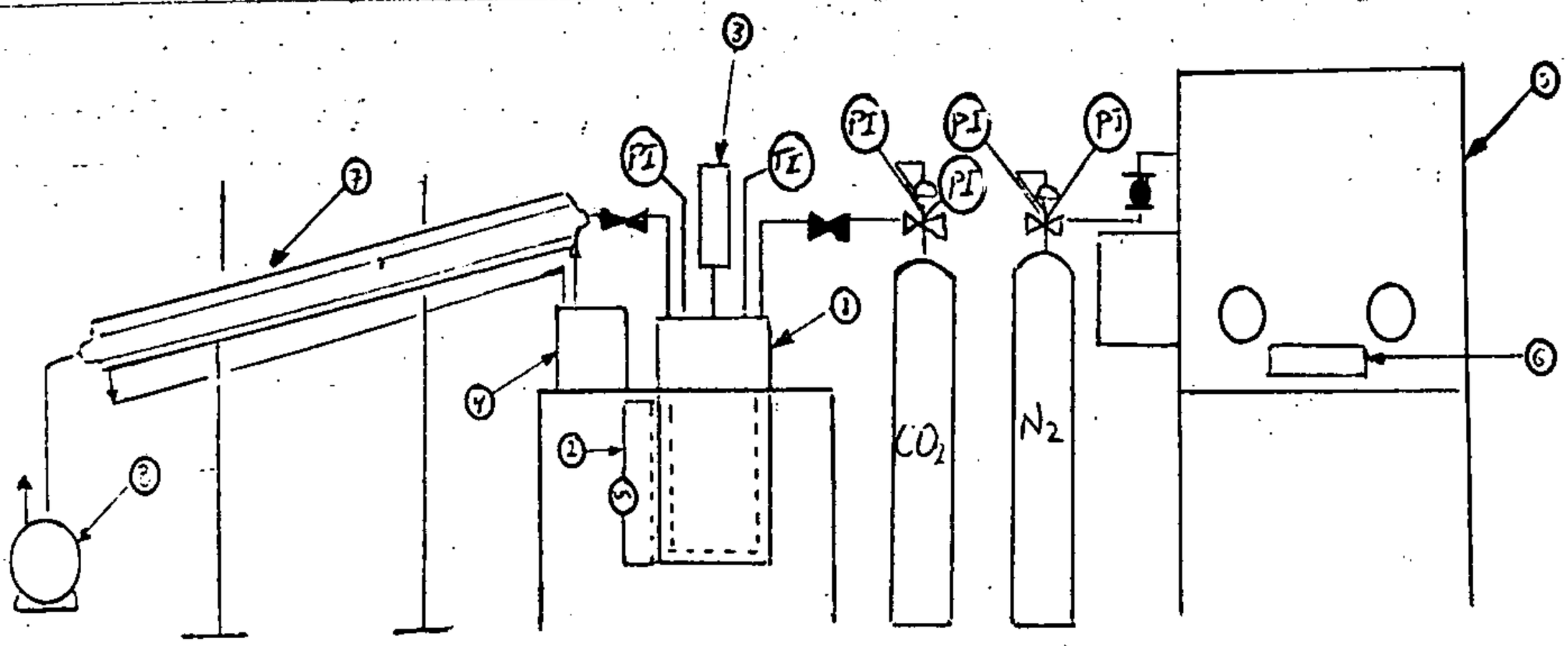
يتضمن هذا الجزء من التقرير وصف للمعدات المختبريه المستخدمه وشرح لسياق العمل المختبري المتبع لتحضير الماده واسلوب اجراء الحسابات والتحاليل بالاضافه الى المناقشه والاستنتاجات سجلت النتائج العمليه لتحضير فينولات الصوديوم وتحضير ساليسيلات الصوديوم وتحميضها لترسيب حامض الساليسيليك لكل تجربه في جدول رقم (5) .

وصف المعدات المختبريه

تم اجراء التجارب باستخدام مفاعل ضغط مختبري مصنوع من معدن (st.st) ومجهز بخلاط ومسخن كهرباني وانبوب نافذ لتغذية المفاعل بغاز ثاني اوكسيد الكاربون ومقياس ضغط ومقياس درجة الحراره . تم ربط صمام تفريغ ضغط المفاعل الى منظومة تكثيف متصله بمضخة فراغ لسحب الفينول المتكون بعد انتهاء زمن التفاعل في مرحلة تحضير ساليسلات الصوديوم ،كما تم استخدام صندوق متفازي لتوفير جو جاف باستخدام غاز النايتروجين الجاف لطرد الهواء اثناءعمليه طحن عينات الصوديوم بعد تحضيرها ثم توزن بعد الطحن باستخدام ميزان موضوع داخل الصندوق المتفازي .

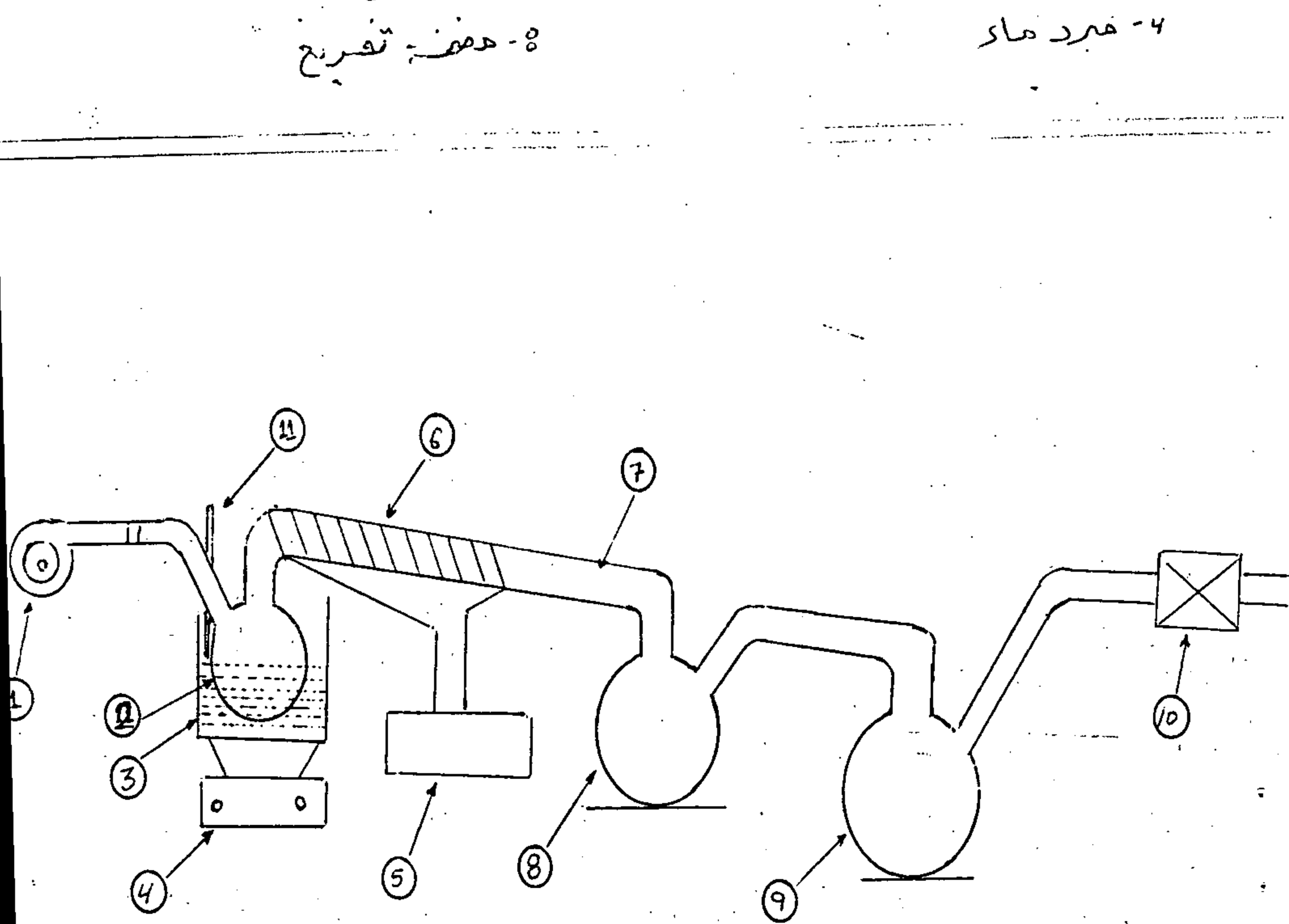
شكل (6) يمثل مخطط للمنظومه المختبريه (في مرحلة تحضير فينات وساليسلات الصوديوم) .

كماتم استخدام معدات زجاجيه في مرحلة تنقية ساليسلات الصوديوم



مخطط (6) لمنظومة المختبرية في مرحلة تحضير فينات سلسلات الصوديوم .

1- مفاعل الضغط
2- مسخن كهربائي
3- محرك الخلاط
4- مبرد ماء
5- صندوق فغازي
6- ميزان
7- مكشف
8- مضخة تفريغ



مخطط (7) منظومة تنقية حامض السيسيليك بالتسامي .

1- مسخن دائم كهربائي .
2- دورقة التسامي
3- حمام زيتي
6- مسخن كهربائي
5- منظم حراري
6- مسخن كهربائي سكلي
7- مكشف
8- دورقة استلام الناتج النقي
9- دورقة استلام
10- مضخة
11- مبرد

وترشيحها وترسيب حامض السليسيليك واستخدام المنظومة المولحة

في شكل (7) لتنقية حامض السليسيليك بالتسامي .

سياق العمل المختبري

تم تقسيم عملية تحضير حامض السليسيليك الى ثلاثة مراحل رئيسيه ودراستها عمليا بالتفصيل وكما يلي :

1) مرحلة تحضير حامض السليسيليك

في هذه المرحله يتم تنقية الفينول بالتقطير الاعتيادي لمرتين متتاليتين فنحصل على ماده نقيه بيضاء ،حضرت عدة وجبات من ماده فينولات الصوديوم بتركيز 50 % ، بنسبة زياده قليله (زياده 2.7% عن الكميه المطلوبه نظريا) .

في مفاعل الضغط بدرجة حراره (130-160)م واستمرار المزج تحت ضغط فراغ مقداره (30 - in Hg) باستخدام مضخة تفريغ عبر منظومة تكثيف الماء الناتج من التفاعل والداخل ضمن محلول هيدروكسيد الصوديوم ، لاحظ شكل (6) ، يستمر التفاعل والتجفيف الى بعد تواقف تقطير الماء بمدة (1 - 1.5) ساعه وزمن التفاعل والتجفيف الكلي (8) ساعات .

بعدها ينقل المفاعل وهو مغلق الى الصندوق القفازي ويفتح تحت جوجاف من النايتروجين لتكسير وطحن الماده الصلبه الناتجه (لعدم كفاءة الخلاط المستخدم في طحن الماده) ثم يوزن المسحوق باستخدام ميزان داخل الصندوق القفازي ويعاد الى المفاعل الذي يعاد غلقه داخل الصندوق القفازي وينقل المفاعل خارج الصندوق القفازي استعدادا لمرحلة تحضير ساليسلات الصوديوم .

تم تحضير فينولات الصوديوم لتجربه (3) في دورق زجاجي باستخدام حمام زيتي (130 - 160)م ومضخة فراغ ثم تكسير وطحن الماده الناتجه في الصندوق القفازي . تم تسجيل الملاحظات التاليه :

1)تخلط مزيج محلول هيدروكسيد الصوديوم الساخن مع الفينول في دورق المتفاعل ينتج محلول بلون اصفرشاحب يختفي اللون مع استمرار المزج وتصلب الماده .

2)يتحول المحلول الى مزيج كثيف بعد تبخر بحدود 40% من الماء بعد (2) ساعه تقريبا من تسخين المحلول (130)م° ثم يتحول المزيج الكثيف الى ماده متكتله بيضاء خلال ساعتين ونصف تقريبا .

3) يستمر تبخير الماء خلال (5 – 6)ساعات ثم يتوقف تماما .

4) وزن ماده فينولات الصوديوم العملي مقارب جدا للوزن النظري.

5) الماء المتجمع بالتكثيف لايحتوي الى فينولات ولا يتغير لونه (لايتفكك) مع وجود رائحة فينول ضعيف جدا فيه مما يدل على ان كمية الفينول غير المتفاعله قليله جدا .

سجلت النتائج العمليه لتحضير فينولات الصوديوم في جدول (5) .

2) كربنة فينولات الصوديوم :

يسخن مسحوق فينولات الصوديوم في مفاعل الضغط الى درجةحراره بحدود (100)م° وعندها يضخ غاز ثاني اوكسيد الكاربون ونلاحظ مايلي

1) ارتفاع درجة الحراره داخل المفاعل بحدود (10)م° بدون تسخين خارجي لمسحوق فينولات الصوديوم وذلك نتيجه لتفاعل غاز ثاني الكاربون وفينولات الصوديوم .

2) يستهلك غاز ثاني اوكسيد بسرعه كبيره جدا في بداية التفاعل حيث يهبط الضغط داخل نتيجة استهلاك فينولات الصوديوم لغازثاني اوكسيد الكاربون لذلك نستمر بتغذية المفاعل بكميه اضافيه من الغاز لرفع الضغط باستمرار الى ان يتوقف الاستهلاك .تقل سرعة الاستهلاك بالتدريج ويتوقف استهلاك الغاز تقريبا بعد (3 – 3.5) ساعه من بداية التفاعل ممايدل على تشبع مسحوق فينولات الصوديوم

وتحولها الى المركب الوسطي فنيل الصوديوم .وعلى سبيل المثال نذكر استهلاك غاز ثاني اوكسيد الكاربون مع الزمن لتجربه (3) -

الزمن بعد بدء التفاعل (دقيقه)	مجموعة الهبوط بالضغط مع الزمن (جـــو)
خلال الدقيقه الاولى من بدء التفاعل	2
خلال (3) دقائق	3.5
خلال (7) دقائق	5
خلال (15) دقيقه	7
خلال (30) دقيقه	9.5
خلال (1) ساعه	10.5
خلال (3.5) ساعه	11.5
خلال (8) ساعات	12

حيث نلاحظ خلال (7) ساعات الاخيره من التفاعل لم يهبط الضغط سوى (1.5 جو) ، بينما هبط الضغط بمقدار (9.5 جو) خلال نصف الساعه الاولى من التفاعل والذي يشكل نسبة (79.2 %) من مجموع الهبوط بالضغط خلال زمن التفاعل الكلي مما يدل على التشبع السريع لفينولات الصوديوم بغاز ثاني اوكسيد الكاربون .

ترفع درجة حراره المفاعل بعد توقف استهلاك المزيد من غاز ثاني اوكسيد الكاربون الى (150 م°) لتحويل المركب الوسطي (كاربونات فنيل الصوديوم) الى (ساليسلات الصوديوم) وبعد انتهاء الوقت المحدد (حسب كل تجربه) يسحب الفينول المتكون عبر منظومة التكثيف باستخدام مضخة فراغ (30 -) in Hg . يبرد المفاعل لاستخراج الماده الصلبه الناتجه ووزنها .

سجلت الملاحظات التاليه في هذه المرحله :

1) في كل التجارب ازداد وزن الماده الصلبه الناتجه مقارنه بوزن فينولات الصوديوم الداخله للتفاعل مما يدل على ان التفاعل يسير وفق ميكانيكيه تكون المركب الوسطي وتكون ساليسلات احادي الصوديوم لانه في حالةتكون ساليسلات ثنائي الصوديوم يقل وزن الماده الخارجه من التفاعل نسبة لوزن فينولات الصوديوم الداخله بسب تكون نصف مول

فينول لكل مول فينولات صوديوم متفاعلة .

ب) كمية الفينول المسحوب بعد انتهاء التفاعل قليلة جدا في كل التجارب .

ج) المادة الصلبة الخارجة من المفاعل متكتلة في المنطقة حول الخلاط بالرغم من طحن مسحوق فينولات الصوديوم قبل التفاعل (مما يدل على عدم كفاءة الخلاط) .

3) مرحلة الحصول على حامض السليسيليك :

تتضمن هذه المرحلة :

ا) تنقية محلول ساليسلات الصوديوم .

ب) تحميض محلول ساليسلات الصوديوم لترسيب الحامض وترشيحه وتجفيفه

ج) تنقية حامض السليسيليك بالتسامي .

ا) تنقية محلول ساليسلات الصوديوم :

تذاب المادة الصلبة الخارجة من المفاعل بالماء باستخدام قنينة حجمية (2 لتر) ثم يكمل الحجم الى العلامة للحصول على محلول بتركيز معلوم .

الملاحظات :

* المادة سريعة الذوبان في الماء ويمكن اذابة (1 غم)منها في(1 مل) ماء بدرجة حراره 25 م° .

* لون المحلول اسود تقريبا .

* تسحب كمية بحدود (5 مل) من المحلول لاغراض التحاليل .

ينقى محلول ساليسلات الصوديوم لازالة المواد الملونة وفق السياق التالي :

1) تحسب كمية المواد الكيمياويه اللازمه لتنقية المحلول اعتمادا على كمية حامض السليسيليك الناتج على اساس كمية الفينول المستخدم (كل 400 غم فينول تنتج 500 غم حامض السليسيليك على اعتبار نسبة التحول 85 %) .

2) يسخن محلول ساليسلات الصوديوم الى الغليان مع المزج المستمر وتضاف كمية من الكاربون المنشط (2 % من وزن حامض السليسيليك) .

3) بعد نصف ساعه من غليان المحلول يوجود الكاربون المنشط تضاف كميه من كبريتات الزنك (2 % من وزن حامض السليسيلك (بعد اذابتها في قليل من الماء ولمدة عشر دقائق وبدرجة غليان المحلول .

4) يضاف بعد ذلك مسحوق الزنك بنسبة (1% من وزن حامض السليسيليك) وبدرجة غليان المحلول لمدة عشر دقائق .

5) تضاف كميه من بيكاربونات الصوديوم لجعل المحلول قاعدي .

6) تضاف كميه من بلورات كبريتيت الصوديوم بنسبة (1 % من وزن حامض السليسيليك) .

7) يرشح المحلول بدرجة حراره (60 م°) فنحصل على محلول ساليسلات الصوديوم النقيه ، حيث نلاحظ تغير لون المحلول من اسود الى جوزي فاتح رائق .

ب) تحميض محلول ساليسلات الصوديوم لترسيب حامض السليسيليك وفصله وتجفيفه :

استخدم حامض الكبريتيك بتركيز عياري (5) لتحميض محلول ساليسلات الصوديوم وتحسب كمية الحامض اللازمه حسب تركيزه وحسب كمية حامض السليسيليك المتوقع ترسيبها مع اضافة زياده (10 %) عن الكميه المحسوبه لضمان ترسيب كل حامض السليسيليك .

تتم عملية الترسيب بدرجة حراره (75 - 60)م° وعند اضافة الكميه الكافيه من حامض الكبريتيك يترسب حامض السليسيليك ويتحول المحلول الماشي الى مزيج كثيف (slurry) يتم ترشيحه للحصول على حامض السليسيليك الذي يغسل بالماء البارد لازالة اثر حامض الكبريتيك ويعاد ترشيحه ثم يجفف في فرن كهربائي بدرجة حراره اقل من (70 م°) ولاكثر من (6) ساعات .

ج) تنقية حامض السليسيليك بالتسامي :

تم تنقية حامض السليسيليك بالتسامي باستخدام منظومة زجاجية شكل رقم (7) ، حيث يغمس الحامض الخام في حمام زيتي الى درجة حرارة (150 م°) ويمرر تيار هواء ساخن (150 م°) على الحامض الخام ويتم تجميع الحامض المتسامي المحمول بالهواء في دورق الاستلام المبرد في حمام مائي .

تم الحصول بهذه الطريقة على حامض نقي بهيئة تراكيب ابرية بيضاء لماعة (الحامض الخام عبارة عن مسحوق بلوري بلون كريمي او بيجي) .

جدول (5) النتائج العملية لتحضير فينولات الصوديوم وتحضير ساليسيلات الصوديوم وتحميضها لترسيب حامض السليسيليك

رقم التجربة	تحضير فينولات الصوديوم					تحضير سليسيلات الصوديوم													تحميض وترسيب				
	وزن الفينول (غرام)	وزن محلول NaOH 50/ (غرام)	وزن S.P الناتج (غرام)	وزن الماء الناتج (غرام)	نسبة التحول (on/)	وزن المادة الصلبة الخارجة من التفاعل (غرام)	درجة الحرارة م°	زمن التفاعل (ساعة)	الضغط (جو)	درجة الحرارة (م°)	زمن التفاعل (ساعة)	الضغط (جو)	وزن الفينول المستهلك (غرام)	ميكانيكية (kolbe) وزن S.S ناتج (غرام)	ميكانيكية (kolbe) وزن S.P متفاعل (غرام)	ميكانيكية (kolbe) نسبة S.A/	ميكانيكية (Schmitt) وزن S.S ناتج (غرام)	ميكانيكية (Schmitt) وزن S.P متفاعل (غرام)	ميكانيكية (Schmitt) نسبة S.A/	نسبة التحول (on/)	وزن S.A الناتج غرام	حجم الماء (ملليتر)	حامض الكبريتيك تركيز غرام/لتر
1	400	350	*	247	*	545	100	2	7	150	5	7	10	19.4	24.68	7.4	212.54	154	92.58	33.72	198	340	245
2	800	700	960.6	495	97.3	1140	100	2	7	150	5	7	27	52.27	66.64	6.1	707.4	512.9	93.9	55.3	649.8	1100	245
3	400	350	488.5	248	98.96	610.3	100-110	3	7	150-160	5	7	7.5	14.5	18.5	2.96	419.5	304.1	97.06	63.5	372.84	615	245
4	400	350	488.5	248	98.96	629.4	100-110	3	7	150-160	7	7	6.4	12.4	15.8	2.16	493.45	357.7	97.81	74.1	435	710	245
5	400	350	488	247	98.86	640	100-110	5	7	150-160	8	7	7.2	13.94	17.77	2.3	466.93	384.8	97.74	79.6	467.5	765	245

S = فينولات الصوديوم.

d = ساليسيلات ثنائي الصوديوم.

S.S = ساليسيلات احادي الصوديوم

S.A = حامض السليسيليك.

الحسابات :

يتم اجراء الحسابات بعد تحليل نموذج من المادة الناتجه بعد كل تجربه لتحديد كمية حامض السليسيليك الناتج وكمية فينولات الصوديوم المتفاعله ونسبة التحول وكمية المواد الوسطيه (ساليسلات الصوديوم) ونسبة حامض السليسيليك المنتج وفق ميكانيكية تفاعل (Kolbe) ووفق ميانيكية تفاعل (Schmitt) وكمية غاز ثاني اوكسيد الكاربون المتفاعل مع فينولات الصوديوم وكمية حامض الكبريتيك اللازم لترسيب حامض السليسيليك .

نذكر فيما يلي اسلوب الحسابات المتبع في تجربه (4) كمثال للسياق المتبع في اجراء الحسابات لكل التجارب الاخرى .

حسابات تجربه (4) :-

أ) تحضير فينولات الصوديوم :

C6H5OH	+	NaOH	----------	C6H5ONa	+	H2O
94		40		116.1		18

كمية المواد المتفاعله .

فينول = 400 غم

محلول هيدروكسيد الصوديوم (50 %) = 350 غم

وزن الماده الناتجه = 493.5 غم

وزن فينولات الصوديوم= 493.5 - 5 غم (هيدروكسيد الصوديوم الزائده الداخله للتفاعل)

= 488.5 غم

وزن فينولات الصوديوم النظري = 4993.6 غم

نسبة التحول = 98.96 %

ب) تحضير ساليسلات الصوديوم :

ميكانيكية تفاعل (KOLBE)

$$2\ C_6H_5ONa + CO_2 \longrightarrow ONaC_6H_4COONa + C_6H_5OH$$

2 * 116 — 44 — 182 — 94

$$ONaC_6H_4COONa + H_2SO_4 \longrightarrow OHC_6H_4COOH + NaSO_4$$

182 — 98 — 138.1 — 142

ميكانيكية تفاعل (SCHMITT)

$$C_6H_4ONa + CO_2 \longrightarrow OHC_6H_4COONa$$

116 — 44 — 160

$$2\ OHC_6H_4COONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2OHC_6H_4COOH + Na_2SO_4$$

2 * 160 — 98 — 2 * 138 — 142

وزن الفينول المسحوب بالتقطير الفراغي بعد انتهاء تفاعل تحضير ساليسلات الصوديوم = 6.4 غم .

وزن المادة الصلبة الخارجة من المفاعل (ساليسلات الصوديوم وفينولات الصوديوم غير المتفاعلة) = 629.4 غم .

تم اذابة المادة الخارجة من المفاعل في الماء واكمال الحجم الكلي الى 4 لتر .

تحضير نموذج لتحديد كمية حامض السليسيليك الناتج :

1) سحب 2 مل من محلول ساليسلات الصوديوم الناتجة وتحميضه بحامض الكبريتيك لترسيب حامض السليسيليك .

2) استخلاص حامض السليسيليك المتكون باضافة 50 مل ايثر .

3) اذابة حامض السليسيليك الناتج بعد تطاير الايثر في 350 مل من الماء

4) ارسال المحلول المائي لحامض السليسيليك (فقرة 3) للتحليل لتحديد عيارية حامض السليسيليك بتسحيح حجم معلوم من هذا المحلول مع محلول هيدروكسيد الباريوم القياسي .

نتيجة التحليـــــــل :

عيارية حامض السليسيليك = 0.0045 ملي مول مكافئ \ ملـــــــــلتر

الوزن المكافئ لحامض السليسيليك = 138.1 ملغم \ ملي مول مـــــكافئ

وزن حامض السليسيليك = 138.1 * 0.0045 = 0.62145 ملغم \ ملـــــتر

وزن حامض السليسيليك في المحلول المائي 350 ملتر (او المترسب من 2 ملتر محلول ساليسلات الصوديوم) = 350 * 0.62145

= 217.5 ملغم

وزن حامض السليسيليك الناتج من محلول ساليسلات الصوديوم الكلـــــي (4 لتر) = 435 غم .

حسب ميكانيكية (Kolbe) :

وزن ساليسلات ثنائي الصوديوم المتكون = 12.4 غم .

وزن فينولات الصوديوم المتفاعـــــل = 15.8 غم .

وزن ثاني اوكسيد الكاربون المتفاعـــل = 3 غم .

وزن حامض السليسيليك الناتج من (21.4 غم ساليسلات ثنائي الصوديوم)

= 9.4 غم .

نسبة حامض السليسيليك المتكون حسب ميكانيكية (Kolbe)

= % 2.16 .

وزن حامض الكبريتيك اللازم للترسيب = 6.7 غم .

حسب ميكانيكية تفاعل (Schmitt) :

وزن حامض السليسيليك المتكون من ساليسلات احادي الصوديوم

= 425.6 غم

نسبة حامض السليسيليك المتكون حسب ميكانيكية (Schmitt)

= % 97.84

وزن ساليسلات احادي الصوديوم الناتجه = 493.54 غم

وزن حـــامـــض الكبـريـتـيك الـــــلازم = 151.12 غم

وزن فينولات الصوديوم المتـــــــفـاعل = 357.75 غم

وزن غازثاني اوكسيد الكاربون المتفاعل = 135.7 غم

وزن فينولات الصوديوم المتفاعل (الكلي) = 373.55 غم

وزن فينولات الصوديوم غير المتفاعل = 114.95 غم

وزن حامض السليسيليك الناتج من (400 غم فينول) نظريا

$$138 * \frac{400}{94} =$$

= 587.23 غم

$$\text{الحصيلة} = \frac{\text{وزن حامض السليسيليك المنتج عمليا}}{\text{وزن حامض السليسيليك نظريا}}$$

$$= \frac{435}{587.23} = \% \ 74.07$$

على ضوء التحاليل والحسابات فان مجموع اوزان ساليسلات احادي الصوديوم وساليسلات ثنائي الصوديوم وفينولات الصوديوم غير المتفاعله بالاضافه الى 10.5 غم بيكاربونات الصوديوم ناتجه من 5 غم هيدروكسيد الصوديوم الزائده التي تم اضافتها في تحضير فينولات الصوديوم = 631.3 غم .

وهو مساوي لوزن الماده الصلبه الخارجه من المفاعل (الوزن العملي) = 629.4 غم .

وزن حامض الكبريتيك المطلوب للتحميض = 6.7 + 151.12 = 157.82 غم

عيارية حامض الكبريتيك المستخدم = 5 = 2.5 مولاري = 245 غم \ لتر

$$\text{. حجم حامض الكبريتيك (2.5 مولاري) المطلوب} = \frac{157.82}{545}$$

= 0.644 لتر

تضاف زياده بنسبه 10 % ليكون حجم الحامض المستخدم = 0.71 لتر

المناقشه والاستنتاجات :

تتضمن طريقة تصنيع حامض السليسيليك تجاريا مراحل متعددة لتصنيع المادة الاوليه فينولات الصوديوم وتصنيع ملح الحامض وتنقيته وصولا الى الناتج النهائي. وتعتبر مرحلة كربنة فينولات الصوديوم اهم مرحله في عملية تصنيع الحامض وذلك لسببان مهمان هما ،طبيعة مادة فينولات الصوديوم التي يجب ان تدخل الى التفاعل بهيئة مسحوق ناعم وجاف تماما وهي ماده سريعة التميع وتمتاز بامتصاصها العالي للرطوبة من الهواء ورطوبة مسحوق فينولات الصوديوم اثناء تفاعله مع غاز ثاني اوكسيد الكاربون تؤدي الى تفكك فينولات الصوديوم وخفض انتاجية حامض السليسيليك وتكون نواتج جانبيه وتعيق تفاعل غازثاني اوكسيد الكاربون مع فينولات الصوديوم . ولذلك يجب انتاج هذه الماده والمحافظه عليها جافه تماما قبل مفاعلتها مع غاز ثاني اوكسيد الكاربون .

والسبب الثاني هو الحاجه الى معدات خاصه لتحقيق ظروف التفاعل الذي يتطلب ضغط وحراره وخلط جيد للحصول على تفاعل كفوء بين غاز وصلب . ولتوفير كل هذه المتطلبات تشير المصادر العلميه الى نوعين من المفاعلات هما ، مفاعل الضغط العمودي الثابت والمزود بخلاط قوي وحواجز لتكسير فينولات الصوديوم بعد تجفيفها بتاثير الحراره والتفريغ وتحويلها الى مسحوق ناعم وجاف تماما .

والنوع الثاني هو مفاعل الضغط الدوار الحاوي بداخله كرات معدنيه (ball mill reactor) لتكسير فينولات الصوديوم بعد تجفيفها وتحويلها الى مسحوق ناعم وجاف تماما بتاثير الحراره والتفريغ .

لاتوجد في هذه المصادر مقارنه بين النوعين من المفاعلات ، عدا مصدر [3] الذي يفضل استخدام المفاعل الدوار ولايوجد ذكر في هذه المصادر حول تاثير نوعية المفاعل على الحصيله الانتاجيه لحامض السليسيليك مما يدل على ان النوعين من المفاعلات ذات كفاءه عاليه . فقد وردفي مصدر [2] ان الحصيله الانتاجيه لحامض السليسيليك باستخدام المفاعل العمودي تكون (85 - 90) % .

على ضوء ماتقدم فان اختيار مفاعل الضغط المنخفض الانتاجيه المراد بناءها محليا يتوقف على الامكانيات المتوفره محليا بتصميم وتنفيذ اي من النوعين يكون اكثر ضمانا من الناحيه الميكانيكيه وبدون مفاضله من ناحية الفعاليه الكيمياويه .

نفذت التجارب العمليه لتحضير حامض السليسيليك المطلوب نتائجها في جدول (5) باستخدام مفاعل ضغط مختبري مجهز بخلاط غير كفوءه في تكسير وطحن فينولات الصوديوم بعد تجفيفها بالتسخين والتفريغ لسحب الماء من داخل المفاعل حيث نحصل على فينولات الصوديوم كماده صلبه متكتله على جدار المفاعل واسفل الخلاط (المنطقه حول الخلاط) .

هذا يعني ان المفاعل المستخدم يضمن الجفاف التام لماده فينولات الصوديوم ولا يضمن تحولها الى مسحوق ناعم . ولدراسة تاثير مفاعله فينولات الصوديوم المتكتله او مسحوق فينولات الصوديوم مع غاز ثاني اوكسيد الكاربون على انتاجية حامض السليسيليك وكفاءة التفاعل صممت التجربتين (1) و (2) باجراء تفاعل الكربنه بنفس الظروف تماما لكلا التجربتين والاختلاف الوحيد هو مفاعلة غاز ثاني اوكسيد الكاربون في تجربة(1) مع فينولات الصوديوم المتكتله وفي التجربه (2)مع مسحوق فينولات الصوديوم . وكانت النتيجه وجود فرق كبير بين حصيلة تجربه (1) (33.7 %) وتجربه (2) (55.3 %) وهو شئ متوقع بسب ان زيادة المساحه السطحيه للماده الصلبه المطحونه يؤدي الى تلامس وتفاعل الغاز بشكل كفوء مع مسحوق الماده الصلبه بينما تكتل الماده الصلبه يعيق وصول الغاز الى داخل التكتلات ويمنع بذلك تلامس الغاز والصلب ولا يحصل تفاعل الا على سطح تكتلات الماده الصلبه وربما الى حد معين باتجاه مركز التكتلات ويساعد على ذلك ضغط الغاز فوق الماده الصلبه .

في تجربه (2) طحنت ماده فينولات الصوديوم المحضره والمجففه (زمن التحضير والتجفيف بحدود 8 ساعات) في مفاعل الضغط المختبري بتفريغها من المفاعل بصعوبه نتيجه لتكتلها في وعاء داخل صندوق متفازي تحت جو من غاز النتروجين الجاف باستخدام ملعقه يدويه ثم وزنها واعادتها الى المفاعل واخراجه من الصندوق المتفازي ومفاعلة مسحوق فينولات

الصوديوم المعد بهذه الطريقة مع غاز ثاني اوكسيد الكاربون .

وهذا الاسلوب في جعل فينولات الصوديوم على هيئة مسحوق اتبع في التجارب (2 - 5) .

ان الضغط ودرجةحراره تفاعل كربنةفينولات الصوديوم محدده في المصادر العلميه بشكل واضح ومتفق عليه تماما في جميع هذه المصادر ، ولذلك لم تجرى تجارب عمليه لتحديد افضل درجة حراره وضغط للحصول على اعلى حصيله لحامض السليسيليك وتم التركيز في التجارب العمليه (2 - 5)في تحديد افضل زمن تفاعل لمرحلة تشبع فينولات الصوديوم وتكون كربونات فنيل الصوديوم ومرحلةتحول هذا المركب الوسطي الى ساليسلات الصوديوم حيث تشير المصادر العلميه الاستمرار بتشبيع فينولات الصوديوم بغاز ثاني اوكسيد الكاربون الجاف بدرجة حراره (100 مْ) وبعدهاترفع درجة الحراره الى (150 مْ) لعدة ساعات . وعمليا لاحظنا ان الزمن اللازم لتشبع فينولات الصوديوم بغاز ثاني اوكسيد الكاربون بحدود (4 - 3) ساعات حيث يستهلك في هذه الفتره بحدود 90 % من الغازويكون استهلاك الغاز سريع جدا في بداية التفاعل ويقل مع الزمن ثم يتوقف استهلاك الغاز تماما بعد فتره بحدود (7 ساعات) .

من التجارب(2 - 5) نستنتج التناسب الطردي للحصيله الانتاجيه لحامض الساليسيليك وزمن التفاعل ، ونلاحظ بعد عشر ساعات من التفاعل يقل تاثير الزمن على الحصيله الانتاجيه في التجربتين (4)و (5) ورغم فارق (3) ساعات في زمن تجربه (5) عن زمن تجربه (4) ،لم تزداد الحصيله الانتاجيه اكثر من (55 %) ، لاحظ جدول (5) .

ان اعلى حصيله انتاجيه لحامض السليسيليك تم الحصول عليها هي (79.6 %) بزمن تفاعل (13) ساعه وهي اقل من الحصيله الانتاجيه الواردة في المصادر العلميه والبالغه (90 - 85 %) والسبب الرئيسي هو عدم كفاءة الخلاط وذلك لانه حتى بعد طحن فينولات الصوديوم وادخالها الى المفاعل نلاحظ ان الماده الصلبه الخارجه من المفاعل بعد تفاعل فينولات الصوديوم وغاز ثاني اوكسيد الكاربون تكون متكتله حول الخلاط مما يؤشر سلبيا على انتاجية حامض السليسيليك .

ونعتقد بامكانية الوصول الى حصيله انتاجيه بحدود (90 - 85 %) بزمن تفاعل (13) ساعه كما تشير المصادر العلميه بشرط توفر الخلاط القادر على تحويل فينولات الصوديوم الى مسحوق او استخدام مفاعل الضغط الدوار ذات الكرات .

الاستنتاجات التصميم المنظومه الانتاجيه (وفق افضل ظروف عمليه) :

نقترح بناء منظومه انتاجيه بطاقة (350 كغم) حامض السليسيليك في اليوم (100 طن \ سنه) باستخدام مفاعل ضغط عالي (الضغط التصميمي = 10 جو) ، بحجم (0.5 - 0.75) م مصنوع من معدن (st . st) ويوفر خلط جيد لطحن فينولات الصوديوم ومزج المواد المتفاعله .

ظروف التصنيع :

أ- تحضير فينولات الصوديوم : درجة الحراره (130 - 160) م .

الضغط (20-30 mm Hg) .

زمن التفاعل والتجفيف (10- 8) ساعه .

ب - مرحلة اشباع فينولات الصوديوم بغاز ثاني اوكسيد الكاربون :

درجة الحراره (100) م .

الضغط (7 - 6) جو .

زمن التفاعل (5 - 4) ساعه .

ج - مرحلة تكون ساليسلات الصوديوم :

درجة الحراره (160 - 150) م .

ضغط (7 - 6) جو .

زمن التفاعل (8 - 7) ساعه .

د - مرحلة تنقية ساليسلات الصوديوم وترسيب الحامض :

1) تركيز محلول ساليسلات الصوديوم (35 - 30) %

درجة الحراره (90) م

زمن الاذابه (1 ساعه)

2) تركيز حامض الكبريتيك (35 %)

درجة حراره الترسيب (70 - 60 م)

هـ - مرحلة التنقيه بالتسامي :

درجة حراره حامض السليسيليك الخام فوق الصواني في غرفة التسامي (155 - 150 م) . ونقترح استخدام اسلوب تسامي الحمل بواسطة هواء ساخن .

المصادر :

1) Lindsey , A.S. and H.Jeskey "The Kolbe - Schmitt Reaction" Chemical Review , 57 , P.583 - 620 , (1957) .

2) Thorpe , J.F. and M.A. Whitely "Thorp's Dictionary of Applied Chemistry , 4th ed. , vol X , P.661-670 , Longmans Green and Co. , New York ,(1952) .

3) Austin , G.T. "Shreve's Chemical Process Industries" , 5th ed . Srngapore,Mc Graw - Hill Book Company(1984) .

4) Kirk , R.E. and D.E. Othmar , "Encyclopedia of Chemical Technology" . 1st ed. , vol. 12 , P.45 - 66 New York Interscienc Encyclopedia , Inc. ,(1954)

5) Encyclopedia of Chemical Technology , 2nd . , ed. , vol.17 P. 720

6) Encyclopedia of Chemical Tchnology , 3rd , ed. , vol 20 P.500

7) Sadtler , S.S. , E.C. Lathrop and C.A. Mitchell , "Allen commercial organic Analysis" , 5th ed. , vol.3 , P.475 _506 London , P.Blakiston's Son and Co. , (1943)

8) Griffin , R.C. "Technical Methods of Analysis" . 2nd . ed. Mc Graw - Hill Book Company , Inc. , (1955)

9) Perry , R.H. and C.H. Chilton ,"Chenical Engineers Hand Book" 5th. ed. , Mc Graw - Hill , (1973)

10) Morrison and Boyd "Organic Chemistry" 3rd. ed .

11) Wolfgang Gerhartz . "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 5th. , completely Revised ed. , vol. B3 ,Unit Operations

12) Process Equipment Design Modification for the Production of Salicylic acid .

13) Barker , J.W. , G.R. Harrisoa and D.Bronk , "Mc Graw - Hill Encyclopedia of Science and Technology" . vol. 1 , P.734 1977