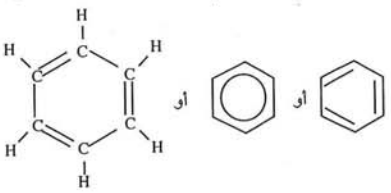
المركبات العطرية
في الصناعات البتروكيميائية

د . وعد زهير الكيالي

المركبات العطرية عبارة عن مجموعة من المركبات الهيدروكربونية التى لها رائحة عطرية (Aroma) نفاذة ، والتى ترتبط فيها ذرات الكربون بعضها مع بعض على شكل حلقة . وهى قد تتكون من حلقة واحدة بسيطة أو عدة حلقات متكاثفة . وقد ترتبط بالحلقة أو الحلقات مجموعات وظيفية (Functional groups) مثل النيترو (NO_2 -) والكاربوكسيل (COOH -) والامين (NH_2 -) والهيدروكسيل (OH -) أو ذرات هالوجينية (F,Cl,Br, I) و / أو سلاسل هيدروكربونية جانبية مشبعة أو غير مشبعة .

يعد البنزين أهم وأبسط المركبات العطرية في الصناعات البتروكيميائية ويتكون من ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين (C_6H_6) تشكل فيما بينها حلقة سداسية تحوى ثلاث روابط كربون ـ كربون مضاعفة (C = C) وثلاث روابط كربون ـ كربون أحادية (C - C) وست روابط أحادية من الكربون والهيدروجين (C- H) ويمكن تمثيل البنزين بإحدى الصيغ البنائية التالية : ـ



وتتبادل روابط الكربون الثنائية والأحادية فيما بينها مشكلة صيغتين طنينيتين(Resonance) تسمى صيغ كيكوليه (Kekule) وذلك كما يلي : ـ

عند دراسة بنية البنزين وجد بأن نسبة الهيدروجين للكربون (H/C) للبنزين ومشتقاته تشير إلى أن حلقة البنزين ينبغي أن تشكل روابط مضاعفة دون أن تبدي خواصاً أوليفينية نموذجية كسرعة الأكسدة والبلمرة وتفاعلات الضم ، وقد عرف عدم النشاط تجاه هذه التفاعلات بالصفة العطرية . كما وجد أيضاً بأن حلقة البنزين تتمتع بثبات كيميائي حراري غير متوقع يعبر عنه بالصفة الطنينية لذلك يمكن تعريف الصفة العطرية بالقدرة الطنينية الكبيرة .

يلي البنزين من حيث الأهمية فى الصناعات البتروكيميائية التولووين والزايلينات بأنواعها ومركبات ألكيل البنزين الأخرى (إيثيل البنزين ، الكيومين ، ثلاثي ورباعي ميثيل البنزين) ، شكل (١)، و يوضح الجدول (١) الخواص الفيزيائية للمركبات العطرية المذكورة .

وهناك مركبات عطرية أخرى ولكنها تعد أقل أهمية في الصناعات البتروكيميائية ومنها النفثالين ($C_{10}H_8$) والانتراسين ($C_{14}H_{10}$) ، شكل (٢) ، ومشتقاتهما .

تعد تفاعلات الإستبدال فى ثبات الحلقة العطرية من أهم الخواص الكيميائية للعطريات حيث يمكن استخدامها في إنتاج الكيتونات والألدهيدات والفينولات والأمينات والأحماض العطرية والمركبات العطرية المهلجنة .

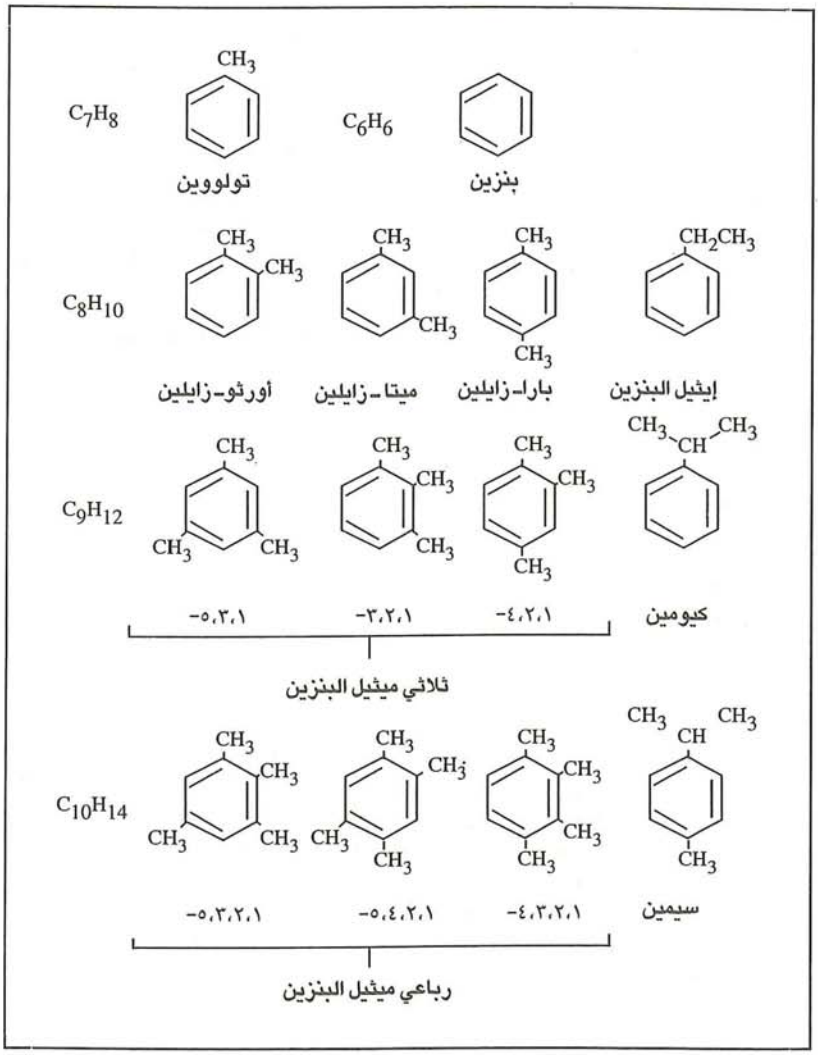
تستخدم المركبات العطرية فى العديد من الصناعات البتروكيميائية مثل صناعة الألياف والبلاستيك والأصبغة والمنظفات والدهانات والمبيدات الحشرية والمواد الصيدلانية (العقاقير) والمذيبات وغيرها من الإستخدامات الأخرى .

يعد النفط المصدر الأساس للمركبات العطرية حيث تتراوح نسبتها فيه ما بين ١٠٪ إلى ١٥٪ وقد أمكن الكشف عن وجود المواد العطرية في الجزء الجازوليني والأجزاء الثقيلة المقطرة من النفط . وتتألف الأجزاء النفطية التي تغلي عند درجة حرارة أقل من ٢٠٠°م (الجازولين والنفثا) بشكل رئيس من البنزين والتولووين والزايلينات ويرمز لها بـ (BTX) بالإضافة إلى العطريات الأثقل ذات التسع والعشر ذرات كربون .

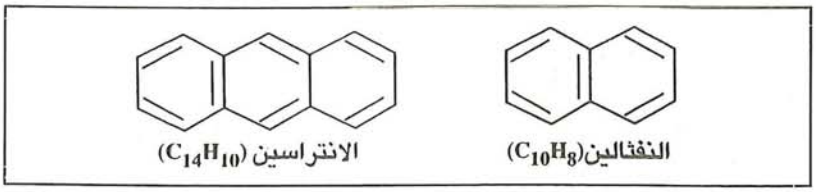
فصل المركبات العطرية

يتم فصل المركبات العطرية باستخدام طريقة التقطير الإستخلاصي وذلك بإجراء تقطير تجزيئي للنفثا في عمود تجزئة أولي بوجود مذيب يعمل على إزاحة المكونات العطرية من النفط ، ثم يفصل المذيب ويعالج الناتج بحامض الكبريتيك بوجود مادةمحفزة (Catalyst) للحصول على عطريات ذات درجة نقاوة عالية . ومن الطرق المستخدمة في هذا المجال طريقة أودكس (Udex) ، وهي طريقة يتم فيها ضخ خامات التغذية المعالجة مسبقا مع المذيب في برج لفصل المركبات الاليفاتية والعطرية بتيار معاكس ثم يستخلص المذيب في برج التغذية لإعادة إستعماله وبعد

ذلك يعالج الناتج بعد الإستخلاص بالمحفز، ثم تجرى عملية تقطير لفصل العطريات وذلك عند درجة حرارة منخفضة نسبياً (١٢٠°م) وضغط عال بشكل كاف للحفاظ على الطور السائل في عملية الإستخلاص. ومن المذيبات المستخدمة في إستخلاص العطريات مزيج مؤلف من ماء (٨٪ ـ ١٠٪) وثنائي ايثيلين جليكول (٩٠٪ ـ ٩٢٪). تعد مادة السيليكاجل (Silica Gel) إحدى المواد المحفزة المستخدمة لفصل المركبات العطرية بسبب إحتوائها على فجوات ذات خواص إنتقائية تعمل على إزاحة وحمل مركبات كيميائية معينة من المزائج الهيدروكربونية، ويتم إزاحة العطريات بعد امتزازها على السيليكاجل بإضافة مذيب.



● شكل (١) الصيغ البنائية والجزيئية للمركبات العطرية الهامة في الصناعات البتروكيميائية (٦ ـ ١٠ ذرات كربون).



● شكل (٢) الصيغ البنائية والجزيئية للنفثالين والأنتراسين.

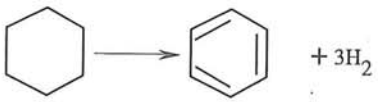
تصنيع المركبات العطرية من النفط

يمكن إجراء عمليات مختلفة على الأجزاء النفطية المنفصلة بالتقطير بهدف زيادة نسبة المركبات العطرية ومن الطرق المستخدمة في هذا المجال ما يلي: ـ

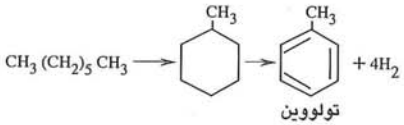
١ ـ إعادة تشكيل حفزي للنفثا

وتتم بوجود محفز معدني محمول على أكسيد الألمنيوم أو سيليكات الألمنيوم حيث تتم تفاعلات نزع هيدروجين من الألكانات الحلقية وتفاعلات تحلق منزوع الهيدروجين للألكانات يقوم فيها المعدن بدور المحفز لهذه الأنواع من التفاعلات، على حين يكون دور الألومينا حفز تفاعلات التماكب والبلمرة، وتتم هذه التفاعلات كما يلي: ـ

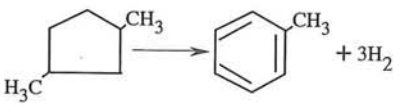
(أ) نزع الهيدروجين



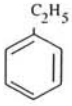
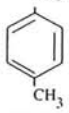
(ب) تفاعل تحلق منزوع الهيدروجين



(جـ) تفاعل تماكب منزوع الهيدروجين



يرافق المركبات العطرية المنتجة بوساطة إعادة التشكيل الحفزي وجود ألكانات حلقية وألكانات لم يكتمل تحويلها ولها درجات غليان قريبة من درجة غليان العطريات المنتجة، وعليه لا يمكن فصل هذه الشوائب بالتقطير، وبدلاً عن ذلك يمكن تطبيق طرق أخرى كالإستخلاص الإنتقائي بالمذيبات، ومن أهم المذيبات

المركب / الخاصية	البنزين	التولووين	إيثيل بنزين	الزايلينات		
				بارا-زايلين	ميتا-زايلين	اورثو-زايلين
ذرات الكربون	٦	٧	٨	٨	٨	٨
الصيغة الجزيئية	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5C_2H_5$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_4(CH_3)_2$
الصيغة البنائية						
درجة الغليان (°م)	٨٠,٢	١١٠,٦٣	١٣٦,١٩	١٣٨,٣٥	١٣٩,١	١٤٤,٤
درجة التجمد (°م)	٥,٥٣	٩٤,٩٩-	٩٤,٩٨-	١٣,٢٦	٤٧,٩-	٢٥,٢-
الكثافة (جم / سم٣ - ٢٠°م)	٠,٨٧٩	٠,٨٦٦٩	,٨٦٧٠	,٨٦١٠	,٨٦٤٢	,٨٨٠٢
نقطة الوميض (°م)	١١,١	٤,٤	١٥	٢٥	١٧	٢٥
درجة الإشتعال (°م)	٥٨٠	٥٣٦	٤٣٢,٢	٥٣٠	٥٣٠	٥٣٠
حرارة الإحتراق (سعر / جم)	٩٦٩٨-	٩٦٨٦-	—	٩٧٥٥-	٩٧٥٢-	٩٧٥٥-
حدود الإنفجار (٪)	٨-١,٤	٦,٧-١,٤	٦,٨-١,٢	٧-١,١	٦-١	٧-١,١

● جدول (١) الصفات الفيزيائية للبنزين ، التولووين ، إيثيل البنزين ، الزايلينات .

المستخدمة السولفولان و ثنائي إيثيل جليكول و رباعي إثيلين جليكول و ثنائي ميثيل سولفوكسيد وفورميل مورفيلين التي تستطيع إذابة الفحوم الهيدروجينية العطرية على حين تبقى الألكانات والألكانات الحلقية غير ذائبة .

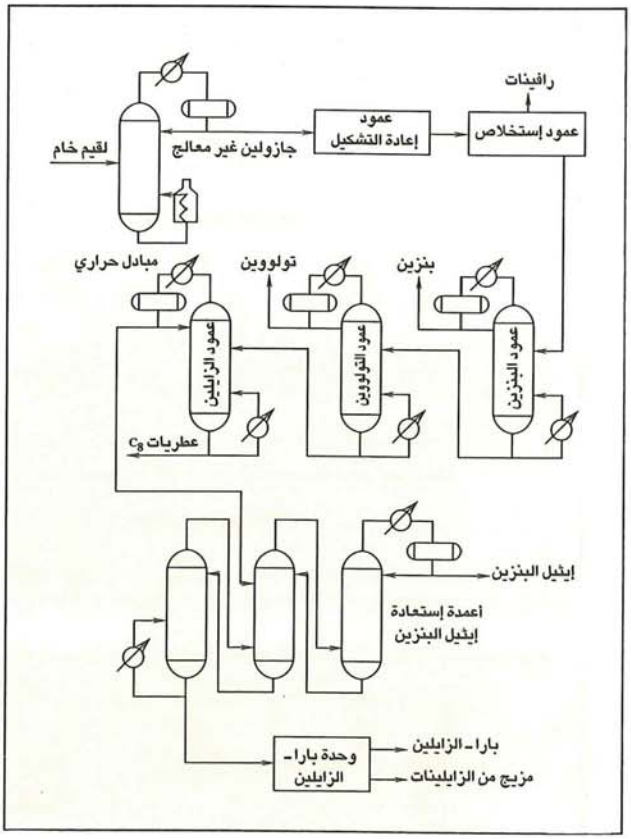
٢ ـ التحلل الحراري للجازولين

يعد التحلل الحراري للجازولين أحد الطرق الهامة للحصول على المركبات العطرية ، شكل (٣) وتختلف نسبة العطريات المنتجة بهذه الطريقة عن المنتجة من إعادة التشكيل الحفزي للنفثا ، جدول (٢) .

تُرافق العطريات الناتجة بالتحلل الحراري للجازولين بالألكنات والدايئينات التي تمتلك درجة ذوبان مرتفعة في المذيبات المستخدمة في إستخلاص العطريات لذلك تتم هدرجة هذه المركبات انتقائياً لتتحول إلى ألكانات قبل إجراء عمليات الإستخلاص بالمذيبات .

المركب	إعادة التشكيل الحفزي ٪	التحلل الحراري ٪
بنزين	١٦	٥٣
تولووين	٤٧	٣٠
زايلينات	٣٧	١٧

● جدول (٢) النسبة المئوية للعطريات حسب طريقة الانتاج .



● شكل (٣) مخطط فصل العطريات .

إنتاج وإستخدام العطريات

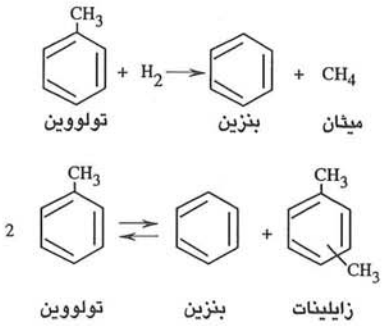
تخضع المركبات العطرية المفصولة بوساطة عمليتي التشكيل الحفزي والتحلل الحراري لعمليات فصل وتنقية ، كما يمكن تحويل المركب المعني إلى مركب آخر بموجب عمليات فيزيائية وتفاعلات كيميائية مختلفة، وعليه فإن مجالات إستخدام كل مركب يختلف عن الآخر ، ويمكن الإشارة إلى أهم المركبات العطرية المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية من حيث إنتاجها وإستخدامها وذلك كما يلي :ـ

● البنزين

سائل هيدروكربوني متطاير ، قابل للالتهاب ، عديم اللون ذو رائحة عطرية . عديم الذوبان في الماء وقابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية ، ويعدِ البنزين فعالاً من الناحية الكيميائية حيث يدخل في العديد من تفاعلات الإستبدال .

يتم فصل البنزين عن باقي العطريات الأخرى المرافقة له أثناء عمليات إعادة التشكيل الحفزي للنفثا أو التحلل الحراري للجازولين وذلك بالتقطير الأزيوتروبي بوجود الميثانول .

يمكن زيادة إنتاج البنزين بتحويل المركبات العطرية الأخرى كالتولووين والزايلينات بوجود الهيدروجين فوق حافز أو بطريقة المعالجة الحرارية للتولووين ، شكل (٤) ، والتي تتضمن تفاعلات هدرجة ونزع ألكيل وذلك حسب المعادلات الآتية :ـ



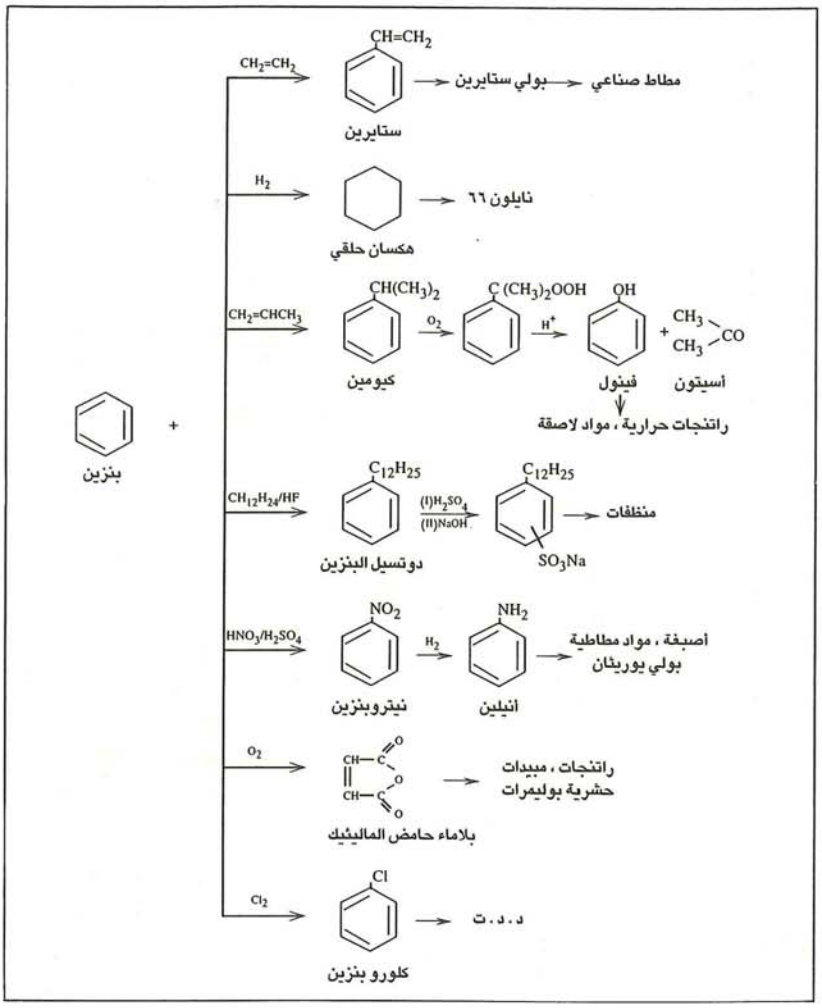
يستخدم البنزين للحصول على العديد من المركبات الكيميائية المستخدمة في العديد من الصناعات ، شكل (٥) .

● التولووين

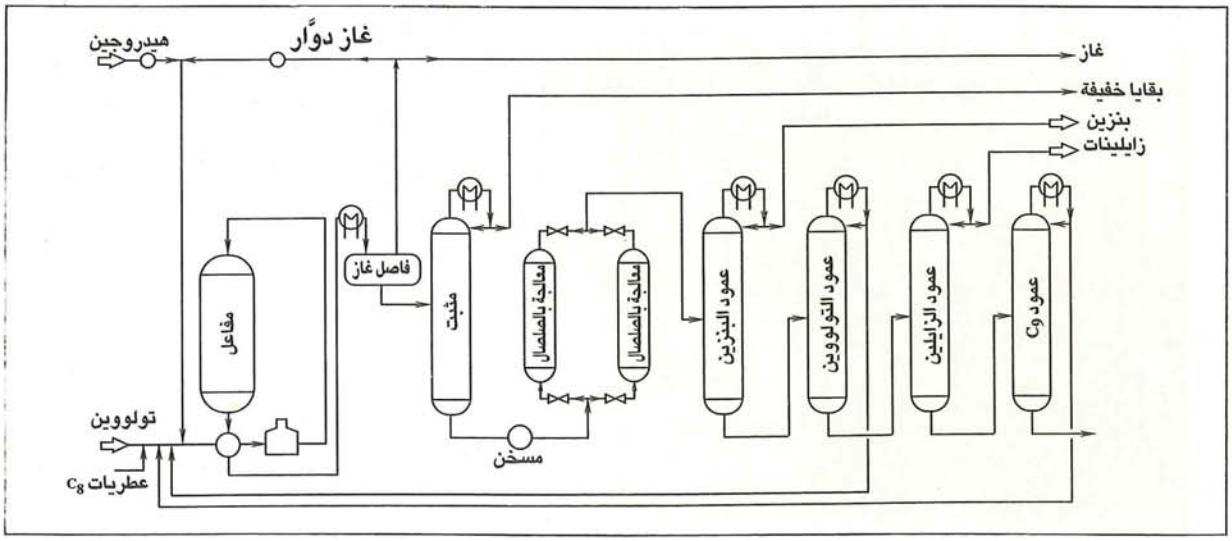
سائل هيدروكربوني متطاير قابل للإلتهاب عديم اللون ذو رائحة عطرية.

يتم فصل التولووين من القطارة الناتجة عن إعادة التشكيل الحفزي للنفثا باستخدام التقطير الأزيوتروبي و التقطير الإستخلاصي و الإستخلاص بالمذيبات أو بطريقة الإدمصاص الإنتقائي على السيليكاجل .

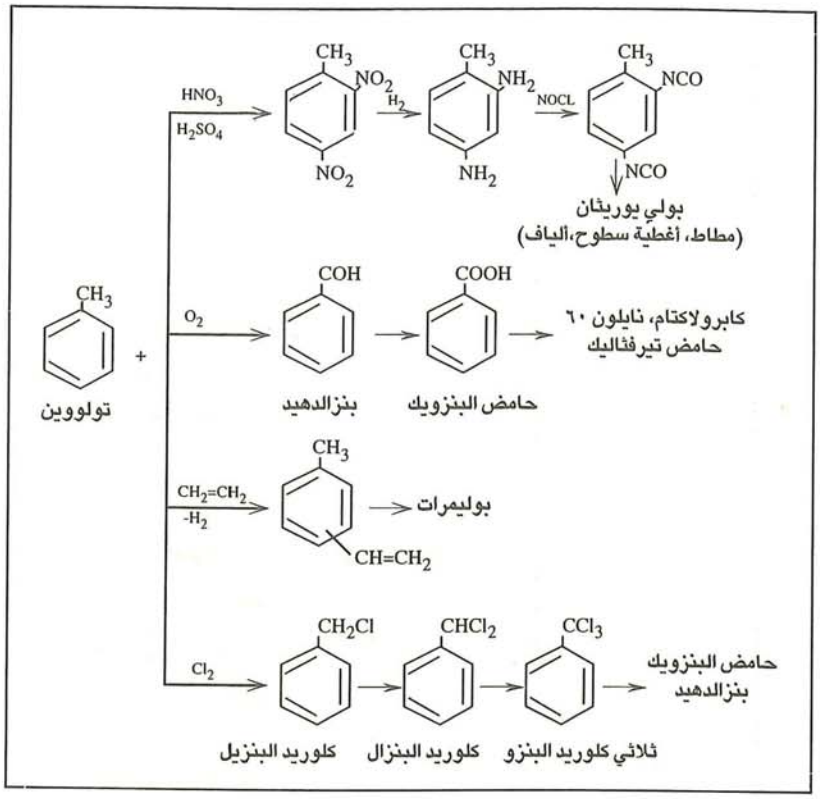
بدأ استخدام التولووين خلال الحرب العالمية الأولى في تحضير مركب ثلاثي نتروتولووين المستخدم كمادة متفجرة ، وحاليا يمكن إستخدامه كمذيب في العديد من الصناعات الكيميائية وكذلك في إنتاج العديد من المركبات البتروكيميائية مثل تحضير ثنائي أيزوسيانات وكلوريد



● شكل (٥) انتاج المركبات البتروكيميائية من البنزين .



● شكل (٤) مخطط الحصول على البنزين من التولووين .



● شكل (٦) انتاج المركبات البتروكيميائية من التولووين .

البنـزيل وميثيل ستـايـرين وحـامض التيرفثاليك وحامض البنزويك ، شكل (٦).

● الزايلينات

مركبـات عطريـة سائلـة عديمـة اللون ومتطـايرة ، قـابلة لـلإلتهـاب تتواجـد على شكل ثـلاث ممـاكبـات حسب مـواقع المتبادلات الميثيلية (Methyl groups) ، وتنتج هذه الماكبات بنسب متنوعة حسب عمليات الفصل ، ويـوضح الجـدول (٣) النسب

المركب	إعادة التشكيل الحفزي ٪	التحلل الحراري ٪
ايثيل بنزين	١٥ ـ ٢٥	٣٥ ـ ٥٠
بارا ـ زايلين	١٢ ـ ٢٢	١١ ـ ١٤
ميتا ـ زايلين	٣٥ ـ ٤٥	٢٥ ـ ٣٣
اورثو ـ زايلين	١٥ ـ ٢٥	١٣ ـ ٢٠

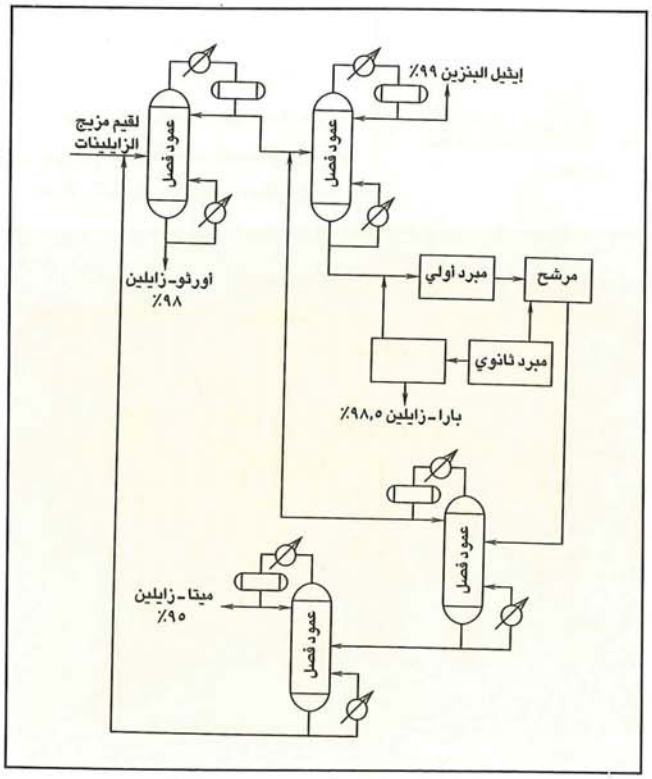
● جدول (٣) النسبة المئوية للزايلينات حسب طريقة الإنتاج .

النـاتجة من عمليات إعادة التشكيل الحفزي والتحلل الحراري للجازولين .

تعد عملية فصل الزايلينات بعضها عن بعض عملية صعبة نوعا ما وذلك لتقارب درجات غليانها ، غير أنـه يمكن فصل الأورثـو ـ زايلين بـالتقطير لإمتـلاكه درجة غليـان أعلى من الماكبات الأخرى ، أمـا إيثيل البنـزين فيمكن فصلـه أيضـا بالتقطير ولكن تعد عملية الفصل هذه مكلفة اقتصاديـاً لتقارب درجة غليانـه من درجات غليان الميتا ـ زايلين والبارا ـ زايلين.

ليس من السهل فصل ميتـا ـ زايلين عن بـارا ـ زايلـين بالتقطـير لتقـارب درجـات غليانهما (الفرق درجة مئوية واحدة) لذلك تطبق طـريقـة التبلور التجـزيئي حيث أنـه عنـدمـا يبرد مزيج العطـريـات ذات الثمان ذرات كـربـون (C 8) فإن بـارا ـ زايلين يتبلور أولا فيتم فصله ثم تعـاد بلورته مرة أخـرى للحصـول عليـه نقيـاً ، كما يمكن إستخـدام طـريقـة الإمتـزاز الإنتقـائي على مـادة صلبـة تتبعهـا عمليـة إستخـلاص بـالمذيب أو تقطير إستخـلاصي . وقـد أمكن بهذه الطريقـة فصل البـارا ـ زايلين بـدرجة نقاوة ٩٩,٥٪ ، ويوضح شكل (٧) مخطط فصل الـزايلينـات بـاستخـدام التقطير والتبلور .

يمكن زيادة إنتاج كل من أورثو ـ وبارا ـ زايلين وذلك بـاخضـاع مزيج من العطريات



● شكل (٧) مخطط فصل وتبلور الزايلينات .

ذات الثمان ذرات كربون إلى عملية تماكب حيث يتميز ميتا ــ زايلين بقدرته على ضم بروتون بشكل أسهل من باقي الماكبات الأخرى و يتم تماكب الميتا ـ زايلين في الطور السائل بوجود ثلاثي فلوريد البورون وفلوريد الهيدروجين عند درجة حرارة ٥٠٠م يتشكل كاتيون (Cation) ثم يلي ذلك سلسلة من تفاعلات انزياح المتبادلات الميثيلية (١، ٢) وذلك كما موضح في شكل (٨).

يتم فصل معقد ميتا ـ زايلين عن أورثو ـ وبارا ـ زايلين بالتقطير ثم بتطبيق طريقة التبلور التجزيئي يمكن فصل بارازيلين عن أورثوزايلين .

بالإضافة إلى تفاعلات التماكب المذكورة فإن قسماً من المركبات قد يخضع إلى تفاعل إعادة ترتيب بين الجزيئات (Disproportionation) ينجم عنها تكوين التولووين ومتعدد ميثيل البنزين ، كما يمكن الحصول على الزايلينات من تفاعل إيثيل البنزين في الطور البخاري مع الهيدروجين فوق حافز ثنائي المراكز الفعالة من أجل تفاعل التماكب وتفاعل نزع الهيدروجين (معدن) يؤدى إلى تشكل الألكين الحلقي الذي يتحول بدوره إلى زايلينات .

تستخدم الزايلينات في إنتاج أحماض الفثاليك التى يمكن إستخدامها في العديد من الصناعات البتروكميائية ، ويتم ذلك بأكسدة الماكبات الزايلينية في الطور البخاري عند درجات حرارة مرتفعة فوق حافز معدني محمول على أكسيد الفاناديوم وذلك كما موضح في شكل (٩) .

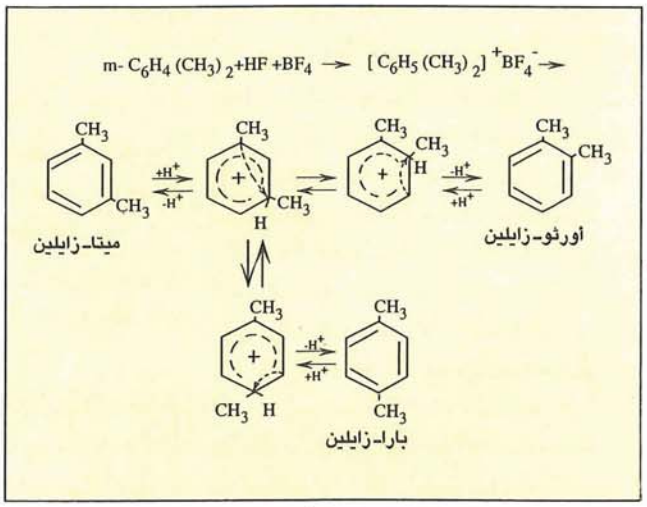
إسم المركب	درجة الغليان/مْ	درجة التجمد/مْ	النسبة المئوية في C_9
آيزوبروبيل البنزين	١٥٢,٤٠	ـ ٩٦,٠	٠,٢
بروبيل البنزين	١٥٩,٢٢	ـ ٩٩,٥	ــ
١ ـ ميثيل ـ ٣ ـ ايثيل البنزين	١٦١,٥٠	ـ ٩٥,٠	٧,٤
١ ـ ميثيل ـ ٤ ـ ايثيل البنزين	١٦٢,٥٠	ـ ٦٣,٧	٣,٤
١، ٣، ٥ ـ ثلاثي ميثيل البنزين	١٦٤,٦٠	ـ ٤٤,٨	١٠,٥
١ ـ ميثيل ـ ٢ ـ إيثيل البنزين	١٦٥,١٠	ـ ٨٨,١	٣,٥
١، ٢، ٤ ـ ثلاثي ميثيل البنزين	١٦٩,١٧	ـ ٤٤,١	٤٢,٤
١، ٢، ٣ ـ ثلاثي ميثيل البنزين	١٧٦,١٠	ـ ٢٥,٤	٧,٨

● جدول (٤) أهم مركبات العطريات الثقيلة وخواصها الفيزيائية .

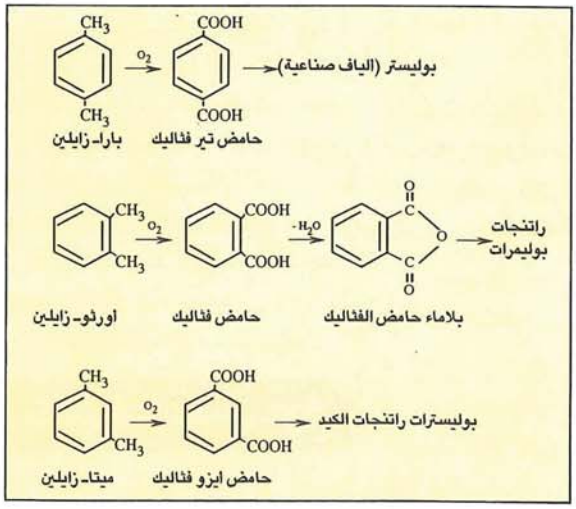
العطريات الثقيلة

تعد العطريات ذات التسع والعشر ذرات كربون من أهم المركبات العطرية في الصناعات البتروكميائية ، ويوضح الجدول (٤) تلك المركبات وخواصها الفيزيائية .

يعد ١،٢،٤ ــ ثلاثي ميثيل البنزين من أهم المركبات العطرية ذات التسع ذرات كربون ، ويمكن فصله بالتقطير بدرجة نقاوة تصل إلى ٩٥٪ . تستخدم العطريات الثقيلة ذات التسع ذرات كربون في صناعة الدهانات كمذيبات أو يتم أكسدتها في الطور البخاري بوجود البروم فتتحول إلى مركبات كربوكسية تستخدم في صناعة الراتنجات الألكيدية (Alkyls) ، وهي تحدث نتيجة تفاعلات تكاثف بين أحماض وكحولات متعددة الوظائف مثل تفاعل بلا ماء حامض الفثاليك مع الجليسرول حيث تتشكل الإستيرات (Esters) وتتكاثف مع بعضها لتعطي بوليمرات متعارضة .



● شكل (٨) تفاعلات التماكب في الزايلينات .



● شكل (٩) أكسدة الماكبات الزايلينية .