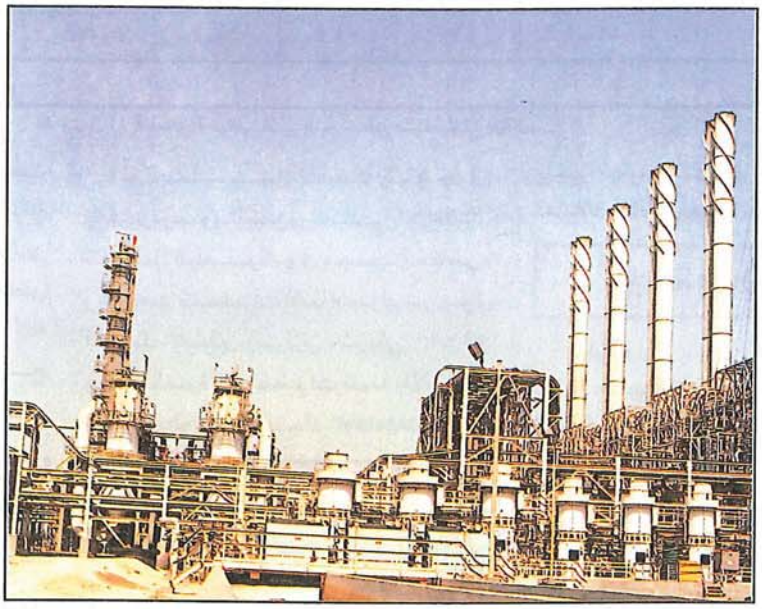
المشتقات البتروكيميائية من الإيثيلين

أ . عبد الله محمد العبد الرحمن

الإيثيلين ($CH_2 = CH_2$) مركب هيدروكربوني أو ليفيني بسيط ،غير مشبع ، ترتبط ذرتا الكربون فيه برابطة مضاعفة تتسبب في شدة فعاليته مع مواد الكتروفيلية مما يجعله يدخل في كثير من التفاعلات الكيميائية مثل:ـ تفاعلات الإضافة ، الأكسدة ، البلمرة ، الألكلة ، الهلجنة ، وغيرها.



ينتج الإيثيلين من الإيثان ، والبروبان (٦٢٪)، غازات المصافي المحتوية على الإيثان ، والبروبان (٢٥٪) ، والنفثا بأنواعها :ـ الخفيفة ، والمتوسطة ، والثقيلة ـ وزيت الغاز ، والجازولين الطبيعي (١٣٪) ، وتتضمن خطوات صناعة الإيثيلين من هذه المصادر : التكسير ، الانضغاط ، وأخيراً التنقية.

ويعد الإيثيلين من أهم المواد الخام لتصنيع المنتجات البتروكيميائية وأكثرها إنتاجاً حيث يعد المادة الأساس الخام لكثير من المنتجات البتروكيميائية ، وتستخدم معظم مشتقاته في إنتاج البلاستيك والمواد المعتاده للتجمد والألياف والمذيبات ، وسيتناول هذا المقال إنتاج ، وتطبيقات بعض مشتقات الإيثيلين . أما المواد الوسيطة المنتجة من الإيثيلين فسيتناول بعضها المقال الذي يليه.

أكسيد الإيثيلين

أكسيد الإيثيلين (Ethylene Oxide) أكثر أنواع الإيبوكسيدات الأليفاتية أهمية تجارية ، وهو غاز في درجة حرارة الغرفة عديم اللون ، سام ، قابل للاشتعال ، يمتزج بالماء والكحول الإيثلي وكثير من المذيبات العضوية ، وهو فعال جداً ، ويتفكك عند درجة حرارة ٤٠٠°م إلى الاكسجين والإيثيلين.

يوضح الجدول (١) بعض الخواص الفيزيائية لأكسيد الإيثيلين وبعض مشتقات الإيثيلين الأخرى .

تم تصنيع أكسيد الإيثيلين في السابق بعملية الكلورهيدرين (Chlorohydrin Process) حيث يتفاعل الإيثيلين مع الكلور والماء لينتج إيثيلين الكلورهيدرين في الخطوة الأولي ، بعدها تتم معالجة إيثيلين الكلورهيدرين بهيدروكسيد الكالسيوم لإنتاج أكسيد الإيثيلين ، معادلة (١) و (٢) جدول (٢) .

وينتج عن هذه العملية كمية كبيرة من أكسيد الإيثيلين ، ومن عيوبها : أنها مكلفة إذ تستهلك كميات كبيرة من الكلور ، كما أنها تكوِّن كلوريد الكالسيوم ـ كمركب جانبي ـ بكميات كبيرة . وبدأت أهمية أكسيد الإيثيلين في الصناعة بعد إنتاجه بالأكسدة المباشرة (Direct Oxidation) للإيثيلين التي حلت محل العملية السابقة بوجود الهواء أو الأكسجين وباستخدام أكسيد الفضة (Ag_2O) كمحفِّز وذلك وفقاً لما يلي :ـ

$$CH_2 = CH_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2C - CH_2 \quad (O)$$

تعد هذه العملية الأكثر استخداماً في معظم الصناعات لأكسيد الإيثيلين ، وفيها يتم إمرار مخلوط من الإيثيلين والأكسجين في مفاعل أنبوبي (Tubular Reactaor) يحتوي على الفضة المحملة على الألومينا مع مواد مساندة من مركبات العناصر القلوية ، والقلوية الأرضية مثل السيزيوم، والباريوم ، ومن شروط التفاعل أن يكون المفاعل عند درجة حرارة ٢٠٠ ـ ٣٠٠م، وضغط ١٠ ـ ٣٠ ضغط جوي حيث يمتز الأكسجين على سطح الفضة ليبدأ التفاعل ،

الصفة / المركب	الوزن الجزيئي	الكثافة عند ٢٠°م (جم/سم٣)	درجة الانصهار (°م)	درجة الغليان (°م)	درجة الاشتعال (°م)	حدود الانفجار في الهواء ٪	نقطة الوميض (°م)	كثافة البخار
أكسيد الإيثيلين	٤٤,٠٥	٠,٨٦٩	١١٢,٢-	١٠,٤	٤٢٩	٣-١٠٠	١٨- *	١,٤٩
جلايكول الإيثيلين	٦٢,٠٧	١,١١٣	١٢,٦-	١٩٧,٣	٤٠٠	٣,٥	١١٦ **	٢,١٤
الأسيتالدهيد	٤٤,٠٥	٠,٧٧٩	١٢٣,٥-	٢٠,٤	١٧٥	٤-٥٧	٣٨- **	١,٥٢
الأمين الإيثيلي الأحادي	٦١,٠٨	١,٠٢٠	١٠,٣	١٧٠,٣	٤١٠	٥,٥-١٧	٩٤,٥ **	٢,١٠
الأمين الإيثيلي الثنائي	١٠٥,٠١	١,١٠٠	٢٧,٤	٢٨٦,٥	٣٦٥	-	١٧٦,٠ **	٣,٧٠
الأمين الإيثيلي الثلاثي	١٤٩,٠٢	١,١٢٠	٢١,٦	٣٣٦,١	٣٢٥	-	١٩٢ **	٥,١٠
حامض الخل	٦٠,٠٥	١,٠٤٩	١٦,٧	١١٨,٢	٤٢٧	٤-١٦	٤٢ **	٢,٠٧
خلات الفينيل	٨٦,٠٩	٠,٩٣١	١٠٠,٢-	٧٢,٣	٤٢٧	٢,٦-١٣,٤	٨- *	٣,٠٠
الإيثانول	٤٦,٠٧	٠,٧٨٩	١١٤,١-	٧٨,٣	٤٢٣	٣,٣-١٩	١٣ **	١,٥٩

* للوعاء المفتوح ** للوعاء المغلق

● جدول (١) بعض الخواص الفيزيائية لبعض مشتقات الإيثيلين .

ونظراً لأن التفاعل طارد للحرارة فيجب الأخذ بعين الاعتبار كيفية التحكم في الحرارة الناتجة بأفضل الطرق ، ويؤدي عدم التحكم في الحرارة الناتجة إلى انخفاض فعالية المحفز ، وفقدان بعض الناتج ، كما أن التفاعل يصاحبه تكوين نواتج جانبية مثل الماء ، وثاني أكسيد الكربون ، وفقاً لما يلي :-

$$CH_2 = CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

ولتقليل النواتج الجانبية يشترط أن يكون تركيز الأكسجين في مخلوط التفاعل أقل من ٩٪ ، كما يفضل استخدام الأكسجين بدلاً من الهواء لأنه يعطي ناتجا أكبر ، وبأقل كلفة.

يستخدم أكسيد الإيثيلين كلقيم لكثير من المنتجات البتروكيميائية الوسطية والنهائية حيث يتميز بفعاليته الشديدة ، ومن أهم استخدامات أكسيد الإيثيلين إنتاج جليكول الإيثيلين الذي يستهلك في صناعته معظم إنتاج الإيثيلين.

يستخدم أكسيد الإيثيلين كذلك في صناعة البولي إستر ، والإيثوكسالات ، والأمينات الإيثيلية ، وجليكول الإيثر ، وثنائي ، وثلاثي جليكول الإيثيلين ، والبوليول ، كما أنه يدخل في صناعة الأصباغ والمنظفات والأغراض الطبية والبوليمرات .

يمكن لأكسيد الإيثيلين أن يتبلمر بوجود الكحول كبادىء (Initiator) لتفاعل البلمرة ، وفي وجود أحماض ، وقواعد كمحفزات لإنتاج بوليمر بولي أكسيد الإيثيلين (بوزن جزيئي ١٠٠٠). وتتم البلمرة على خطوات تبدأ بالابتداء (Initiation) ، ثم الامتداد (Propagation) ، وأخيراً نهاية التفاعل (Termination) وفقاً لمعادلات التفاعل جدول (٣) .

جليكول الإيثيلين

جليكول الإيثيلين (Ethylene Glycol - EG) سائل عديم اللون والرائحة ، يمتزج بشدة في الماء، والإيثانول ، ويتفاعل بشدة

رقم	المعادلة
١	$CH_2 = CH_2 + Cl_2 + H_2O \xrightarrow{10\text{-}50^\circ C} \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}} + HCl$
٢	$2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}} + Ca(OH)_2 \xrightarrow{100^\circ C} 2\underset{\displaystyle O}{\underset{/\ \backslash}{CH_2}} - CH_2 + CaCl_2 + 2H_2O$
٣	$CH = CH + CH_3COOH \xrightarrow{NaOH} CH_2 = CH\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}O - CH_3 + H_2O$
٤	$2CH_2 = CH_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow \underset{\text{خلات الفينيل}}{2CH_2 = CH\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}O - CH_3} + 2H_2O$
٥	$3CH_2 = CH_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2SO_4H + (CH_3CH_2)_2SO_4$
٦	$CH_3CH_2SO_4H + (CH_3CH_2)_2SO_4 + 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{الإيثانول}}{3CH_3CH_2OH} + \underset{\text{(dil)}}{2H_2SO_4}$

● جدول (٢) معادلات تفاعل الإيثيلين ومشتقاته .

إبتداء :

$$CH_2-CH_2 + ROH \xrightarrow{NaOH} ROCH_2CH_2O^- + Na^+$$

إمتداد :

$$ROCH_2CH_2O^- + Na^+ + CH_2-CH_2 \longrightarrow ROCH_2CH_2OCH_2CH_2O^- + Na^+$$

إنتهاء :

$$RO(CH_2CH_2O)_n CH_2CH_2O^- + Na^+ + HCl \longrightarrow RO-(CH_2CH_2O)_{n+1}H + NaCl$$

● جدول (٣) معادلات تفاعل بلمرة أكسيد الإيثيلين .

مع حامض الكبريت .

يستخدم جليكول الإيثيلين في صناعة المنظفات ، وتجفيف الغازات ، وكمادة مضادة للتجمد ، ولصناعة البولي إستر ، وإنتاج بولي إيثيلين ترفثالات.

ينتج جليكول الإيثيلين بعدة طرق منها ما يلي :-

● طريقة التميؤ

تعد طريقة التميؤ (Hydration) لأكسيد الإيثيلين من أفضل الطرق لإنتاج جليكول الإيثيلين من الناحية الاقتصادية ، وهي تتم بتفاعل أكسيد الإيثيلين في حالته السائلة مع الماء بنسبة ١:١٠ عند درجة ٥٠-١٠٠°م ، وبوجود مقادير قليلة من حامض الكبريت (٠,٥ - ١٪) كمحفِّز.

وينجم عن التفاعل المذكور كذلك إنتاج ثنائي جليكول الإيثيلين (Diethylene Glycol - DEG) ، وثلاثي جليكول الإيثيلين (Tri ethylene glycol-TEG) كنواتج جانبية ، ويتم فصل تلك النواتج الجانبية من جليكول الإيثيلين كل على حدة حسب ما هو موضح في شكل (١) ، كما يمكن الحد منها بزيادة نسبة الماء إلى أكسيد الإيثيلين.

ومما يجدر ذكره أن وجود حامض الكبريت كمادة محفِّزة تتسبب في تآكل أبراج التفاعل ، ولذلك يجب إزالته من خليط التفاعل، وإضافة مواد مثبطة للتآكل.

● طريقة الأوكسي رين

تتم طريقة الأوكسي رين (oxirane Process) على خطوتين هما :-

* أكسدة الإيثيلين : وتتم بتفاعل الإيثيلين في الطور السائل مع الأكسجين بوجود حامض الخل ، وأكسيد التيليريوم كمادة محفزّة عند درجة حرارة ١٦٠°م وضغط ٢٨ جوي .

$$2CH_2=CH_2 + O_2 + 3CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_2COOCH_3 + CH_3COOCH_2CH_2OH + H_2O$$

* تحلل الخلات :- وتتم بوجود الماء ، وعند درجة ١٠٧ - ١٣٠°م ، وضغط ١٠٢ جوي حيث ينتج جليكول الإيثيلين واستعادة حامض الخل وأكسيد التيتانيوم

$$CH_3COOCH_2CH_2COOCH_3 + CH_3COOCH_2CH_2OH + 3H_2O \longrightarrow 2CH_2(OH)-CH_2(OH) + 3CH_3COOH$$

وعليه يكون صافي التفاعل كما يلي :-

$$2CH_2=CH_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 2CH_2(OH)-CH_2(OH)$$

ومن الصعوبات التي تواجه هذه الطريقة تآكل الأبراج بسبب طبيعة التفاعل.

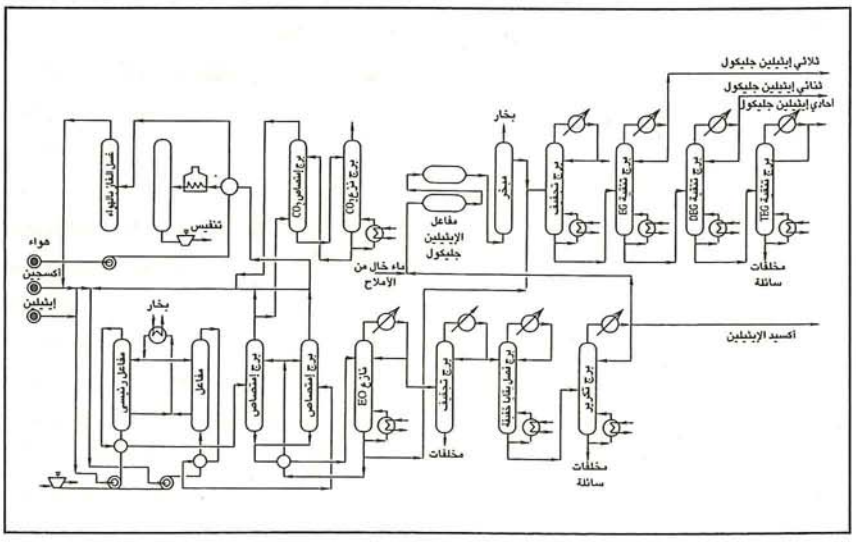
● طريقة تايجين

تتم طريقة تايجين (Teijin Process) بأكسدة ،وتميؤ الإيثيلين في محلول حامض الكلور وباستخدام كلوريد الثاليوم عند درجة حرارة ٦٠ - ٢٥٠°م.

$$2CH_2=CH_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 2CH_2(OH)-CH_2(OH)$$

● طرق أخرى

يمكن إنتاج جليكول الإيثيلين كذلك من غاز الاصطناع باستخدام معقد الروديوم كمحفز، وعند درجة حرارة ٢٣٠°م ، أو من تفاعل الفورمالدهيد مع أول أكسيد الكربون والماء عند درجة حرارة ١٥٠ - ٢٢٠م وضغط ٧٠٠ ضغط جوي وحامض الكبريت أو ثلاثي فلوريد البورن



● شكل (١) مخطط إنتاج جليكول الإيثيلين بطريقة التميؤ .

كمحفِّز ليتكون حامض الجليكوليك ، وبعد أسترة الحامض بالميثانول يتم هدرجة المنتج إلى جليكول الإيثيلين في الطور الغازي باستخدام محفز من كروميت النحاس عند درجات حرارة ٢٠٠م ــ ٢٥٠م وضغط يتراوح من ٢٠ ـ ٤٠ ضغط جوي مع كمية زائدة من الهيدروجين .

بولي إيثيلين جليكول

يتم إنتاج بولي إيثيلين جليكول (Pol-yethylene Glycol) بتفاعل أكسيد الإيثيلين ، وجليكول الإيثيلين ، أو ثنائي جليكول الإيثيلين حيث تكون درجة حرارة التفاعل ١٢٠ ــ ١٥٠م ، والضغط ٣ ضغط جوي بوجود محفِّز من مركبات العناصر القلوية مثل هيدروكسيد الصوديو م .

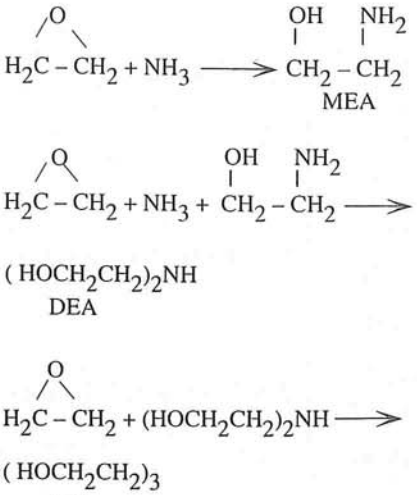
تستخدم بوليمرات بولي إيثيلين جليكول كمثبتات ، وفي صناعة الكريمات ، ومستحضرات التجميل، والمنظفات ، وصناعة الأدوية .

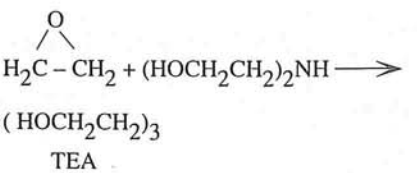
الأمينات الإيثيلية

الأمينات الإيثيلية (Ethanol Amines) تنقسم إلى الأحادية (Mono Ethanol Amine - MEA) ، والثنائية (Di Ethanol Amine - DEA)، والثلاثيه (Tri Ethanol Amine - TEA) .

من صفات الأمينات الإيثيلية الأحادية والثلاثية أنها سوائل لزجة ،عديمة اللون ، ذات رائحة تشبه الأمونيا ، ماصة للرطوبة ، وثاني أكسيد الكربون ، وتمتزج بالماء والإيثانول ، أما أمين الإيثيلين الثنائي فقد يكون في حالة لزجة ، أو متبلورا.

بدأ إنتاج الأمينات الإيثيلية – في السابق ـ من إيثيلين الكلورهيدرين والأمونيا ، وحديثاً يتم تصنيعها من أكسيد الإيثيلين بالتفاعل مع مخلوط الأمونيا (٢٥ ـ ٥٠٪) ، وعند درجة حرارة ٣٠ ـ ٤٠م ، وضغط جوي واحد تقريباً بنسبة جزء واحد من الإيثيلين إلى عشرة أجزاء من الأمونيا حيث يكون المنتج عبارة عن خليط من الأمينات الثلاثة بنسب ٧٥٪ ، ٢١٪ ، ٤٪ للأمين الأحادي ، الثنائي، والثلاثي على التوالي.





تتم زيادة إنتاج كل من الأمين الثنائي ، والثلاثي ، بازدياد نسبة أكسيد الإيثيلين إلى الأمونيا، وارتفاع درجة الحرارة ، والضغط.

تستخدم الأمينات الإيثيلية بكثرة كمركبات وسيطة لإنتاج المنظفات ، وخيوط الغزل ، ولإنتاج أمين الإيثيلين ، وكمثبطات للتآكل ، كما تستخدم في معالجة البترول ، والغاز ، ودباغة الجلود ، وإزالة الدهانات .

الأسيتالدهيد

الأسيتالدهيد (Acetaldehyde) سائل عديم اللون ، ذو رائحة نفاذة ، قابل للاشتعال يذوب في الماء ، ومعظم المذيبات العضوية .

أنتج الأسيتالدهيد بإزالة الهيدروجين من الإيثانول باستخدام النحاس ، كمحفِّز عند درجة حرارة ٢٢٥م ، وكذلك بتميؤ الأسيتلين ، أصبح معظم إنتاج الأسيتالدهيد يتم بعملية ووكرجيمي (Wacker Chemie Process) ، وذلك بأكسدة الإيثيلين بإستخدام محلول كلوريد البلاديوم ، وكلوريد النحاس كمحفِّزات ، وتتم عملية الأكسدة إما على خطوة واحدة ، وإما على خطوتين وذلك كما يلي :-

* **الخطوة الواحدة** :- وتتم بإمرار مزيج الإيثيلين والأكسجين (ويستخدم عادة زيادة من الإيثيلين لمنع حدوث انفجارات) في محلول المحفِّز عند درجة حرارة ١٣٠م، وضغط ٤٥ ضغط جوي ، ومن ثم يسترجع الأسيتالدهيد الناتج من المحلول المائي بواسطة التقطير، ويعاد تدوير الفائض من الإيثيلين، شكل (٢) .

* **الخطوتين** :- وتتم بأكسدة الإيثيلين بواسطة محاليل كلوريد البلاديوم ،والنحاس التي تجري في مفاعل واحد ، أما محاليل أملاح الفلزات المختزلة فتتم أكسدتها في مفاعل آخر، وتتم عملية الأكسدة عند درجة حرارة ١٣٠م ، وضغط ١٢٠ ضغط جوي ، ومن ثم يقطر الأسيتالدهيد ، وتعاد أكسدة محلول الكلوريد المختزل بالهواء.

تبدو عملية الخطوة الواحدة مشجعة اقتصادياً لكونها لا تحتاج إلا لمفاعل واحد، بينما الأخرى تحتاج لمفاعلين ، بيد أن هناك عوامل أخرى يفضل فيها عملية الخطوتين منها: تكلور الأكسجين في العملية ذات الخطوة الواحدة مما يستدعي وجود مصنع أكسجين ، وبالمقارنة بين العملتين يتضح أن هناك تقاربا في التكاليف.

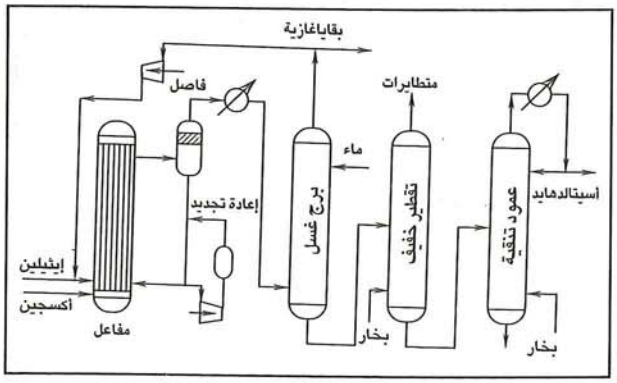
● تطبيقات الأسيتالدهيد

الأسيتالدهيد فعال جداً ، ويستخدم كلقيم لإنتاج كثير من المركبات البتروكيميائية مثل : حامض الخل ،وهكسيل إيثيل الكحول ، والبوتانول، وبولي خلات الفينيل ، والكلورال، والبولي أسيتالدهيد والبارا الدهيد ، وبلا ماء حامض الخل .

خلات الفينيل

خلات الفينيل (Vinyl Acetates) سوائل متطايرة ، عديمة اللون ،قابلة للاشتعال ، تذوب في العضوية مثل الكحولات ، والكيتونات ، والإسترات ، ويتبلمر إلى بولي خلات الفينيل .

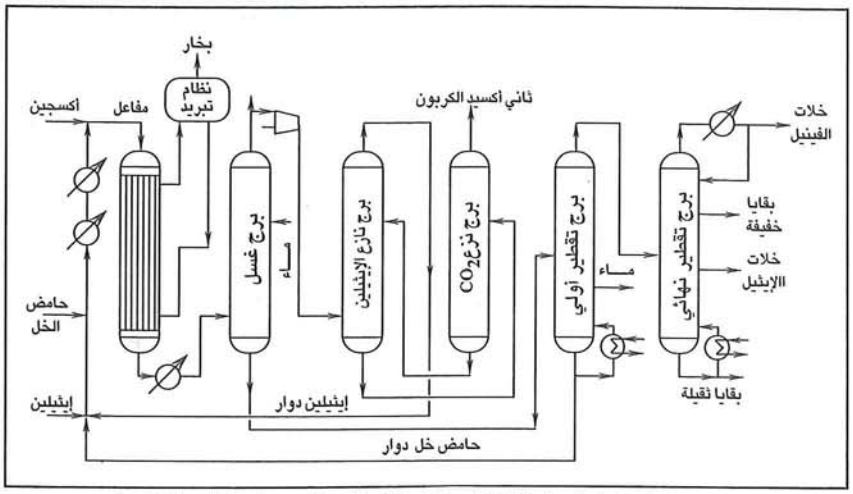
تم تصنيع خلات الفينيل سابقاً بواسطة تفاعل الأستيلين مع



● شكل (٢) مخطط إنتاج الأسيتالدهيد بالخطوة الواحدة .

حامض الخل بوجود محفز خلات الزئبق على الفحم عند درجة حرارة ٢٠٠م، معادلة التفاعل (٣)

أما الطريقة الحديثة لإنتاج خلات الفينيل فتتم بالأكسدة الحفزية للإيثيلين، وحامض الخل في الطور السائل، أو الغازي.



● شكل (٣) مخطط إنتاج خلات الفينيل بالأكسدة في الطور الغازي.

وتعد عملية الأكسدة في الطور السائل مشابهة لعملية إنتاج الأسيتالدهيد من الإيثيلين سالفة الذكر، وهي ليست مفضلة بسبب وجود بعض المشكلات كالتآكل وتكوّن مركبات جانبية، وعليه تعد عملية الأكسدة في الطور الغازي، شكل (٣) هي الأفضل، والمستخدمة حالياً، وهي تكون عند درجة حرارة ١٨٠ ـ ٢٠٠م، وضغط ٥ ـ ٩ ضغط جوي بوجود البلاديوم المحمل على الألومينا، أو خلات البوتاسيوم كمحفز، معادلة التفاعل (٤).

الإيثانول

الإيثانول (Ethanol) سائل عديم اللون، قابل للإشتعال، ومتطاير يمتزج بالماء، والإيثر، والبنزين، والأسيتون وكثير من المركبات العضوية، وقد بدأ تصنيع الإيثانول بواسطة التخمر (Fermintation) للسكريات حيث كان معظم إنتاجه يتم بهذه الطريقة، أما الآن فإن إنتاجه يتم إما بالتميؤ غير المباشر(Indirect Hydration) وإما بالتميؤ المباشر (Direct Hydration).

* **التميؤ غير المباشر** :- ويتم في البداية بإمرار الإيثيلين على حامض الكبريت المركز كمحفز لتكوين مخلوط من كبريتات الهيدروجين والإيثيلين، وثنائي إيثيل الكبريتات عند درجة حرارة ٦٠ ـ ٩٠م، وضغط ٢٠ ـ ٣٥ ضغط جوي، معادلة التفاعل (٥).

بعد ذلك يتم تحلل الكبريتات الناتجة حيث ينتج الإيثانول، وحامض الكبريت الذي يعاد استخدامه مرة أخرى بعد تركيزه، معادلة التفاعل (٦).

تؤدي هذه العملية إلى إنتاج مركبات جانبية مثل ثنائي إيثيل الإيثر، ومن عيوبها أنها تتم بخطوتين، وأنها تسبب تآكلا لوجود حامض الكبريت المركز فيها، هذا غير أنها تكلف طاقة كبيرة.

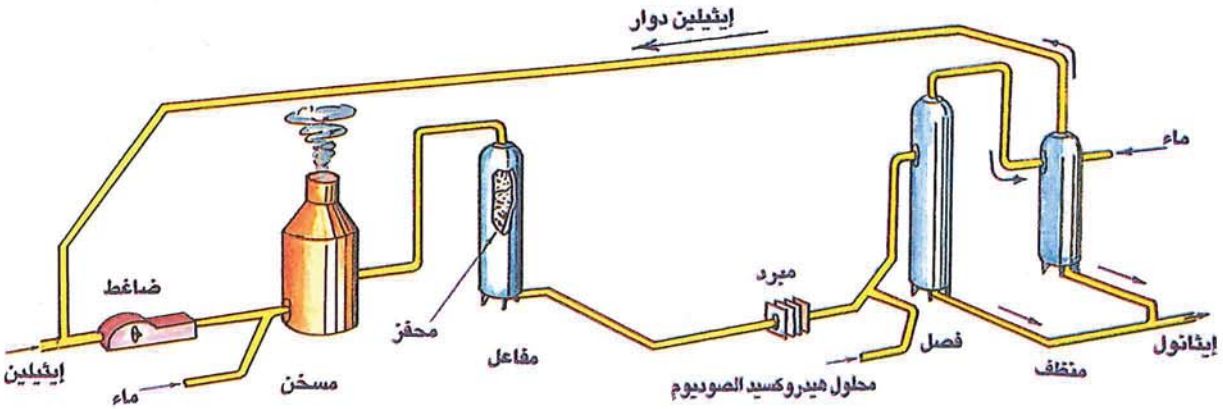
* **التميؤ المباشر** : وقد حلت طريقته محل العملية السابقة، وفيها يتم ضغط الإيثيلين إلى ضغط ٦٠ ـ ٨٠ ضغط جوي، ثم يخلط بالماء، ويسخن إلى درجة حرارة ٣٢٥م، ومن ثم يضخ المزيج في الحالة الغازية للمفاعل الذي يحتوي حامض الفسفور المحمل على السيلكا كمحفز، وبعد ذلك يدوّر الإيثيلين غير المتفاعل لاستخدامه، شكل (٤).

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

● تطبيقات الإيثانول

يستخدم الإيثانول كمذيب في كثير من التفاعلات، وكذلك لكثير من المواد كالأدوية، والمنظفات، والعطور، والدهانات، وكمركب وسطي لتصنيع الإسترات، وجليكول الإيثر، وحامض الخل، والأسيتالدهيد، وإيثيل الكلوريد، والبوتانول، والكلورال.

تستخدم خلات الفينيل لتصنيع البوليمرات، والبوليميرات التساهمية مثل بولي خلات الفينيل، ولتصنيع بولي فينيل الكحول، والأصباغ، والمواد اللاصقة والألياف.



● شكل (٤) إنتاج الإيثانول بالتميؤ المباشر.