المشتقات البتروكيميائية من البوتن

د. عدلي فضل العطار

البوتن مركب هيدروكربوني أوليفيني غير مشبع وحيد الرابطة المضاعفة يحتوى على أربع ذرات كربون ترتبط إحداها برابطة مضاعفة مع إحدى الذرات الثلاث الأخرى التي ترتبط فيما بينها بروابط أحادية .

يتميز البوتن بأنه غاز عند درجة حرارة الغرفة (٢٥° م) والضغط الجوي العادي (٧٦سم زئبق) ، وتوجد منه أربعة مماكبات ، ثلاثة منها (١ــ بوتن ، مفرون ــ ٢ بوتن ، مفروق ـ ٢ ــ بوتن) نظامية (Normal) أي على شكل سلسلة مستقيمة غير متفرعة ، والمماكب الرابع غير نظامي (آيزوبوتن) وهو على شكل سلسلة تتفرع منها مجموعة ميثيل (CH_3). يوضح الشكل (١) الفرق بين البوتنات النظامية وغير النظامية .

يتسبب وجود الرابطة المضاعفة للبوتن ـ والتي تتميز بنشاطها الكيميائي ـ في تفاعله مع مواد إلكتروفيلية عديدة ، كما أن تعدد مماكباته تجعله يكتسب أهمية كبرى ـ كمادة أولية ـ مع صناعة كثير من المنتجات البتروكيميائية . ومن أهم هذه المنتجات ما يلي: ـ

منتجات البوتنات النظامية

تعطي تفاعلات كل من مفروق ومقرون ـ ٢ ـ بوتن منتجات كيميائية متشابهة ، ولذلك يعامل هذان المماكبان كمركب واحد تحت إسم ٢ ـ بوتن ، كما أن هناك تفاعلات يعطي فيها كل من ١ ــ بوتن و ٢ ــ بوتن نفس النواتج كما في تفاعلات الحلمأة أي التحلل المائي (Hydrolysis) التي ينتج عنها تكوين كحول بيوتيلي ثانوي (Secondary Butyl Alcohol).

من أهم التطبيقات الصناعية للبوتنات النظامية ، شكل (٢) مايلي : ـ

● الكحول البيوتيلي الثانوي

ينتج الكحول البيوتيلي الثانوي (Secondary Butyl Alcohol - SBA) عن طريق تفاعل البوتنات النظامية مع حامض الكبريت ، ثم يلي ذلك حلمأة المزيج الناتج حسب المعادلة (١) جدول (١) .

يحدث التفاعل بنسبة ٨٥٪ عندما يكون البوتن في الطور السائل ، ومن شروطه أن تكون درجة الحرارة ٣٥°م وعند الضغط الجوي العادي ، وأن يكون تركيز المحفِّز (حامض الكبريت) ٧٥٪ .

ينتج الطن الواحد من البوتنات النظامية ١١٢٠ كيلو جرام من الكحول البيوتيلي، ومن أهم إستخدامات هذا الكحول (٩٠٪منه) إنتاج ميثيل إيثيل الكيتون .

● ميثيل إيثيل الكيتون

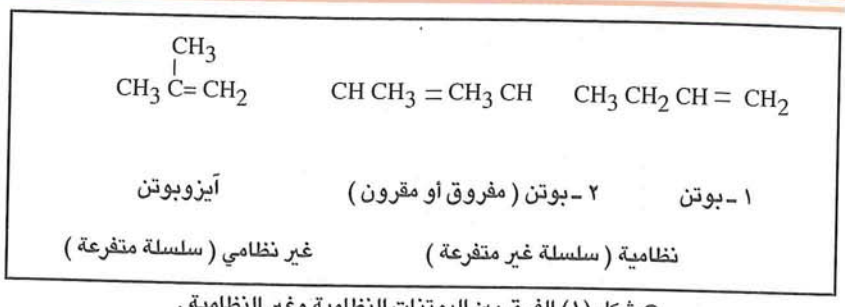
يمكن إنتاج ميثيل إيثيل الكيتون (Methyl Ethyl Ketone - MEK) مباشرة بأكسدة البوتنات النظامية في طورها السائل ، عند درجة حرارة ١٢٠°م ، وضغط ١٠ إلى ٢٠ ضغط جوي بوجود كل من كلوريد النحاس ($Cu\ Cl_2$) ، و كلوريد البلاديوم ($Pd\ Cl_2$) كمواد محفِّزة حيث يصل المردود الناتج عن التفاعل تحت هذه الظروف حوالي ٨٨٪ ، معادلة (٢) جدول(١).

ومن الطرق الأخرى لإنتاج ميثيل إيثيل الكيتون طريقة نزع الهيدروجين (أكسدة) من الكحول البيوتيلي الثانوي عند درجة ٤٠٠ ـ ٥٠٠°م، وضغط جوي عادي بوجود أكسيد الخارصين(ZnO) أو خليط من الخارصين والنحاس كمحفز، معادلة (٣) ، حيث يصل المردود بهذه الطريقة إلى٩٥٪ .

يستخدم ميثيل إيثيل الكيتون ـ أحياناً ـ كمذيب في مصافي البترول وكمذيب في العديد من التفاعلات ، ومن أهمها تفاعلاته إنتاج حامض التيرفثاليك (Terephthalic Acid) ، كما يستخدم في تحضير ميثيل البنتينول (Methyl Pentynol) المستعمل كمادة مانعة للتآكل .

● حامض الخل

ينتج حامض الخل (Acetic Acid) بعدة طرق صناعية منها : أكسدة الأسيتالدهيد ، أو أكسدة البوتنات النظامية عند درجة ٢٤٠ ــ ٢٧٥°م ، وضغط جوي عادي مع وجود فنادات التيتانيوم والألومينوم كمواد محفِّزة ، معادلة (٤) . وتصل نسبة المحصول الناتج عن هذه الطريقة حوالي ٧٠٪ .



● شكل (١) الفرق بين البوتنات النظامية وغير النظامية .

يبلغ الإنتاج العالمي لحامض الخل ١,٢٧ مليون طن سنوياً ، ويستهلك معظم الإنتاج لصناعة خلات الفينيل (Vinyl acetate) ، وخلات الإيثل (Ethyl acetate) ، وخلات البيوتيل (Butyl acetate) ، بجانب إنتاج بلا ماء حامض الخل .

● بلا ماء حامض الخل

ينتج بلا ماء حامض الخل (Acetic anhydride) أساساً بنزع الماء من حامض الخل ، عند درجة ٧٠٠ - ٨٠٠م ، وضغط ١٤ جوي ، بوجود فوسفات الإيثيل كمادة محفِّزة ، ويمكن بهذه الطريقة أن يصل المردود إلى ٨٩٪ ، و يمكن إنتاج بلا ماء حامض الخل من الأسيتون والأسيتالدهيد .

يستخدم بلا ماء حامض الخل في صناعة الإسترات ، وخاصة في الحالات التي لا يمكن فيها استخدام حامض الخل مباشرة مثل تصنيع الأسبيرين وفقاً للمعادلة الموضحة في شكل(٣) .

كما تعد خلات السيليلوز من أهم ن منتجات بلا ماء حامض الخل إذ يستهلك ٨٥٪ منه لإنتاجه ، وتقدر كمية إنتاج خلات السيليوز بثلاثة أرباع المليون طن سنوياً .

● بلا ماء حامض المالييك

يحضر بلا ماء حامض المالييك (Maleic Anhydride) بعدة طرق أهمها أكسدة البوتن عند درجة حرارة ٤٠٠ - ٤٤٠م وضغط ١,٧ ــ ٣,٤ جوي بوجود أكاسيد الموليبدنوم والفناديوم كمحفِّزات ،معادلة (٥) ، ويصل المردود إلى حوالي ٤٥٪ .

يستخدم بلا ماء حامض المالييك بصورة رئيسة في تحضير راتنجات (Resins) البولي إستر غير المشبعة التي تستخدم بدورها في صنع مواد تقوية أليياف الزجاج ذات الأغراض الصناعية المختلفة التي من بينها: صناعة القوارب ، وأطقم الحمامات ، وبعض أجزاء هياكل السيارات ، وكمواد ملونة ، ومشحمة .

ومن تطبيقات بلا ماء حامض المالييك كذلك استخدامه في تحسين خواص المواد البلاستيكية لأنه يتبلمر بصورة مشتركة مع المواد الأخرى ، ويستخدم في صناعة المبيدات الحشرية وإنتاج مادة هيدرازيد الماليئيك (Maleic Hydrazide) المستخدمة لتنظيم نمو النبات.

● البولي بوتن

ينتج البولي بوتن (Polybutene) ببلمرة البوتن ـ١ عند درجة حرارة منخفضة في وجود حامض لويس (كلوريد الألومينوم أو ثلاثي فلوريد البورن) كمحفِّز .

يعد البولي بوتن من أحدث بوليمرات الأوليفينات ، وهو نوع من اللدائن المطاوعة حرارياً (Thermoplastic) ذات الأوزان الجزيئية العالية جداً التي تتصف بالمرونة ، والنعومة ، ومقاومة الكسر ، وبهذا وجد سوقاً رائجة في صناعة الأنابيب و الرقائق .

تبلغ كثافة البولي بوتن ٠,٩ جم/سم٣ ، وهو لايذوب في الأحماض ، أو القواعد القوية ولكنه يذوب في المذيبات الهيدروكربونية الحلقية ، أو المذيبات الكلورية .

يستخدم البولي بوتن في مجالات صناعية عدة منها ما يلي : ـ

١ ــ في الرقائق والصفائح وخاصة أغلفة الأغذية .

٢ ــ في أنابيب المياه الباردة والحارة ، وتوزيع المياه الساخنة المتصلة بتجهيزات التسخين بالطاقة الشمسية ، وفي أنابيب الرى بالتنقيط .

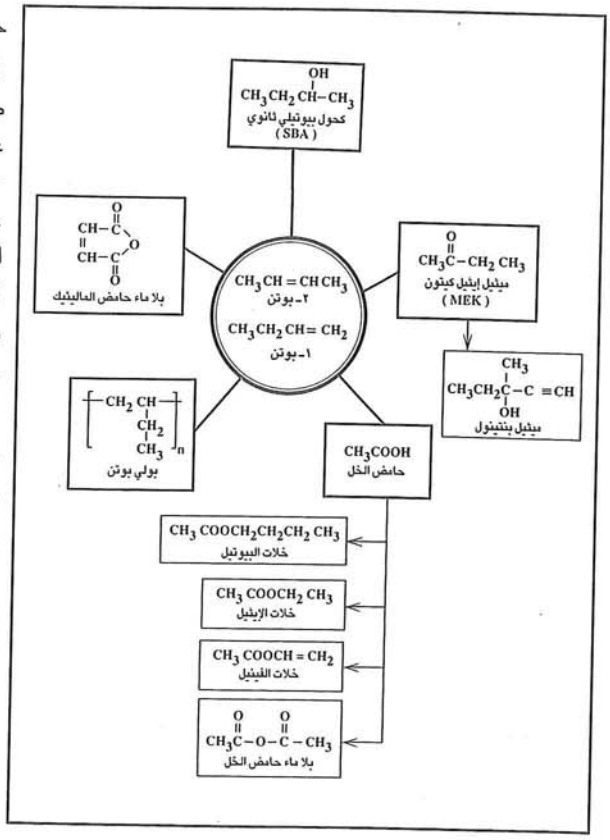
٣ ــ لصنع أنابيب مقاومة للأحماض الكيميائية .

٤ ــ كمادة عازلة للأسلاك والكابلات الكهربائية .

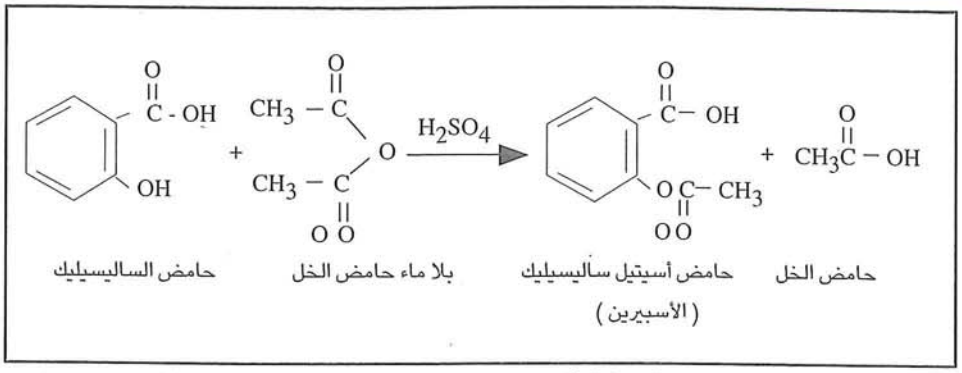
٥ ــ كمادة إضافة للبولي إيثيلين منخفض الكثافة ، وعالي الكثافة .

الآيزوبوتن

لايستخدم الآيزوبوتن (Isobutene) على نطاق واسع كمادة وسيطة لأن العديد من مشتقاته يحتوى على مجموعة البوتيل الثالثي (Tertiary Butyl) الفعالة التي



● شكل (٢) البوتنات النظامية وبعض منتجاتها .



● شكل (٣) تفاعل بلا ماء حامض الخل مع حامض الساليسيليك .

تتحول مرة أخرى إلى الأيزوبوتن ، ومن أمثلة ذلك الكحول البيوتيلي الثالثي ومشتقاته .

ومن التفاعلات الهامة للآيزوبوتن أنه يتضاعف (Dimerize) بسهولة مع نفسه ، أو مع الأوليفينات الأخرى لينتج أوليفينات ذات وزن جزيئي كبير ، ومن أمثلة ذلك ثنائي الآيزوبوتن والهبتن . ومن أهم المنتجات البتروكيميائية للآيزوبوتن ، شكل (٤) ما يلي: -

● الكحول البيوتيلي الثالثي

يتم إنتاج الكحول البوتيلي الثالثي (Tertiary Butyl Alcohol - TBA) بنفس الطريقة التي ينتج بها الكحول البيوتيلي الثانوي ، وذلك بأسترة الآيزوبوتن في الطور السائل مع وجود حامض الكبريت بتركيز ٥٠ ـ ٦٥٪ وعند درجة حرارة ١٠ ـ ٣٠م ، معادلة (٦).

تبلغ نسبة المردود المنتج بهذه الطريقة ٩٥٪ .

يستخدم الكحول البيوتيلي الثالثي كمذيب ، وكمادة أولية لإنتاج الميثاكريلات المستخدمة لإنتاج بعض البوليمرات .

● ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر

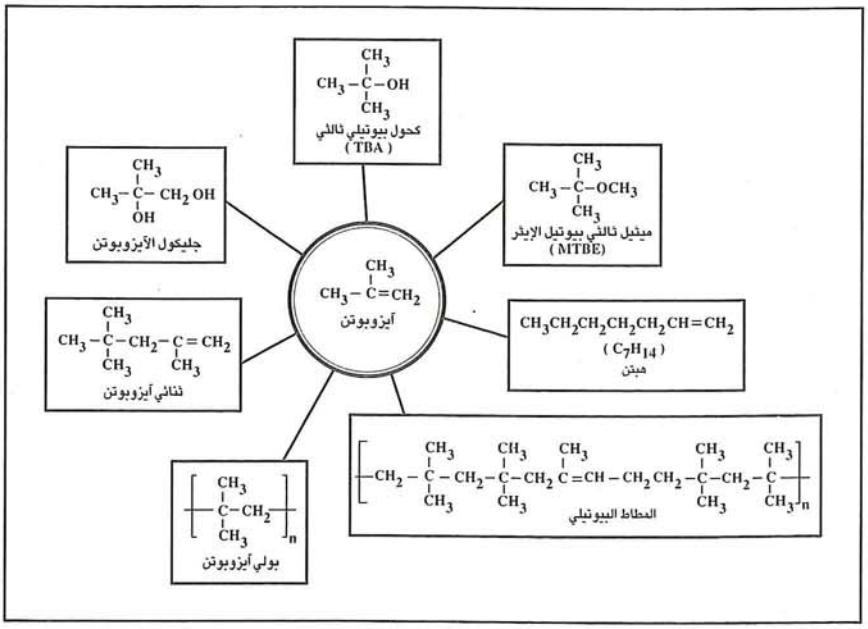
تعد مادة ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر (Methyl Tertiary Butyl Ether - MTBE) من أهم المواد المصنعة من الآيزوبوتن ، حيث يتم إنتاجها بتفاعل الآيزوبوتن في الطور السائل مع الميثانول عند درجة حرارة ٤٠ ـ ١٢٠م ، و ٧ ـ ١٤ ضغط جوي بوجود راتنج بولي ستايرين المسلفن (Sulphonated Polystyrene Resin) كمحفز ، معادلة (٧) . تبلغ نسبة المحصول المنتج بهذه الطريقة ٩٥٪ .

يستخدم ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر بصفة أساس كمادة تضاف إلى بنزين السيارات للمساعدة في رفع رقم الأوكتان (Octane Number) إذ ثبت أن رباعي إيثيل الرصاص الذي يضاف للغرض نفسه يتسبب في تلوث البيئة بمادة الرصاص ، ويسمى الوقود المضاف إليه ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر (بنسبة ٥ ــ ٧٪) بالبنزين النظيف لأنه يقلل من انبعاث غاز أول أكسيد الكربون ، والهيدروكربونات غير المحترقة التي تنبعث من عوادم السيارات .

ومن خواص ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر أنه سائل سهل التخزين والتعامل معه ، تبلغ درجة غليانه ٥٥م ، وكثافته ٠,٧٤ جم/سم٣. كما أنه يمتزج بنسب مختلفة بالهيدروكربونات ، ويصل رقمه الأوكتاني إلى ١١٧ ، ومن خواص ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر سهولة تكسيره لإنتاج مادة الآيزوبوتن عالي النقاوة الذي يستخدم لأغراض صناعية ، منها : إنتاج المطاط البيوتيلي ، والبولي أيزوبوتن ، وميثيل أكريلونيتريل عندما تبلغ نسبة النقاوة ٩٩٪ ، وإنتاج الأيزوبرين ، وحامض ميثيل أكريلونيتريل عندما تبلغ نسبة النقاوة ٩٠٪ ، وإنتاج الكحول البيوتيلي الثالثي ، وثنائي الايزوبوتن عند نسبة نقاوة ٥٠٪ .

بلغ الإنتاج العالمي لمادة ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر عام ١٩٨٠م حوالي مليون طن، وارتفع عام ١٩٩٠م إلى ثلاثة ملايين طن بسبب القوانين الصارمة التي اتخذتها بعض الدول للحد من التلوث البيئي بالرصاص .

تعد شركة سابك السعودية من أهم الشركات العالمية المنتجة لمادة ميثيل ثالثي بيوتيل الإ ثير ، وقد بلغ إنتاجها عام ١٩٨٨م نصف مليون طن ثم ارتفع عام ١٩٩٣م بزيادة الطلب العالمي لهذه المادة ليصل إلى حوالي مليوني طن .



● شكل (٤) الايزوبوتن وبعض منتجات البتروكيميائية .

● الهبتن

ينتج الهبتن (Heptene) من عملية تضاعف (Dimerization) بين غازي الآيزوبوتن والبروبلين عندما يمرر المزيج على حامض الفسفور أو كلوريد الألومينوم كمادة محفِّزة مما ينجم عنه تكوين مزيج من الهبتنات التي لا تختلف في صيغها الكيميائية (C_7H_{14}) ، ولكن تختلف في صيغها البنائية .

يستخدم خليط الهبتنات في صناعة ملدِّنات الفثالات (Phathalate Plasticizers) ، وفي تحسين عدد أوكتان جازولين السيارات .

● ثنائي الآيزوبوتن

ينتج ثنائي الآيزوبوتن (Diisobutene) من عملية تضاعف للأيزوبوتن بإمرار الغاز على حامض الكبريت .

يستخدم ثنائي الآيزوبوتن بصفة أساس في صناعة الفينول الأوكتيلي (Octyl Phenol) الذي يستخدم في صناعة المنظفات غير الأيونية (Nonionic detergents) ، وفي تحسين عدد أوكتان جازولين السيارات .

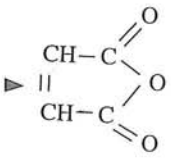
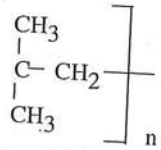
● المطاط البيوتيلي

ينتج المطاط البيوتيلي (Butyl Rubber -BR) بالبلمرة الكاتيونية (Cationic Polymerization) للآيزوبوتن (٩٧,٥ ٪) مع الآيزوبرين (٢,٥٪) عند درجة حرارة منخفضة (ـ ١٠٠م) ، بتفاعل من نوع فريدل كرافتس ، ومحفِّز من نوع حامض لويس مثل ثلاثي كلوريد الألومينوم وثلاثي فلوريد البورن .

يعتمد الوزن الجزيئي للبوليمر على درجة الحرارة التي يتم فيها التفاعل ، وظروف أخرى ، فكلما قلت درجة الحرارة ازداد الوزن الجزيئي للبوليمر .

يشترط لبلمرة الآيزوبوتن مع الآيزوبرين وجود كل منهما في حالة جافة ، وعلى درجة نقاوة عالية لا تقل عن ٩٩٪ و ٩٥٪ على التوالي .

وتجري البلمرة للمزيج باستخدا
ثلاثي كلوريد الألومينوم ، أو ثلاث
فلوريد البورن المذاب في كلوريد الميث
الجاف ذي درجة النقاوة العالية ، يستغر

رقم	
١	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ SBA
٢	$CH_3C(=O)CH_2CH_3$ MEK
٣	$CH_2CH_3 + H_2$ EK
٤	$2CH_3C(=O)OH$ حامض الخل
٥	 بلا ماء حامض الماليئيك
٦ -	$CH_3C(OH)(CH_3)CH_3$ TBA
٧	$CH_3C(CH_3)(CH_3)OCH_3$ MTBE
٨	 بولي ايزوبوت

● جدول (١)

بغية الحصول على منتج ذي وزن جزيئي وزن جزيئي عال .

يضاف إلى المطاط الناتج عن البلمرة ، شكل (٥) ، مادة ستيرات الخارصين (Zinc Stearate) لمنع تكتل رقائق البلمرة بعضها مع بعض ، ثم يلي ذلك إزالة الأوليفينات غير المتفاعلة بوساطة تعريض الناتج لضغط منخفض ، ومن ثم تمريره إلى وحدات ترشيح ، وتجفيف .

يتراوح الوزن الجزيئي للمطاط المنتج بالطريقة المذكورة أعلاه بين ٣٥٠ ألف و ٤٥٠ ألف وحدة وزنية جزيئية ، وهو يتميز باحتوائه على عدد قليل من الروابط المزدوجة التي يستفاد منها في إجراء عملية تقسية تسمى فلكنة (Vulcanization) تحدث بإضافة مادة الكبريت للمطاط ، وكلما زادت نسبة الآيزوبرين عن ١ ـ ٤ ٪ زادت نسبة مرونة المطاط بسبب وجود رابطتين مزدوجتين في الأيزوبرين ، وبالتالي يصبح أسهل فلكنة.

يمتاز المطاط البيوتيلي بثبات حراري وقوة عزل كهربي جيدة مع نفاذيةٍ قليلة جداً للغازات ، إضافة إلى مقاومة جيدة للمواد الكيميائية ، والمؤكسدة ، والظروف البيئية الأخرى مع معامل احتكاك عال .

تؤهل الصفات المذكورة للمطاط البيوتيلي استخدامه بصورة فعالة في إنتاج الأنابيب الداخلية لإطارات السيارات أو لطلاء الطبقة الداخلية للإطارات غير الأنبوبية (Tubless Tires) ، عليه يستخدم أكثر من ٥٠٪ منه في صناعة الإطارات ، ويستهلك الباقي في استعمالات أخرى مثل صناعة المساند المطاطية لأجزاء السيارة ، وأغلفة الكابلات ، والمعدات الميكانيكية .

● البولي آيزوبوتن

ينتج البولي آيزوبوتن بالبلمرة الكاتونية للآيزوبوتن في تفاعل شبيه بتفاعل بلمرة الآيزوبوتن مع الآيزوبرين ، ويشترط في التفاعل انخفاض درجة الحرارة دون الصفر المئوي ، ووجود محفِّز (ثلاثي فلوريد البورن أو ثلاثي كلوريد الألومينوم ، معادلة (٨) ، ويتم التفاعل بسرعة شديدة ، ويعتمد الوزن الجزيئي للبولي آيزوبوتن كما هو الحال في المطاط البيوتيلي على درجة حرارة الوسط الذي يجري فيه التفاعل إذ يتراوح ما بين ٣٢٠ وحدة وزنية جزيئية عند درجة حرارة (ـ ١٠ أم) و ٢٠٠٠ وحدة وزنية جزيئية عند درجة حرارة (ـ ١٠٠ أم).

تعتمد الخواص الفيزيائية للبولي آيزوبوتن على الوزن الجزيئي للبوليمر، فعندما يصل الوزن الجزيئي (٣٢٠) يكون سائلاً لزجاً عديم اللون (٠,٨٣ جم/سم٣) ، وعندما يرتفع وزنه إلى (٢٠٠٠) فانه يكون سائلاً مطاطياً أكثر كثافة (٩, جم/سم٣). وبصورة عامة يشغل البولي أيزوبوتين ـــ من حيث صفاته الفيزيائية والكيميائية ـ مكاناً وسطاً بين البلاستيك والمطاط .

يتصف النبولي أيزوبوتن بثبات كيميائي ، ومقاومة جيدة للحرارة ، ولا يسمح بنفاذ الغازات أو الماء ، ولهذا يمكن استخدامه ضد التآكل ، وكمادة عازلة للكهرباء .

ومن صفاته كذلك عدم قابليته للذوبان في الأحماض ، أو القواعد القوية ، ولكنه يذوب في المذيبات الهيدروكربونية مثل الهكسان ، والكلوروفورم ، ورباعي كلوريد الكربون .

يستخدم البولي آيزوبوتن في المجالات الصناعية الآتية : ـ

١ ـ كمادة لاصقة للورق ، والجلد ، والأخشاب ، وحفائض الأطفال .

٢ ـ كمادة مثبتة للزوجة في صناعة زيوت السيارات ، والمزلقات ، وزيوت المحركات ، وضواغط الهواء .

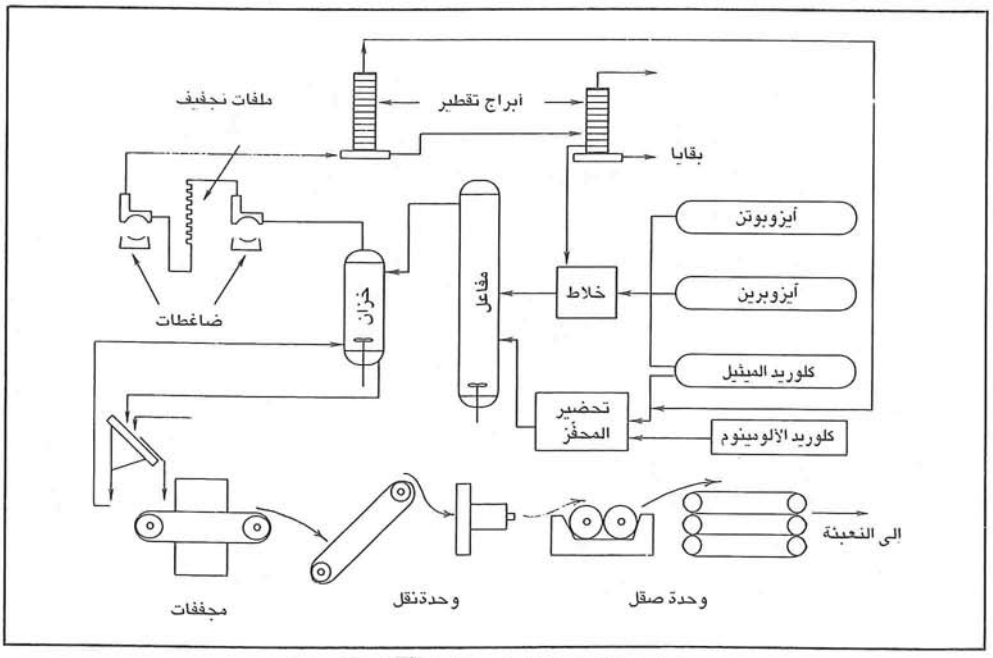
٣ ـ كمادة مغلفة للكابلات الكهربائية لحفظها من الرطوبة .

٤ ـ طلاء للأخشاب .

٥ ـ كمادة مالئة للشقوق والسطوح .

٦ ـ كراتنج من نوع الإيبوكسي (Epoxy) وذلك بعد أكسدته .

٧ ـ كمادة مضافة لأدوات التجميل في المساحيق وأدوات زينة النساء مثل كريمات الوجه واليدين والشعر لأنه لا يؤثر على بشرة الجسم .



● شكل (٥) المراحل الأساس لإنتاج المطاط البيوتيلي .