ألكيلات البنزين

أ. محمد عتيق الدوسري
أ. سامي عبدالله الفنتوخ

يعد البنزين (C_6H_6) من أهم المنتجات البتروكيميائية العطرية الأولية المستخدمة لإنتاج العديد من المركبات الوسطية والنهائية الهامة التي تستخدم في العديد من الصناعات البتروكيميائية مثل : صناعة البوليمرات ، والألياف الصناعية، والأصبغة ، والمنظفات، والمبيدات الحشرية ، والدهانات ، والمواد الصيدلانية ، والمذيبات ، وغيرها من الاستخدامات الأخرى .

يتم الحصول على البنزين من مصادر أساس مختلفة من أهمها النفط وذلك من عمليات التشكيل الحفزي للنفثا ، والتحليل الحراري للجازولين ، وعمليات تفاعلات الهيدروجين ، ونزع مجموعة الميثيل والتولووين، والزايلينات .

يستخدم معظم إنتاج البنزين في العالم في إنتاج العديد من المركبات الوسطية وأهمها ألكيلات البنزين مثل إيثيل البنزين ، والكيومين ، ودوتسيل البنزين ، يأتي بعد ذلك من حيث الأهمية نترو البنزين ، وبلاماء حمض الماليئيك ، وكلوروبنزين ، والهكسان الحلقي ، وغيرها، وتستخدم لإنتاج العديد من المنتجات البتروكيميائية النهائية . وسيتناول هذا المقال ألكيلات البنزين من حيث خصائصها ، طرق تصنيعها ، واستخداماتها في الصناعات البتروكيميائية.

صناعة ألكيلات البنزين

تتم صناعة ألكيلات البنزين بوساطة تفاعلات **فريدل ـ كرافتس** التي يتم فيها ألكلة البنزين بأوليفين بوجود محفزات من أحماض لويس (Lewis Acids) ، وعوامل مساعدة مثل : أحماض برونستد ، أو أكاسيد معدنية ، كما تتم الألكلة بإستخدام هاليدات الألكيل ، والكحولات ، والألكانات بوجود نفس المحفز مع عوامل مساعدة.

تستخدم معظم الطرق الصناعية الحالية الأوليفينات (الألكينات) كعوامل ألكلة ، لأنها تعد من أرخص المصادر المتوفرة لعمليات الألكلة صناعياً في الوقت الحاضر .

تتم عملية ألكلة البنزين بوساطة الأوليفين عند ظروف تشغيل متنوعة تعتمد على نوع الأوليفين ، والمحفز المستخدمين والمنتج المراد إنتاجه ، وتجري على مرحلتين هما :ـ

* **المرحلة الأولى :** يتم فيها تشكل معقد (Complex) وسطي من المحفز ، والأوليفين ، على شكل كربونيوم أيون(R^+) ، أو معقد مستقطب (Polarized Complex) ، أو زوج أيوني بين الأوليفين والمادة المحفزة .

المرحلة الثانية : ويتم فيها تفاعل الكربونيوم أيون ، أومعقد المحفز ـ أوليفين مع البنزين ، وتستبدل ذرة هيدروجين ، أو أكثر من حلقة البنزين بجذر ألكيل.

ومن أهم المحفزات المستخدمة في تفاعلات ألكلة **فريدل ـ كرافتس** للبنزين مايلي:ـ

* **محفزات هاليدات المعادن (أحماض لويس) :** ومنها ثلاثي كلوريد الألومينوم وثلاثي فلوريد البورون ، ورباعي كلوريد القصدير وغيرها ، ويعد ثلاثي كلوريد الألومينوم من أهم المحفزات المستخدمة صناعياً لإنتاج ألكيلات البنزين بوجود عامل مساعد من كلوريد الهيدروجين .
* **محفزات الأحماض البروتونية (أحماض برونستد) :** ومنها حامض الكبريت ، وحامض فلوريد الهيدروجين اللامائي ، وحامض الفوسفور ، وغيرها من الأحماض الأخرى الأقل أهمية ، ويعد هذا النوع من المحفزات أقل فعّالية من ثلاثي كلوريد الألومينوم ، أو هاليدات المعادن الفعّالة الأخرى ، ولذلك يعد أقل أهمية من أحماض لويس.

تجري بعض التفاعلات الثانوية أثناء عملية الألكلة مثل التماكب (التحول الآيزوميري) ، وانتقال مجموعة ألكيل بين حلقة بنزين وأخرى ، حيث يتشكل أحادي ، وثنائي ، وثلاثي ، ورباعي ، وأحياناً خماسي ، وسداسي ألكيل البنزين ، ويتوقف حدوث مثل هذه التفاعلات بالدرجة الأولى على النسبة الجزيئية للبنزين إلى الأوليفين ، وعلى ظروف التفاعل الأخرى .

وللحصول على مردود أكبر من أحادي ألكيل البنزين يعاد تدوير ألكيلات البنزين

العليا إلى المفاعل ثانية ، أو ترسل إلى وحدة التحول الآيزوميري .

إيثيل البنزين

يعد إيثيل البنزين أحد المنتجات البتروكيميائية الوسطية الهامة حيث يستخدم معظم إنتاجه في صناعة الستايرين ، ومن ثم صناعة البولي ستايرين كمنتج نهائي لإستخدامه في الكثير من المجالات الصناعية المتعددة .

● إنتاج إيثيل البنزين

ينتج إيثيل البنزين من تفاعل البنزين مع الإيثيلين بوجود مادة محفزة ، وعامل مساعد كما هو مبين في معادلة التفاعل(١) جدول (١). ومن أهم الطرق الصناعية المستخدمة ـ في الوقت الحاضر ـ لإنتاج إيثيل البنزين مايلي:ـ

١ ـ طريقة دو (Dow Process) : وتجري بأثيلة البنزين بنسبة جزيئية من البنزين إلى الإيثيلين ١:٢ بوجود محفز من ثلاثي كلوريد الألومينوم اللامائي ، وكمية قليلة كلوريد الهيدروجين كعامل مساعد .

٢ ـ طريقة مونسانتو (Monsanto process) : ويتم إنتاج إيثيل البنزين فيها بطريقة مستمرة تفاعل البنزين مع الإيثيلين باستخدام كمية قليلة جداً من كلوريد الألومينوم كمادة محفزة ، وكلوريد الهيدروجين كعامل مساعد في نظام ألكلة سائلة متجانسة عند درجة حرارة ١٤٠ ـ ٢٠٠م ، وأزمنة تفاعل طويلة ، ويبين الشكل (١) ، طريقة مونسانتو لإنتاج إيثيل البنزين حيث يتم إدخال البنزين الجاف ، والإيثيلين ، والمحفز ، والعامل المساعد بعضها مع بعض وبإستمرار إلى المفاعل ، وبعد إنتهاء التفاعل تتم عملية فصل إيثيل البنزين ، والمنتجات الأخرى التي يعاد تدويرها مرة أخرى للمفاعل .

٣ ـ طريقة حامض الفوسفور الصلب: وتجري فيها عملية الألكلة في الطور الغازي بوجود مادة محفزة (حامض الفوسفور) توضع في طبقة ثابتة من حبيبات داعمة من مادة الكيزلجور (Kieselghur) ، ويجرى التفاعل عند درجة حرارة ٢٠٠ ـ ٢٥٠°م ، وضغط ٣٥ ـ ٦٣ ضغط جوي مع نسبة جزيئية مرتفعة من البنزين إلى الإيثيلين تتراوح مابين ١:٥ إلى ١:١٠ للتقليل من نسبة تشكل إيثيلات البنزين العليا .

٤ ـ طريقة محفز الزيولايت : وتسمى أيضاً طريقة موبيل بدجر (Mobil / Badger) ، وتستخدم فيها مادة محفز صلبة من معدن الزيولايت (Zeolite Clay Mineral) تكون على شكل طبقة ثابتة ، وتجري العملية عند درجات حرارة ٤٠٠ ـ ٤٦٠°م، وضغط يتراوح مابين ١٤ إلى ٢٨ ضغط جوي مع نسبة جزيئية من البنزين إلى الايثيلين مابين ٥ : ١ إلى ٢٠ : ١ .

٥ ـ طريقة ألكار (Alkar Process) : وتعتمد على استعمال إيثيلين مخفف بالمقارنة مع الطرق الأخرى ، وعلى استخدام محفز من ثلاثي فلوريد البورون في الطبقة الثابتة عند درجات حرارة ٥٠ ـ ٢٥٠°م ، وضغط ١٤ ـ ٤٩ ضغط جوي مع نسبة جزيئية من البنزين إلى الإيثيلين ٢ : ١ ، ويعد المحفز المستخدم في هذه الطريقة أكثر فعالية من محفز حامض الفوسفور الصلب .

٦ ـ طرق أخرى حديثة: ومنها إجراء عملية الأثيلة اللامتجانسة بإستخدام محفزات من أحماض سائلة عالية النشاط محملة على داعم صلب ، وقد اقترحت محفزات مثل النافيون (راتنجات من الأحماض السلفونية المفلورة وغيرها) ، ولكن هذه العمليات مازالت قيد البحث والتطوير قبل تطبيقها في المجال الصناعي .

● استخدامات إيثيل البنزين:

يدخل إيثيل البنزين كمادة وسطية في كثير من الصناعات البتروكيميائية من أهمها :ـ

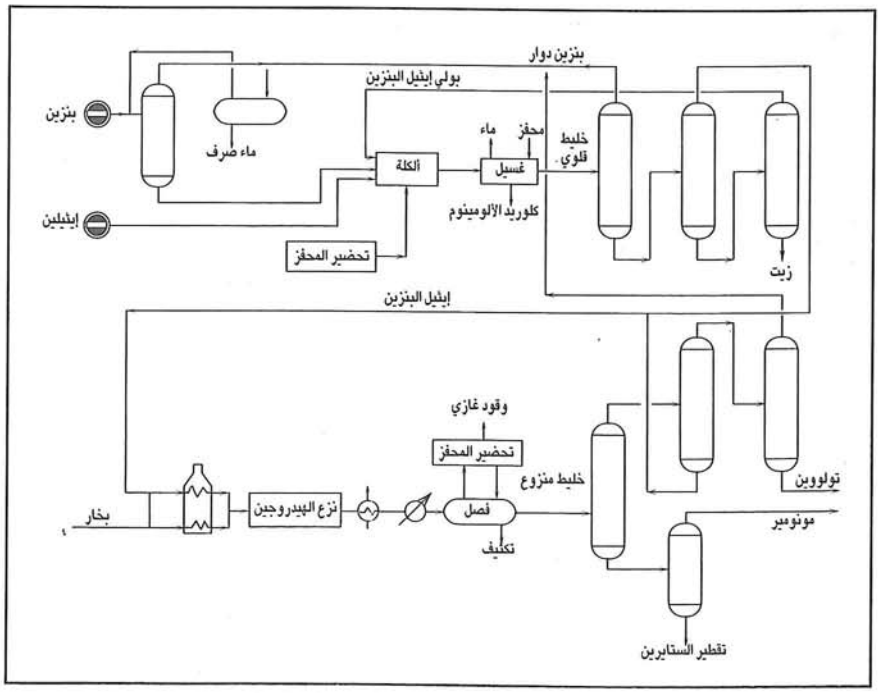
* **الستايرين :** وهو من أهم المونوميرات العطرية الوسطية إذ يستخدم لإنتاج البولي ستايرين ، وبوليمرات مشتركة أخرى .

ويتم إنتاج الستايرين عن طريق نزع الهيدروجين من إيثيل البنزين عند درجة حرارة تتراوح مابين ٦٠٠ إلى ٧٠٠°م ، وتحت الضغط الجوي بوجود مخفز من أكسيد الحديد ، أو أكسيد الكروم ، أو أكسيد الزنك ، معادلة التفاعل(٢) .

ويتم فصل المنتج بوساطة التقطير التجزيئي ، أو التقطير تحت ضغط مخفف (٣٠مليمتر زئبق) عند درجة حرارة ٥٤°م ، ويضاف للمنتج النهائي بعد تنقيته مادة مثبطة من الهيدروكينون لمنع بلمرته أثناء فترة التخزين .

* **البولي ستايرين :** وينتج عن بلمرة الستايرين ، وتعد مادة البولي ستايرين من أهم المواد البلاستيكية الحرارية اللدنة والمستعملة في مجالات متعددة ، وهي مادة صلبة ، هشة ، ذات وزن نوعي منخفض ، وثبات حراري مرتفع ، ودرجة امتصاص منخفضة جداً للماء ، ونقاط انصهار متنوعة .

يستعمل البولي ستايرين في العديد من الصناعات حيث يستخدم في صناعة الأجزاء الداخلية للسيارات ، وأوعية التغليف ، والتجهيزات الكهربائية ، والمفروشات ، والأدوات المنزلية ، ومواد



● شكل (١) طريقة مونسانتو لإنتاج إيثيل البنزين .

الديكور ، وكمادة عازلة للحرارة ، والكهرباء، والصوت ، والأجهزة الإلكترونية ، وغيرها.

● بوليمرات أخرى

يمكن للستايرين أن يتبلمر مع العديد من المونوميرات لإنتاج بوليمرات مختلفة الصفات ، فعلى سبيل المثال ينتج عن البلمرة المشتركة للستايرين مع الأكريلونتريل ، والبوتادايئين بوليمرات صلبة ذات خواص ميكانيكية فائقة الجودة يصنع منها أقلام الحبر ، وقطع المركبات الفضائية ، وغيرها .

الكيومين

يعد الكيومين (آيزو بروبيل البنزين ، أو ٢-فينيل البروبان) من أهم المركبات الهيدروكربونية العطرية المؤلكلة بعد التولوين وإيثيل البنزين حيث يستخدم في إنتاج العديد من المنتجات البتروكيميائية الوسطية ، والنهائية.

عُرف الكيومين عام ١٨٤١م عندما حضّر لأول مرة من حامض الكيوميك مع الكلس . أما استحضار الكيومين ومشتقاته بألكلة البنزين بالبروبلين باستخدام ثلاثي كلوريد الألومينوم ، فقد أعلن عنه عام ١٨٩٢م ، وفي عام ١٩١٥م تم استحضاره من النفط ، ويتم في الوقت الحاضر تصنيعه بألكلة البنزين بالبروبلين باستخدام أحماض لويس كما هو مبين في معادلة التفاعل (٣) .

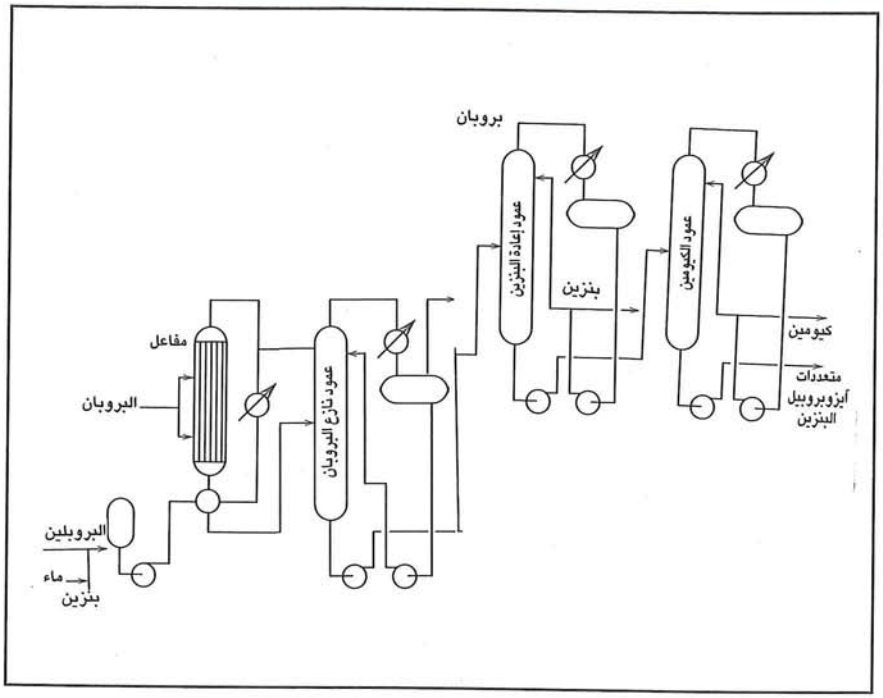
وتجري عملية الألكلة إما في الطور السائل ، أوالغازي وفق الطرق الصناعية التالية :

● طريقة حامض الفوسفور

تعد هذه الطريقة أكثر انتشاراً في العالم، وهي عملية وسطية لامتجانسة ، يستعمل فيها حامض الفوسفور محملاً على مادة داعمة صلبة من نوع الكيزلجور (Kie-selghur) ، وتتم العملية عند درجات حرارة تتراوح ما بين ٢٢٥ إلى ٢٥٠°م ، وضغط ٢٠ – ٢٥ ضغط جوي ، ونسبة جزيئية من البنزين إلى البروبلين (١:٥) ، ويتم فصل الكيومين من نواتج التفاعل بوساطة عملية تقطير عادية ، ويفصل البنزين ، والبروبلين ، ويعاد تدويرهما إلى المفاعل مرة أخرى، شكل (٢).

● طريقة كلوريد الألومينوم

وتجري عملية الألكلة في هذه الطريقة في نظام غير متجانس إذ تكون المواد المتفاعلة عبارة عن نظام ثلاثي الأطوار مكون من



● شكل (٢) طريقة حامض الفوسفور لإنتاج الكيومين .

معقد المادة المحفزة ، والمزيج الهيدروكربوني السائل ، والبروبلين الغازي ، وتتطلب هذه الطريقة معالجة للقيم (المواد المتفاعلة) ، قبل إدخالها إلى المفاعل بالتجفيف وفصل أجزاء C2 ، C4 من تيار البروبلين الغازي.

ويجري التفاعل عند درجة حرارة تتراوح ما بين ١٠٠ إلى ١٣٠°م ، وضغط ٥ – ٦ ضغط جوي ، وبوجود مادة محفزة من كلوريد الألومينوم في مفاعلات يتراوح عددها ما بين ٢ إلى ٤ مفاعلات ، وعند إتمام التفاعل يتم فصل معقد المادة المحفزة التي تتكون من البنزين ، والكيومين ، وثنائي وثلاثي آيزوبروبيل البنزين عن النواتج.

ولرفع مردود الكيومين ـ لتكون العملية أكثر إقتصادية ـ تجرى عملية ألكلة تبديلية (Transalkylation) يتم فيها انتقال ألكيل الآيزوبروبيل بين الجزيئات تحت ظروف الألكلة لمتعددات آيزوبروبيل البنزين بوجود ثلاثي كلوريد الألومينوم ، وكمية زائدة من البنزين عند درجة حرارة معتدلة. كما يتم تحول آيزومري (تمكيب) للمجموعة الألكيلية حيث يتم انتقال ألكيل الآيزوبروبيل داخل الجزيء نفسه.

● إستخدامات الكيومين

من أهم استخدامات الكيومين : صناعة الفينول ، و α ـ ميثيل الستايرين ، وحامض التيرفتاليك ، ومن استخداماته الثانوية إنتاج مادة هيدروفوق أكسيد الكيومين وغيرها .

* **الفينول :** وتستهلك صناعته أكثر من ٩٠٪من إنتاج الكيومين ، ويعتمد تحويل الكيومين إلى فينول ، وأسيتون على أكسدته ـ في وسط قاعدي بواسطة الهواء ، أو الأكسجين إلى هيدروفوق أكسيد الكيومين ، ومن ثم تحميض الأخير .

ومن النواتج الثانوية الرئيسة التي تتشكل في خطوة الأكسدة :- الأسيتوفنيون ، وفنيل ميثيل الكربنول ، وميثيل الستايرين ، وعدد من المكونات ذات درجات غليان مرتفعة ، معادلة التفاعل (٤).

يستخدم الفينول في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية من أهمها :راتنجات الفينول ـ فورمالدهيد وثنائي فينول البروبان (البس فينول A) ، والفينولات المثيلة (Methylated Phenols) والكابرولاكتام ، وملدنات ، وحامض الأديبيك ، وحامض الساليسيليك ، وحامض أسيتل الساليسيليك (الأسبرين) ، ومتعددات ألكيل الفينول ، وثنائي كلورو فينوكسي حامض الخل ، ومتعددات كلور الفينول.

* **ميثيل الستايرين :** ويسمى أيضاً ١ـ ميثيل إيثلين البنزين ، ويعد المنتج الرئيس الثاني من الكيومين بالرغم من أنه ينتج كمنتج ثانوي من عمليات إنتاج الفينول ، إلا أن مصدره الأساس هو من عملية نزع الهيدروجين الوسيطة للكيومين بإستخدام البخار ، يستخدم ميثيل الستايرين كبوليمر مشترك

في صناعة الراتنجات.

* **حامض التيرفثاليك :** ويتم إنتاجه بألكلة الكيومين بوساطة البروبلين لتشكيل أورثو ، وبارا ثنائي آيزوبروبيل البنزين ، وبعدها يفصل بارا ثنائي آيزوبروبيل البنزين عن بقية المركبات بالتجزيء ثم يؤكسد إلى حامض التيرفثاليك .

* **مادة إضافة للجازولين :** يستخدم الكيومين كمادة إضافة لجازولين الطائرات لتحسين عدد الأوكتان ليصل إلى ١١٠ بدون إضافة مادة رباعي إيثل الرصاص.

دوتسيل البنزين

دوتسيل البنزين (سلفونات ألكيلات بنزين الصوديوم) مركب تتراوح ذرات كربون مجموعة الألكيل فيه ما بين ١٢ – ١٨ ذرة. وهو من أهم المواد البتروكيميائية في صناعة المنظفات في وقتنا الحاضر.

● إنتاج دوتسيل البنزين

يتم إنتاج دوتسيل البنزين على ثلاثة مراحل كما يلي :-

* **المرحلة الأولى :** وهي مرحلة تحضير الأوليفين المستخدمة في الألكلة وإجراء عملية تفاعل الألكلة بين الأوليفين ، والبنزين.

يتم الحصول على الأوليفينات المستخدمة في الألكلة من مصادر متعددة منها :-

* نزع الهيدورجين من البرافينات (مستخلص من قطفات الكيروسين في الطور الغازي) بوجود محفز من البلاتين أو البلاديوم المحمَّل على الألومينا عند درجة حرارة ٨٥٠°م ، وضغط ٢ ضغط جوي، معادلة التفاعل(٥) .

* عمليات تكسير الشمع (Wax Cracking) .

* بلمرة الإيثيلين باستخدام محفِّز زيجلر بعد الحصول على الأوليفين المناسب ، وتتم ألكلة البنزين في الطور السائل عند درجة حرارة تتراوح ما بين ١٠ – ٢٠°م بوجود فلوريد الهيدروجين كمادة محفِّزة.

ومن طرق الألكلة المستخدمة بكثرة في بعض الوحدات الصناعية استخدام كلوروالألكانات كعوامل ألكلة بوجود ثلاثي كلوريد الألومينوم كمادة محفزة ، ويجرى التفاعل عند درجة ٤٠°م باستخدام نسبة جزيئية مرتفعة من البنزين إلى كلوريد الألكان لمنع تشكل متعددات ألكيلات البنزين.

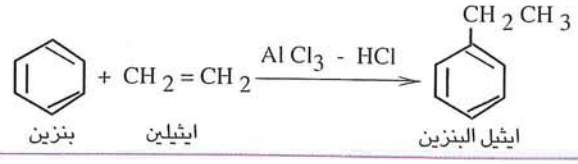
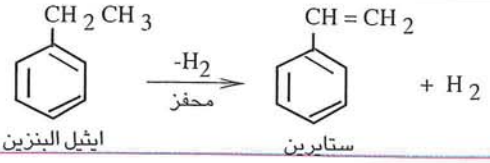
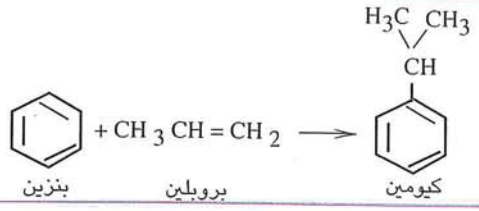
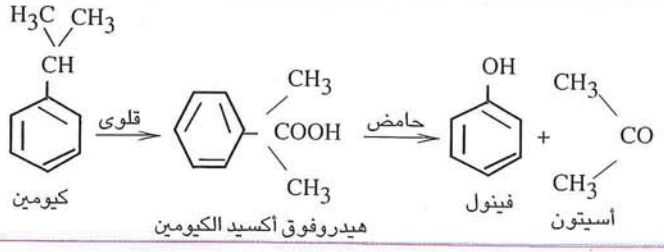
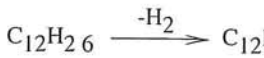
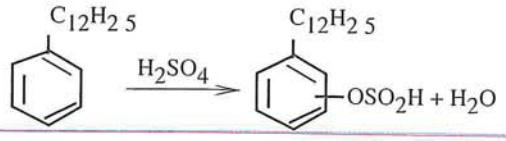
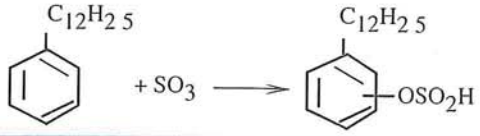
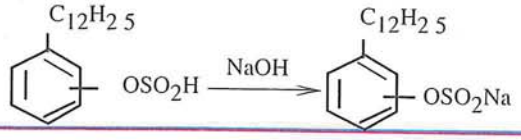
* **المرحلة الثانية :** ويتم فيها سلفنة ألكيلات البنزين بوجود حامض الكبريت (H_2SO_4) أوالأوليوم (SO_3/H_2SO_4) عند درجة حرارة تتراوح مابين ٣٠ إلى ٦٠°م، معادلة التفاعل (٦) .

يمكن إجراء العملية بشكل متقطع أو مستمر حسب ظروف معينة لمنع تشكل ثنائي أو ثلاثي ألكيل البنزين.

ومن طرق السلفنة في الوقت الحاضر استخدام ثلاثي أكسيد الكبريت في الطور الغازي بدلاً من حامض الكبريت، معادلة التفاعل (٧) .

* **المرحلة الثالثة :** ويتم فيها فصل محلول سلفونات ألكيلات البنزين غير الذائبة في طبقة حامض الكبريت ثم معالجتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، معادلة التفاعل (٨) .

وأخيراً يجفف المحلول الناتج بالتركيز والتبخير لإستخدامة كمسحوق في صناعة المنظفات.

الرقم	المعادلة
١	
٢	
٣	
٤	
٥	
٦	
٧	
٨	

● جدول (١) معادلات تفاعل ألكيلات البنزين .