بتروكيميائيات من التولووين والزايلينات

د . إبراهيم محمود النجار

تمثل المركبات العطرية (مركبات البنزين والتولووين والزايلينات ـ BTX) ثقلاً كبيراً في العديد من الصناعات البتروكيميائية ، فعلى سبيل المثال بلغت نسبة العطريات من مجمل صناعة البلاستيك لعام ١٩٦٨م حوالي ٢٥٪ بينما بلغت نسبتها لنفس العام حوالي ٦٢٪ في صناعة المطاط ، و ٧٢٪ في صناعة الخيوط الصناعية .

بالإضافة لذلك تستخدم العطريات كأساس لصناعة الأصبغة ومبيدات الحشائش والفطريات والحشرات والمواد الصيدلانية ولكن بنسب قليلة . سيتناول هذا المقال أهم الصناعات التي تعتمد على التولووين والزايلينات .

التولـــــووين

التولووين (Toluene) سائل متطاير عديم اللون عطري الرائحة قابل للإلتهاب ينتج عن عملية إعادة التشكيل الحفزي للنفثا عن طريق التقطير الآزيوتروبي ، والاستخلاصي ، والإستخلاصي الإدمصاصي بالمذيبات .

توضح إحصائية عام ١٩٧٧ أن نسبة ١٧٪ من التولووين قد تم إستخدامه كمادة بتروكيميائية وسطية في العديد من الصناعات البتروكيميائية . وتستعمل هذه المواد إما كمادة وسطية لعدد من الصناعات أو كمنتج نهائي . ومن أهم هذه المواد وإستخداماتها ، شكل (١) ، مايلي :

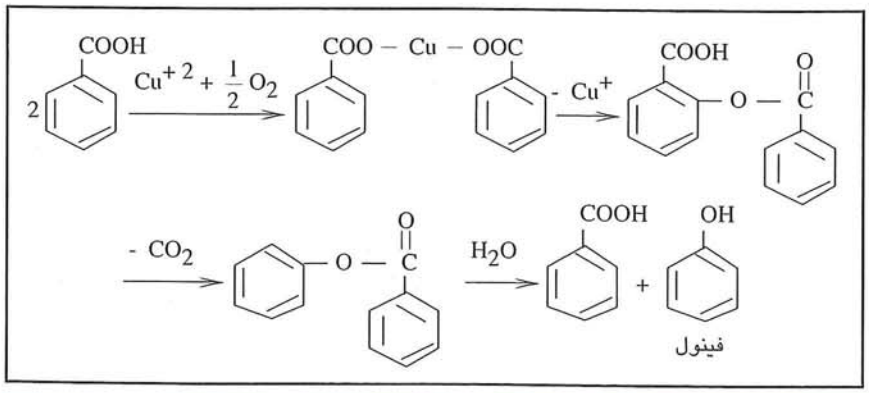
● حامض البنزوئيك

ينتج حامض البنزوئيك بأكسدة التولووين في الطور السائل بوجود خلات الكوبالت أو خليط من خلات الكوبالت مع البروم كمادة محفِّزة ، عند درجة حرارة ٤٠٠°م وضغط ٢٧ ضغط جوي . ويصل المردود من هذه العملية إلى حوالي ٩٠٪ من حامض البنزوئيك .

يستخدم حامض البنزوئيك بصفة رئيسة كمادة مثبتة للألوان في طباعة النسيج ، وفي إعطاء نكهة خاصة للتبغ ، وفي مستحضرات تنظيف الأسنان وفي الأدوية وكمادة مطهرة من الجراثيم ، وفي صناعة النسيج وكمادة وسطية في صناعة اللدائن والراتنجات ، كما يستخدم ملح بنزوات الصوديوم المنتج من حامض البنزوئيك في حفظ المأكولات المعلبة وأشربة الفواكه المختلفة .

ينتج من حامض البنزوئيك كذلك مواد بتروكيميائية هامة تدخل كمواد وسطية في العديد من الصناعات البتروكيميائية ، ومن أهم تلك المواد والمواد المشتقة منها مايلي : ـ

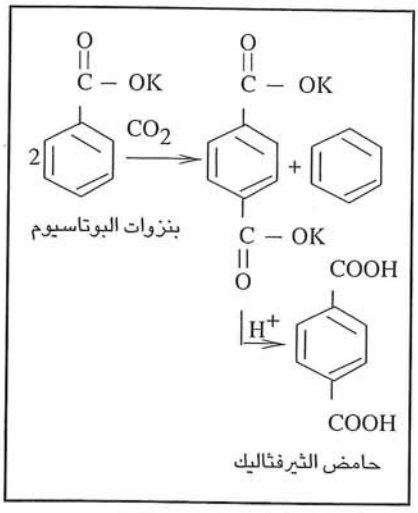
* **الفينول :** وينتج بأكسدة حامض البنزوئيك بوجود مزيج من بنزوات النحاس والمغنيسيوم كمادة محفزة وذلك عند درجة حرارة ٢٢٠ ـ ٢٤٠°م في الطور السائل كما هو مبين في المعادلة التالية :ـ



يستعاد الفينول الخام وتجرى له عملية تنقية بوساطة التقطير ، ويصل المردود الجزيئي من الفينول إلى ٨٥ ـ ٩٠٪ .

يستخدم الفينول في كثير من الصناعات منها : الراتنجات الفينولية والبيسفينول A الذي يستخدم لإنتاج راتنجات الإيبوكسي وبولي كربونات ، ويستخدم أيضاً للحصول على حامض الساليسيليك وحامض أستيل الساليسيليك (الأسبرين) وحامض كلوروفينول وثنائي وثلاثي كلورو فينوكسي حامض الخل والإيثيلين والفينولات الهالوجينية وألكيلات الفينول التي تستخدم للحصول على الكابرولاكتام .

● **حامض التيرفثاليك :** ويمكن إنتاجه من حامض البنزوئيك بعد تحويله إلى بنزوات البوتاسيوم التي بدورها تتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة ٤٠٠°م وضغط ٥٠ ضغط جوي بوجود مركبات الخارصين أو أكسيد الكادميوم كمادة محفِّزة . يعالج ملح البوتاس الناتج من التفاعل بحامض معدني لإنتاج حامض التيرفثاليك وذلك وفقاً للتفاعل :



يستخدم حامض التيرفثاليك ومشتقه ثنائي ميثيل تيرفثالات كمادة وسطية في العديد من الصناعات منها إنتاج إستر حامض التيرفثاليك وثنائي جليكول وإسترات أخرى يمكن إستخدامها بوساطة تفاعل التكاثف لإنتاج بوليسترات تستخدم في الألياف الصناعية .

● ثنائي آيزوسيانات التولووين

ينتج ثنائي آيزوسيانات التولووين بطرق مختلفة منها نترجة التولووين للحصول على ٢ ، ٤ ثنائي نتروتولووين ومن ثم هدرجة الناتج إلى الأمين الموافق والذي بدوره يتفاعل مع الفوسجين ليشكل ثنائي آيزوسيانات التولووين .

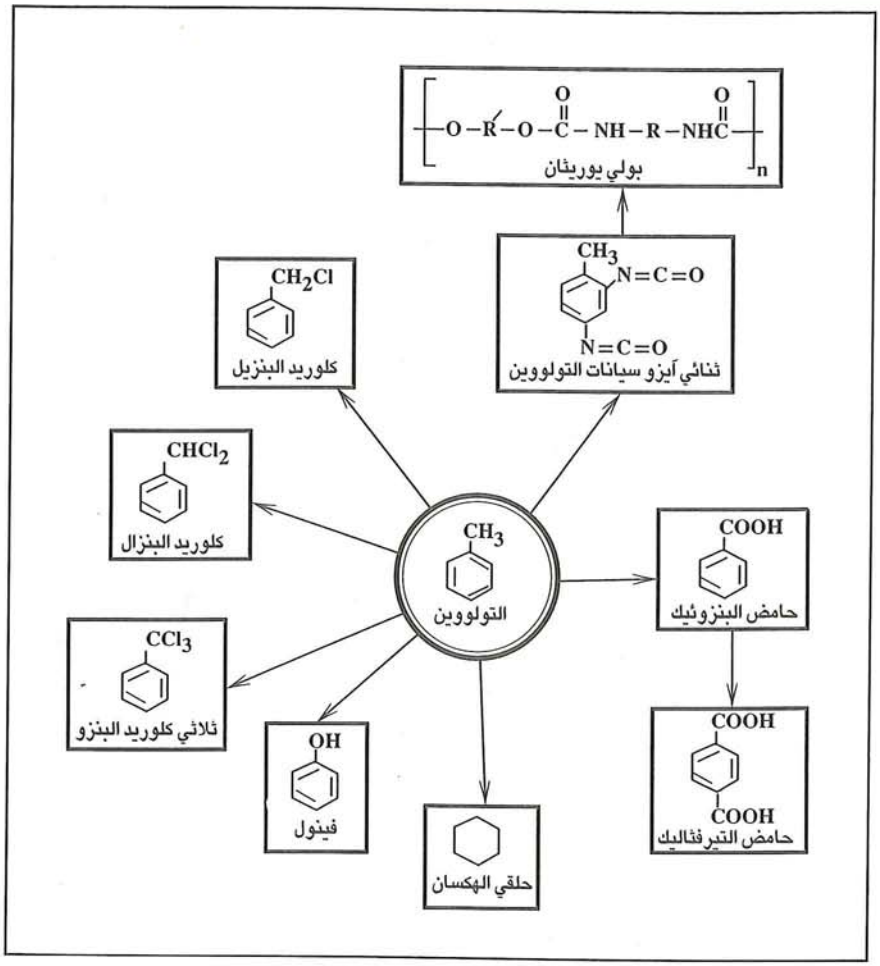
يمكن إنتاج ثنائي آيزوسيانات التولووين كذلك بطريقة مباشرة بتفاعل ثنائي نتروتولووين في الطور السائل مع أول أكسيد الكربون بوجود أورثوثنائي كلوروبنزين ، وبوجود كلوريد البلاديوم ($PdCl_2$) كمادة محفِّزة عند درجة حرارة ٢٤٠ ـ ٢٦٠°م وضغط ٢١ ضغط جوي .

يستخدم ثنائي آيزوسيانات التولووين في العديد من الصناعات البتروكيميائية ، وكمادة وسطية في إنتاج البولي يوريثان .

*** البولي يوريثان (الاسفنج الصناعي):** وينتج بصفة عامة من تفاعل ثنائي آيزوسيانات التولووين مع مركب متعدد الهيدروكسيل مثل : الجليسرولات ، والبولي جليكولات ، والبولى إيثرات التي من أهمها أكسيد بروبلين ترايول المنتج من الجليسرول وأكسيد البروبلين .

تختلف طرق تحضير البولى يوريثان حسب النوع المطلوب ، فعندما يكون النوع المطلوب على شكل رغوة يجب إستخدام الماء ومواد لنفخ الرغوة مثل ثاني أكسيد الكربون مع عامل نفخ إضافي مثل ثلاثي كلور الميثان ومادة من السيليكون للتحكم في الرغوة . أما في حالة البولي يوريثان غير الرغوي فإن الماء ومواد النفخ لا يستخدمان .

يتراوح الوزن الجزيئي للبولي يوريثان حسب متطلبات الإستعمال من ١٠٠٠ إلى ٢٠٠٠ وتتراوح كثافته بين ١ إلى ٦ للبوليمرات اللينة و ١ إلى ٥٠ للبوليمرات القاسية ، وتضاف للبوليمر مواد لمقاومة



● شكل (١) التولووين وبعض منتجاته .

الحريق مثل أوكسي كلوريد المغنيسيوم أو أكسيد ثلاثي كلوريد البيوتلين .

يعتمد إستخدام البولي يوريثان حسب نوعه (لين أو صلب) . ومن أهم إستخداماته صناعة المفروشات ومواد العزل ومواد البناء والتغليف والألياف الصناعية والرقائق وصناعة الأحذية وغيرها من الصناعات الأخرى . وتوزع نسبة إستهلاكه حسب النوع كما يلي :

* رغاء لين (٦١٪) .
* رغاء قاسي (٢٤٪) .
* مطاطيات (٧٪) .
* لواصق (٤٪) .
* طلاء سطحي (٤٪) .

● كلوريدات التولووين

تتفاعل مجموعة الميثيل الموجودة في التولووين لتعطي مزيجاً من كلوريد البنزيل (C6H5CH2Cl) وكلوريد البنزال (C6H5CHCl2) وثلاثي كلوريد البنزو (C6H5CCl3) . وتتحدد نسب الخليط بتحديد نسبة الكلور إلى التولووين .

ينتج كلوريد البنزيل بامرار الكلور الجاف عبر المفاعل المحتوى على التولووين عند درجة حرارة ١٠٠ ـ ١٢٠م . يجري التفاعل في الطور السائل كما يستخدم الضوء بعض الأحيان كمحفِّز للتفاعل . يوقف إمداد الكلور عندما تصل كثافة المنتج إلى ١,٢٨٣ حيث تصل نسبة كلوريد البنزيل للكلوريدات الأخرى إلى حدها الأقصى .

يستخدم كلوريد البنزيل لإنتاج فثالات بوتيل البنزيل (C4H9OCOCH4COOCH2C6H5) وذلك بعد حلمأته (Hydrolysis) إلى كحول البنزيل .

تستخدم مادة بوتيل البنزيل كمادة ملوّنة وفي صناعة بعض الإسترات المستخدمة في صناعة العطور .

يتفاعل كلوريد البنزيل مع سيانيد الصوديوم لإنتاج سيانيد البنزيل (C6H5CH2CN) الذي ينتج منه فينيل حامض الخل (C6H5CH2COOH) عن طريق حلمأته ، ويستخدم فنيل حامض الخل في صناعة البنسلين (G) وبعض المواد الصيدلانية الأخرى .

يمكن إستخدام كلوريد البنزال للحصول على البنزالدهيد وثلاثي البنزو للحصول على حامض البنزوئيك .

الزايلينات

الزايلينات (Xylenes) مركبات عطرية سائلة عديمة اللون متطايرة قابلة للالتهاب. توجد على شكل ثلاثة مماكبات (أورثو ـ وبارا ـ وميتا ـ زايلين) حسب مواقع المتبادلات الميثيلية .

تنتج الزايلينات من الجازولين عن طريق إعادة التشكيل الحفزي أو التحلل الحراري . وينجم عن هاتين العمليتين مزيج من الزايلينات تختلف فيه نسبة كل نوع من الزايلينات على عملية الفصل .

تعد عمليات فصل الزايلينات بعضها عن بعض بالتقطير صعبة بسبب تقارب درجات غليانها ، ولكن يمكن فصل ميتا ـ من بارا ـ زايلين بالتبلور التجزيئي أو الإمتزاز الإنتقائي على مادة صلبة ليتم بعدها عملية إستخلاص بالمذيب أو بالتقطير .

تستخدم الزايلينات كمادة وسطية في العديد من المواد الكيميائية التي تدخل في العديد من الصناعات البتروكيميائية . ومن المواد التي يمكن إنتاجها من الزايلينات ومجال تطبيقاتها الصناعية ، شكل (٢) ، ما يلي :ـ

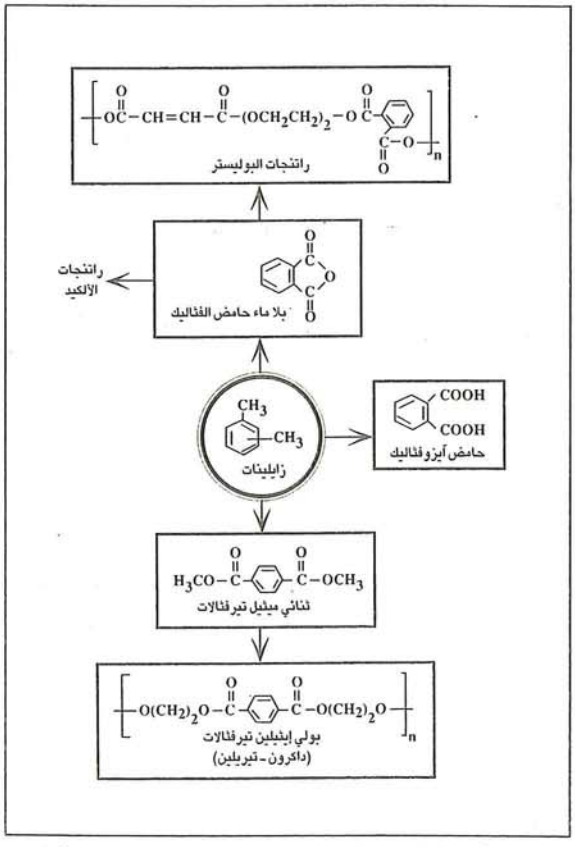
● بلا ماء حامض الفثاليك

يتم تحضير بلاماء حامض الفثاليك ـ في الوقت الحاضر ـ بأكسدة أورثو زايلين في الطور الغازي وذلك عند درجة حرارة ٣٧٠ ـ ٤٤٠م وضغط أقل من الضغط الجوي وبوجود مزيج من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وأكسيد الفناديوم (V_2O_5) وأكسيد الأنتموان (Sb_2O_3) كمادة محفِّزة ، ويبلغ مردود الناتج حوالي ٥٨٥ .

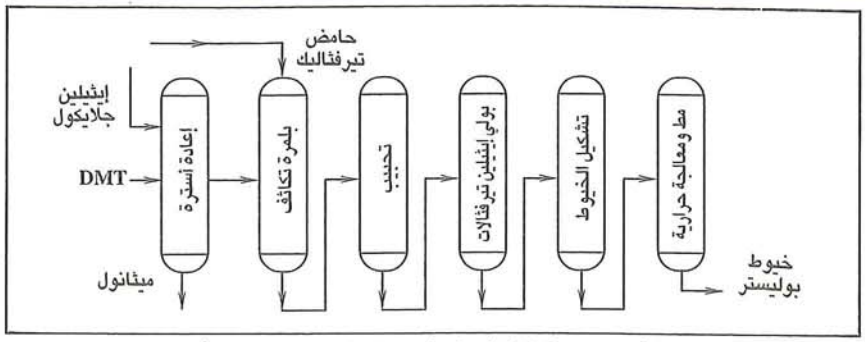
يستخدم حوالي ٥٠٪ من إنتاج بلاماء حامض الفثاليك لإنتاج ملونات لبولي فينيل الكلوريد ، وحوالي ٢٥٪ لصناعة راتنجات الألكيد . ومن إستخداماته الأقل أهمية إنتاج بعض أنواع الأصبغة ، ومعوقات الحريق ، وكعامل تقسية (تشابك) لراتنجات البوليستر والبولي أول بوليستر ومواد معدلات زيت التجفيف .

* **راتنجات البوليستر :** وتصنع بالبلمرة التكاثفية لبلاماء حامض الفثاليك وبلاماء حامض الماليئيك مع الجليكول .

تدخل مواد التفاعل في مفاعل للبلمرة مقاوم للأحماض ومزود بخلاط وجهاز تبريد وتسخين . يُبْعد الماء الناتج عن البلمرة بالتقطير الآزيوتروبي مع الزايلين ويراقب سير التفاعل بقياس وضبط الرقم الهيدروجيني واللزوجة ودرجة الحرارة الداخلية للمفاعل . وعند انتهاء التفاعل تبرد صهارة مادة الراتنج حسب صفاته المطلوبة (الرقم الهيدروجيني واللزوجة) ويصب في خلاط بارد ثم تضاف إليه مادة الستايرين



● شكل (٢) الزايلينات وبعض منتجاتها البتروكيميائية .



● شكل (٣) مخطط تشكيل خيوط البوليستر (الداكرون) .

المذيب (بنزين ، تولووين ، أوزايلين) لتحفظ على شكل محلول .

* **الداكرون :** وهو نوع من أنواع البوليستر ويسمى بولي إيثيلين تيرفثالات ، وينتج عن تكاثف ثنائي ميثيل تيرفثالات وإيثيلين جليكول .

ينتج ثنائي ميثيل تيرفثالات ، شكل (٣)، عن الأكسدة المباشرة للبارازايلين بوجود حامض الآزوت أو الهواء وعندئذ يؤستر بوساطة الميثانول . وتجري عملية بلمرة ثنائي ميثيل تيرفثالات مع الجليكول عند درجة حرارة من ٢٦٠ إلى ٣٠٠م تحت ضغط منخفض لتشكل سلسلة من البوليمر تحتوي على حوالي ٨٠ حلقة بنزين .

يستخدم الداكرون في صناعة الألبسة وذلك بخلطه مع الخيوط القطنية بنسب مختلفة ، والحبال ، وخراطيم الحريق ، والسيور ، وأكياس النوم (Sleeping Bags) .

* **راتنجات الألكيد :** وهي عبارة عن بوليمرات متكاثفة تنتج من تفاعلات الأحماض ثنائية أو متعددة الوظيفة مع كحولات ثنائية أو متعددة الهيدروكسيل .

ومن الأحماض المستخدمة في هذا المجال أورثو حامض الفثاليك ، آيزوحامض الفثاليك ، حامض التيرفثاليك ، حامض الماليئيك ، حامض الأديبيك وغيرها . أما الكحولات المستخدمة فتشمل الجليسرين ، البنتا أرثريتول وغيرها .

تتنوع راتنجات الألكيد وفقاً للمواد الأولية المستخدمة ، ومن أهمها :-

١ - راتنجات ألكيدية خالية من الزيوت .

٢ - راتنجات ألكيدية معدلة بالأحماض الدسمة والزيوت النباتية ، ومن أنواع الزيوت المستخدمة في التعديل ما يلي :-

* زيوت جفوفة مثل زيت الكتان .
* زيوت نصف جفوفة مثل زيت دوار الشمس ، زيت الصويا ، زيت الصنوبر .
* زيوت غير جفوفة مثل زيت الخروع وزيت الكاكاو .

٣ - راتنجات معدلة بالزيوت النباتية (حسب أنواعها المذكورة سابقاً) والراتنجات .

ومن الراتنجات المستخدمة للتعديل الراتنجات الصناعية مثل البولي ستايرين . وتمتاز الراتنجات المعدلة بالستايرين (راتنجات الألكيد الستايرينية) بجفافها ولمعانها الشديدين عند إستخدامها في صناعة الدهانات .

يتم تحضير راتنج الألكيد ، بصفة عامة ، شكل (٤) ، في مفاعل مقاوم للأحماض مزود بخلاط وقابل للتسخين والتبريد بوجود غاز خامل . تبعد النواتج الثانوية للبلمرة (ماء ، نواتج تفكك ، وبلاماء حامض الفثاليك غير المتفاعل) بطريقة التقطير الأزيوتروبي مع الزايلين ثم بالتقطير الفراغي ، ويتم التحكم في سير التفاعل بتغير درجة الحرارة ، وتتم مراقبة النواتج بقياس اللزوجة ، والرقم الهيدروجيني . ولإنتاج راتنجات معدلة يمكن إضافة مواد التعديل (زيوت نباتية ، أحماض دسمة ، راتنجات) المطلوبة إلى المفاعل عند درجة بلمرة معينة .

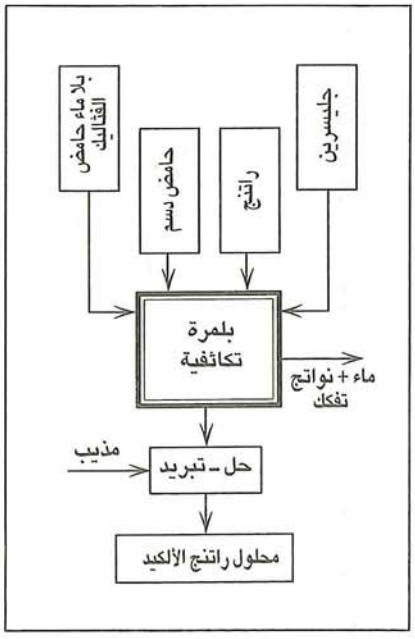
في نهاية التفاعل تبرد الراتنجات وتنتقل إلى جهاز التجميد ويضاف إليها (بنزين ، تولووين ، أوزايلين) لتحفظ على شكل محلول .

● حامض آيزوفثاليك

يتم إنتاج حامض آيزوفثاليك بأكسدة الميتا - زايلين في الطور السائل بإستخدام كبريتيت الأمونيوم [$(NH_4)_2SO_3$] . كما ينتج حامض أيزوفثاليك بأكسدة مزيج من الزايلينات في الطور السائل بوجود حامض الخل كمذيب . ويجرى التفاعل عند درجة حرارة ١٨٠م وضغط ٢٥ - ٣٠ ضغط جوي ، ويصل المردود من هذا التفاعل حوالي ٨٠٪ من حامض آيزوفثاليك .

يستخدم حامض الآيزوفثاليك في تحضير بولى إستر ويمتاز عن الأنواع المحضرة من بارا - وأورثو - زايلين بقساوته ومقاومته العالية للحت والتشقق وعدم قابليته للتجعد .

تعد الخيوط الصناعية والأغشية البلاستيكية والبلاستيك المقوى بالزجاج من أهم إستخدامات حامض الآيزوفثاليك . إضافة لذلك يدخل حامض الآيزوفثاليك مع حامض التيرفثاليك و ١ ، ٤ - حلقي ثنائي الميثانول في صناعة بلاستيك حراري يسمى كودار (Kodar) يستعمل في التغليف القابل للتقصف .



● شكل (٤) مخطط تحضير راتنجات الألكيد.