

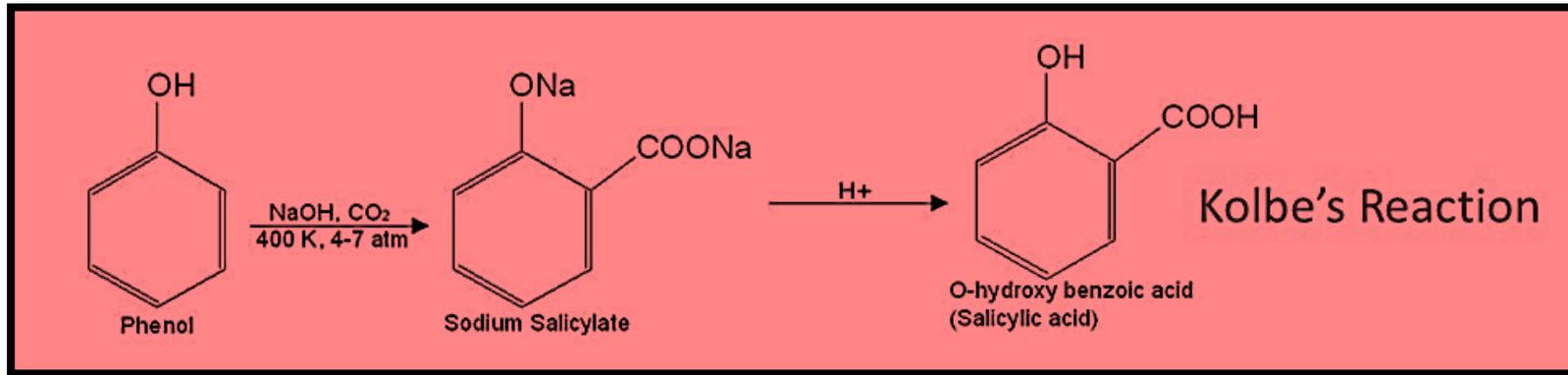


محاضرات كيمياء النفط والبتروكيماويات

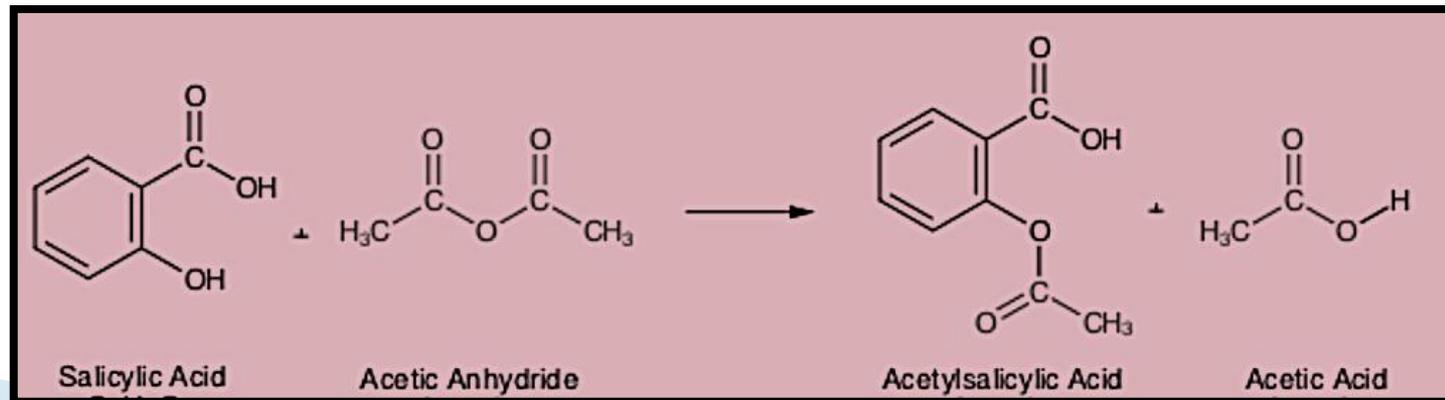
المرحلة الثالثة
٢٠٢٠-٢٠٢١

تفاعلات الفينول

يمكن ان يتفاعل الفينول ليعطي العديد من المركبات الصناعية المهمة مثل راتنج الفينول - فورمالديهايد الكابرولاكتام وحامض الاديك وحامض السالساليك . المعادلة ادناه توضح تحضير حامض السالساليك .



ويستخدم هذا الحامض لانتاج الاسبرين كما في المعادلة التالية



المركبات الهالوجينية Halogen Compounds

تعتمد طبيعة المركبات الهالوجينية على طبيعة الجزيء الهيدروكاربونية وعلى نوع ذرة الهالوجين المرتبطة بها ، وعلى موقع الارتباط ، وعلى عدد ذرات الهالوجين المرتبطة بالجزيء الهيدروكاربونية . لذلك نجد أن نواتج عملية الهلجنة يمكن أن تستخدم في مجالات عديدة ومتنوعة ومتباينة مثل الالصبغ والبوليمرات والمذيبات والادوية والمبيدات الحشرية والمطهرات ومبيدات الاعشاب وغير ذلك. وتعتبر الهاليدات العضوية مركبات وسطية مهمة لانتاج مشتقات كيميائية جديدة كما اننا نمتلك خصائص مهمة مثل عدم الاشتعال وقوة الذوبانية العالية. وتعتبر الكلوريدات هي من اهم واكثر المركبات الالكيلية شيوعا بسبب سهولة الحصول على الكلور ورخص ثمنه . ومن اهم الصناعات الهالوجينية المستخدمة بشكل واسع هي :

اولاً: كلوريدات الميثيل

تشمل هذه المركبات كلوريد الميثيل ، وثنائي كلوريد الميثيل أو كلوريد الميثيلين والكلوروفورم ، و رابع كلوريد الكربون ويمكن الحصول على هذه المركبات عن طريق كلورة الميثان ضوئياً يجري تفاعل كلورة الميثان حسب ما يلي:



يمكن السيطرة على التفاعل والتحكم بكمية النواتج الاربعة حسب الرغبة وذلك من خلال التحكم بكمية الميثان الذي يتحول وذلك بالسيطرة على كمية الكلور المضاف. من مساويء هذه العملية عدم توفر المواد الاولية بكلفة رخيصة خاصة الميثان بسبب تحول نصف الكلور المستخدم في العملية HCl وكذلك تكون كمية كبيرة من HCl.

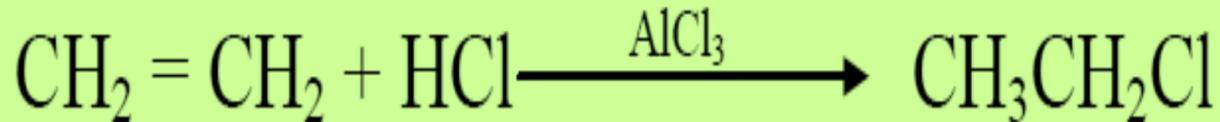
يستخدم CH_3Cl كمادة أولية لانتاج السليكونات وغيرها من المواد الصناعية أما CH_2Cl_2 فهو من المذيبات الصناعية المهمة لكونه مذيب جيد . اما $CHCl_3$ فانه يستخدم بشكل رئيسي في انتاج مركبات الكلوروفلورميثان وغاز الفريون المستخدم في التجميد ويعتبر الكلوروفورم مذيب جيد ومادة مخدرة اما رابع كلوريد الكربون يستخدم في انتاج مركبات الكلوروفلورميثان في مجال اطفاء الحرائق ويستخدم ايضا كمذيب.

ثانياً: كلوريدات الاثيل Ethyl chloride

ينتمي إلى عائلة المركبات العضوية الهالوجينية و يستعمل 80% من ذا المركب في إنتاج رباعي إيثيل الرصاص والتي تضاف الى وقود السيارات لتحسين صفاته وزيادة العدد الاوكتاني ، و له عدة استعمالات أخرى كمنظف، و مبرّد، ومخدر و أيضا يدخل في إنتاج المواد الكيميائية العضوية الأخرى.

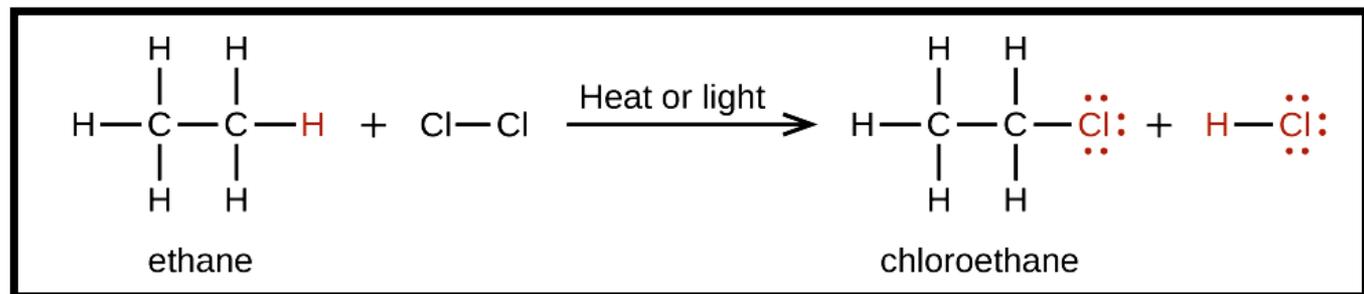
ويتم إنتاجه بطريقتين :

١- **مفاعلة الكحول الايثيلي** تركيزه ٩٥% مع غاز كلوريد الهيدروجين بوجود كلوريد الزنك ٤٥% كعامل مساعد وبدوئة حرارة ١٤٥ م وضغط ٢,١ جو وتبلغ حصيللة الناتج اكثر من (95%) لايفضل استخدام هذه الطريقة صناعيا لكونه تفاعلا بطيئا جدا



اما العمليات التي تعتمد على الاثيلين فيضاف كلوريد الزنك الي الاثيلين بنسب مولية متكافئة عند ظروف جافة وبوجود كلوريد الالمنيوم كما موضح اعلاه.

يمكن ان تجري هذه العملية صناعياً باستخدام الايثان والكلور بواسطة تفاعلات كيميائية ضوئية ويتكون الناتج من ٨٥% من كلوريد الاثيل و ١٥% من داي كلوريد الاثيلين ، عند درجة حرارة ١٠٠-٢٠٠م.



يتم تحويل معظم كلوريد الاثيل الى رابع اثيلات الرصاص



ثالثا : كلوريد الفايينل vinyl chloride

سائل شفاف عديم اللون بدرجة غليان واطئة يستخدم بصورة رئيسية في تصنيع PVC بولي فاينيل كلورايد وهو البلاستيكات المعروفة والشائعة وهناك طرق مختلفة لإنتاجه ومن اهم طرق انتاجه:

١- العمليات المعتمدة على الاستيلين : حيث يتفاعل الاستيلين مع كلوريد الهيدروجين في الطور الغازي وبوجود عامل مساعد وهو كلوريد الزئبقيك المحمول على الكربون المنشط عند درجة حرارة ١٠٠-١٨٠م والحصيلة ٨٠-٩٥% مع وجود نواتج ثانوية وي ١،١- داي ثنائي كلورو ايثان كما في المعادلة

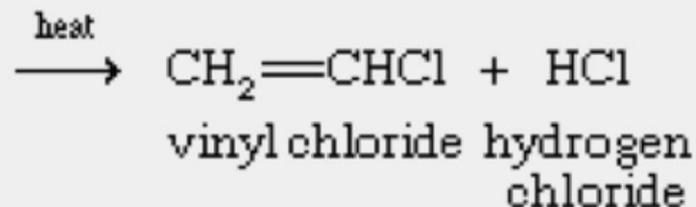
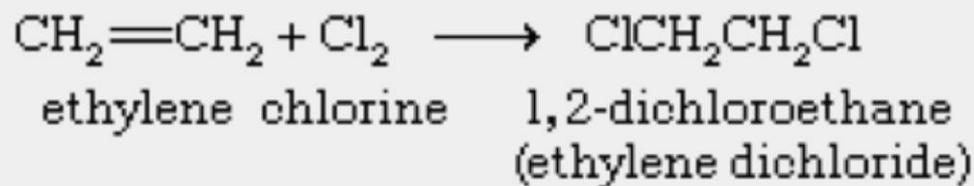


من مميزات هذه الطريقة انها عملية ذات مرحلة واحدة وظروف العملية معتدلة اذ ان العملية لا تحتاج الى حرارة لان التفاعل باعث للحرارة وهي عملية اقتصادية وموادها الاولية رخيصة ، نقطة الضعف الوحيدة هي استخدام الاستيلين الذي يعتبر غالي الثمن نسبياً كما انه يجب ان يكون عالي النقاوة

٢- **العمليات المعتمدة على كلوريد الاثيلين** : وتعتمد هذه الطريقة على مفاعلة غاز الكلور مع غاز الاثيلين لانتاج (ثنائي كلوريد الاثيلين) وعند درجة ٢٥- ٥٠ م° وتستعمل بعض الكلوريدات المعدنية مثل كلوريد الحديدك لتحفيز التفاعل ومنع تكون نواتج عرضية .بعد ذلك تجري عملية الكلورة المباشرة عن طريق معاملة الناتج حراريا عند درجة ٥٠٠-٥٥٠ وضغط ٢٤ جو

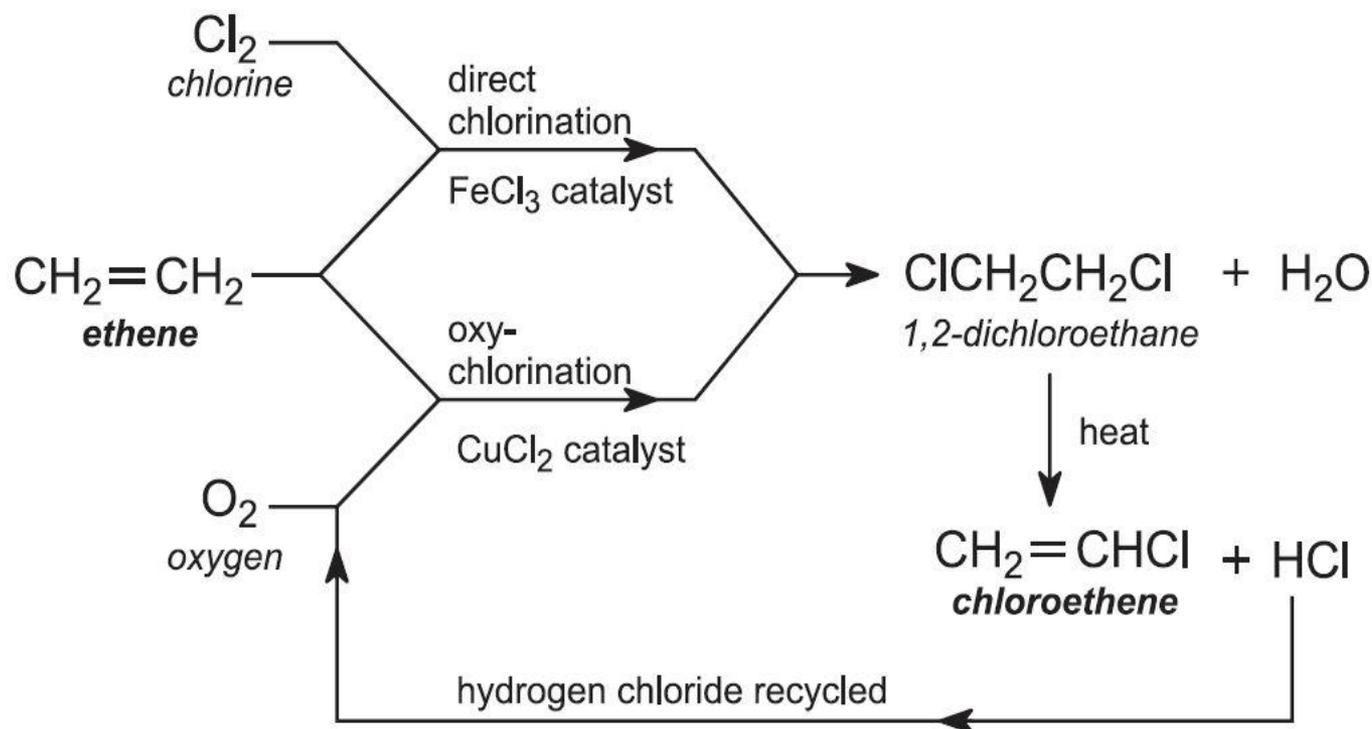
يمكن ان تجري هذه العملية بالطور السائل حيث يستخدم ١,٢ ثنائي كلورو ايثان كمذيب لكل من الكلور والاثيلين حيث تمرر الغازات في المذيب على شكل فقاعات غازية مع التحريك ونسب التحويل تصل الى ٩٨% .

اما في الطور الغازي فيتم تفاعل الكلور مع الاثيلين بوجود كلوريد الحديد وهو تفاعل باعث للحرارة لذلك يجب السيطرة على درجة الحرارة بشكل جيد



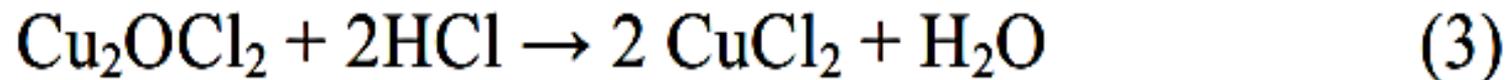
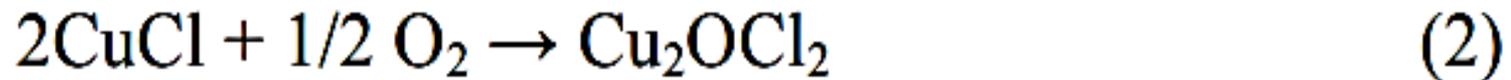
يفضل الطور السائل على الغازي بالتصنيع لامكانية السيطرة على حرارة التفاعل ولا نحتاج الى زيادة من الاثيلين وبالتالي فهي عملية اقتصادية

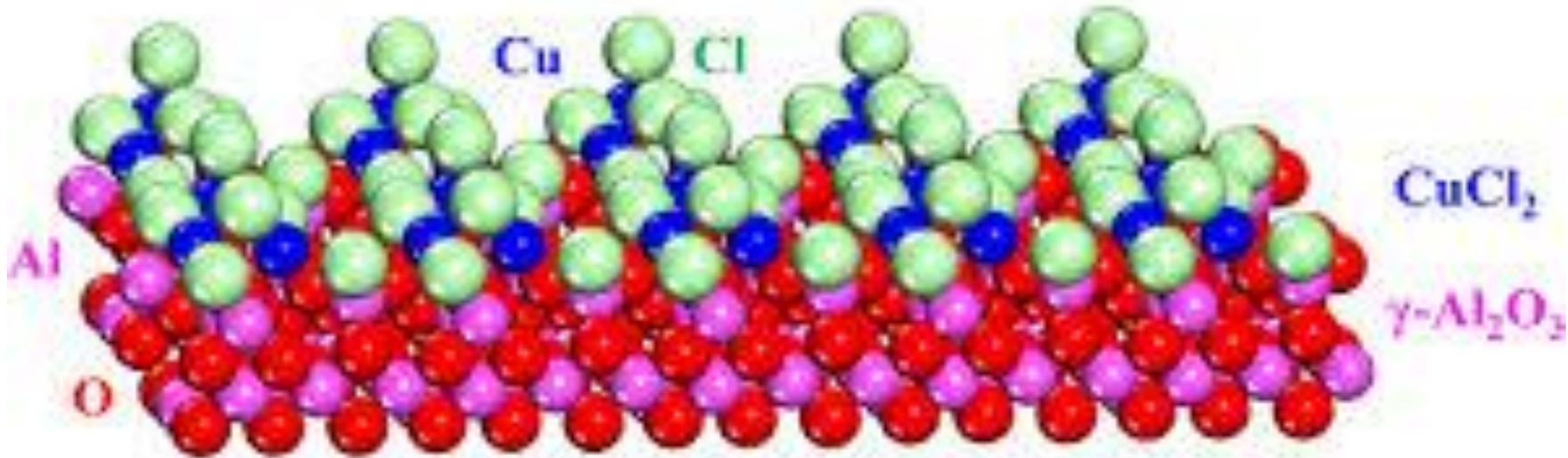
٣- العمليات المعتمدة على الحل الحراري لثنائي كلوروايثان: ان نسبة كبيرة جدا من كلوريد الفايثيل يمكن انتاجه بواسطة الحل الحراري لثنائي كلوروايثان وقد طورت وتتنوعت مسالكها باستخدام العوامل المساعدة والتي تكون مفضلة اكثر من العمليات التفسير الاعتيادية .



رابعاً: انتاج ثنائي كلوريد الاثيلين بواسطة الكلورة الاوكسجينية للاثيلين oxychlorination of ethylene

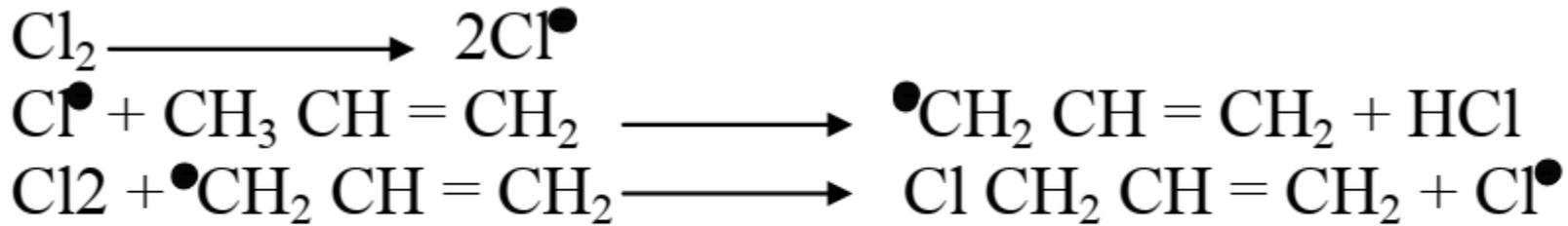
لغرض الاستفادة من HCl المتكون كناتج عرضي يفاعل كلوريد الهيدروجين مع كمية جديدة من الاثيلين وبوجود الاوكسجين ليتكون لدينا الداى كلورواثيلين باستخدام عامل مساعد كلوريد النحاس بدرجة حرارة ٢٥٠-٣٥٠ م الذي يضخ إلى فرن المعالجة الحرارية لتحويله إلى كلوريد الفايثيل وتسمى هذه الطريقة (طريقة الكلورة الاوكسجينية) وكما في المعادلة





خامساً: كلوريد الأليل allyl chloride

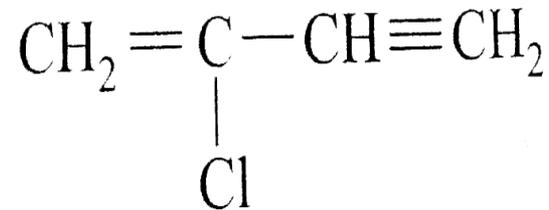
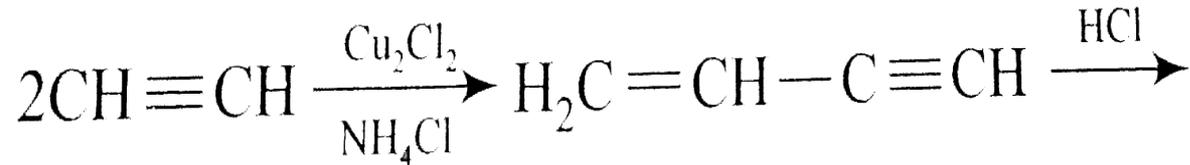
يصنع من تفاعل البروبين مع الكلور عند درجة حرارة ٣٠٠ م حيث نتيجة الحرارة العالية تنشطر جزيئة الكلور لتكوين الجذور الحرة للكلور التي تهاجم البروبين وكما يلي:



يستخدم كلوريد الأليل في إنتاج الأيبى كلوروهيدرين وذلك عن طريق معالته كلوريد الأليل مع الهايوكلوريد للحصول على (ثنائي كلور هيدرين) ويعامل الناتج مع NaOH لنحصل على الأيبى كلوروهيدرين ويستخدم هذا المركب في صناعة الأيبوكسيدات وكذلك يستخدم كلوريو الأليل في صناعة الكحول الأليلي وكذلك أمين الأليل وذو الاستخدامات الواسعة .
وكما يلي

سادساً: الكلوروبرين Chloroprene

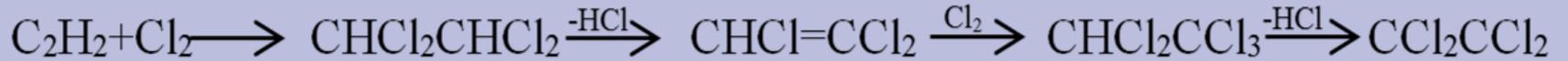
يعتبر 2-كلورو-1,3-بيوتا دايين المادة الاساسية لأنتاج مطاط النيوبرين *Neoprene* واسمه العلمي 2-chlorobuta-1,3-diene ويعتمد انتاجه على الاستيلين والبيوتادايين وينتج بطريقتين . الطريقة الاولى تعتمد على تفاعل الاستيلين مع كلوريد الهيدروجين بوجود كلوريد النحاس كعامل مساعد ليعطي الفاينيل استيلين الذي يعامل مع حامض الهيدروكلوريك ليعطي الكلوروبرين كما في المعادلة التالية :



Chloroprene

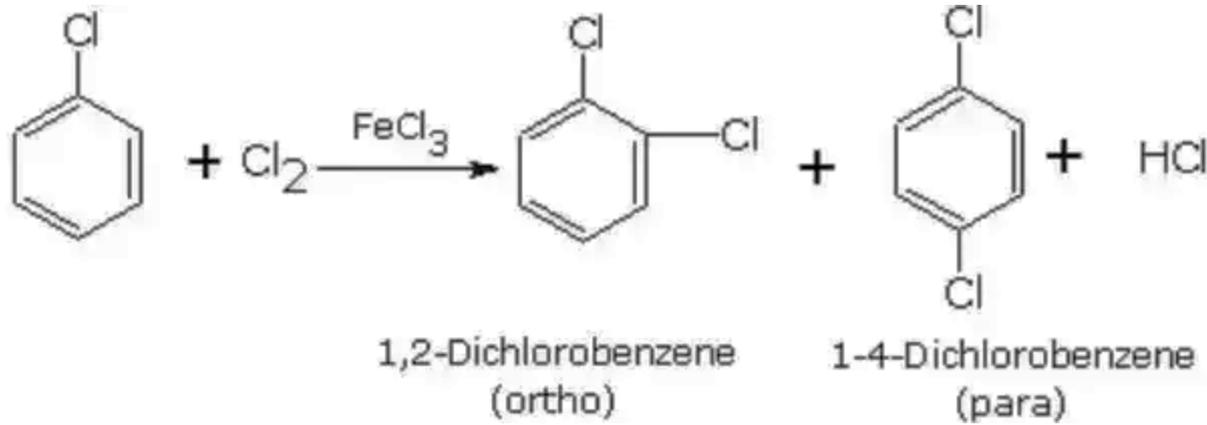
سادسا: بيركلورواثيلين Perchloroethylene

رباعي كلورو الإيثيلين هو مركب عضوي من مركبات كلوريدات مشتقات الاثيلين، له الصيغة الجزيئية C_2Cl_4 وهو سائل عديم اللون يستخدم على نطاق واسع في التنظيف الجاف للأقمشة، ولذلك يطلق عليه أحيانا "سائل التنظيف الجاف" ينتج من تفاعل الاستيلين مع الكلور بدرجة حرارة ٣٠٠م بوجود كلوريد النحاس كما في المعادلات التالية:



كلورو بنزين : يستخدم الكلوروبنزين في انتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الفينول والانيلين وكذلك الكلورونايتروبنزين والكلوروثنائي نايتروبنزين وثنائي كلوروبنزين ومادة د.د.ت الذي يستخدم كمبيد حشري وغيرها من المواد الاولية

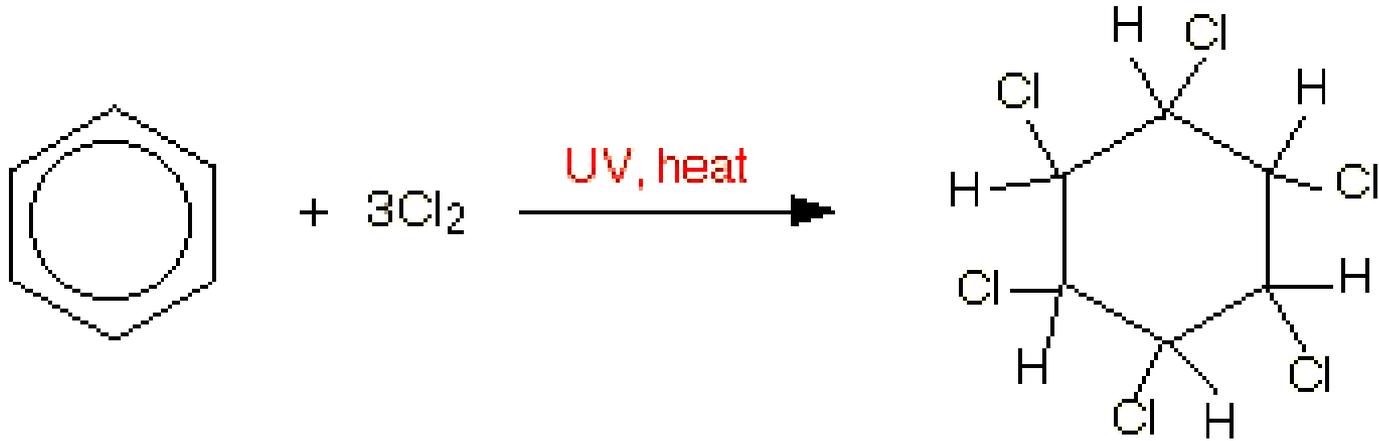
يؤدي ارتباط ذرة الكلور بالحلقة الاروماتية إلى تقليل فعالية الحلقة تجاه الارتباط بذرة كلور جديدة وبالرغم من ذلك فإنه يتم أيضا إضافة ذرة كلور أخرى باستخدام ظروف اقصى وكما يلي



حيث يكون مشتق الباراكبيات كبيرة ويستخدم كمادة مكافحة لعثة الملابس وكمزيل للروائح اما الاورثو فيستخدم كمركب وسطي لانتاج العديد من المركبات الوسطية المستخدمة في صناعة الصبغات النسيجية وفي صناعة المبيدات الحشرية

سداسي كلوروسايكلوهكسان

حيث يصنع من مفاعلة الكلور إلى البنزين بوجود ضوء الشمس حيث تكون جذور الكلور الحرة التي تهاجم جزيئة البنزين وكما في المعادلات



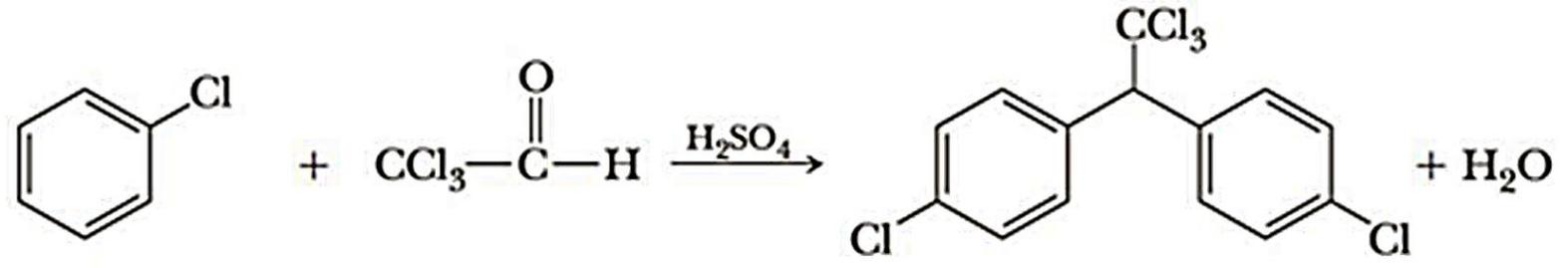
وقد وجد ان سداسي كلوروسايكلوهكسان هو الايزومر الذي يمتلك خواص مبيد حشري ويمكن الحصول على هذا الايزومر عن طريق التفاعل وتغيير كمية الكلور المضافة ويعد هذا المركب من المبيدات الحشرية المهمة والجيدة والواسع الاستخدام ويسمى

تجاريا اللندين

ثنائي كلوروثنائي فنييل ثلاثي كلوروايثان (داي كلورو داي فنييل تراي كلوروايثان) D.D.T

يصنع من تكثيف الكلوروبنزين مع الكلورال بوجود حامض الكبريتيك المركز أو الاوليوم

كعامل مساعد كما في المعادلة



Chlorobenzene

Trichloro-
acetaldehyde

DDT

وهو من المبيدات الحشرية التي اكتسبت شهرة كبيرة خلال فترة ما بعد الحرب العالمية الثانية ويمتاز بفعالية السمية القوية تجاه طائفة كبيرة من الحشرات ولكونه من المركبات الكيمياوية الثابتة الغير قابلة للتحلل ومما يؤدي إلى اعتباره احد المركبات المسببة للسرطان في الانسان ولذلك تم الاستغناء عنه في الوقت الحاضر.

مركبات الفلور العضوية Fluorine organic compounds

تختلف صفات هذه المركبات عن مركبات الكلور المناظرة وذلك لقوة اصرة C-F والسالبية الكهربائية العالية للفلور وصغر حجم ذرة الفلور لذلك تمتاز مركبات الفلور بمزايا خاصة مثل البوليمرات الفلورية والمركبات الفلوروكاربونية والفلورين العضوية والتي تمتاز بخمولها الكيميائي بحيث لا تشترك بتفاعلات التعويض والحذف التي تحدث للهاليدات الأخرى وتمتاز أيضا بالثبات الحراري كما ان بعضا من المشتقات الصلبة تمتاز بسطوحها الملساء وقلة الاحتكاك كما انها تمتاز بخواص التطاير المرغوبة حيث تستخدم هذه المركبات في اجهزة التبريد والبخاخات ومن المركبات المهمة هي :

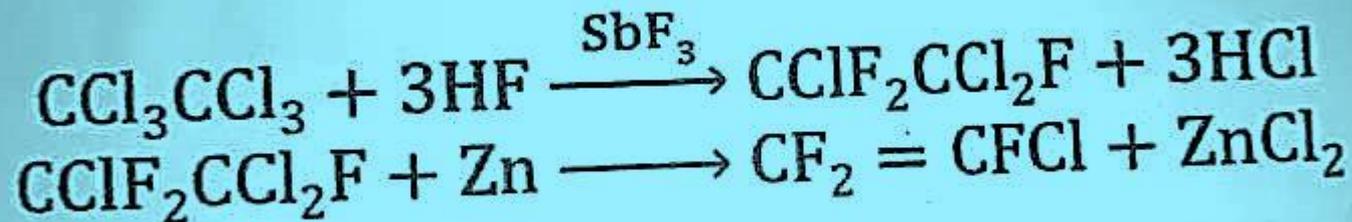
رباعي فلورواثيلين : حيث ينتج هذه المركب بعملية الحل الحراري للكلوروداي فلورو ميثان

عند درجة ٦٠٠-٨٠٠م و ينتج داي فلورو كلوروميثان من تفاعل الكلوروفورم مع HF

بوجود فلوريد الانتيمون



اما الكلورو تراي فلورو اثيلين فينتج من الهكسا كلورو ايثان كما في المعادلة التالية



وينتج فلوريد الفايثيل من تفاعل فلوريد الهيدروجين مع الاستيلين

