المركبات الهالوجينية في الصناعات البتروكيميائية

تتحدد أهداف عملية هلجنة المواد الهيدروكاربونية والاروماتية في الصناعات البتروكيميائية بهدفين رئيسيين: الاول : هو إدخال ذرة الهالوجين على الجزيئة بهدف الحصول على مركبات جديده ذات خواص تكنولوجية معينه أو مرغوبة .

والثاني: هو الاستفادة من هذه المجموعة لاحقا" في عمليات كيميائية مثل الازاحة والحذف لادخال مجاميع كيميائية معينه على الجزيئة الاصلية.

تعتمد طبيعة المركبات الهالوجينية على طبيعة الجزيئة الهيدروكاربونية مثل الازاحة والحذف لادخال مجاميع كيميائية معينة على الجزيئة الاصلية.

تعتمد طبيعة المركبات الهالوجينية على طبيعة الجزيئة الهيدروكاربونية، وعلى نوع ذرة الهالوجين المرتبطة بها وعلى موقع الارتباط وعلى عدد ذرات الهالوجين المرتبطة بالجزيئة الهيدروكاربونية ، لذلك نجد أن نواتج عملية الهلجنة يمكن أن تستخدم في مجالات عديدة ومتنوعة ومتباينة مثل البوليمرات والاصباغ النسيجية والمذيبات والادوية والمبيدات الحشرية والمطهرات ومبيدات الاعشاب وغير ذلك.

عموما" نلاحظ أيضا" أن كلوريدات الالكيل هي من أهم وأكثر المركبات الالكيلية شيوعا" بسبب سهولة عملية الكلوره وأنخفاض كلفتها قياسا" ببقية أفراد عائلة الهالوجينات الأخرى ويرجع ذلك بالدرجة الأولى الى أنخفاض سعر الكلور نسبة الى بقية الهالوجينات.

ومن أهم الصناعات الهالوجينية المستخدمة بشكل واسع هي:

1. **<u>كلوريدات الميثان:</u>**

تشمل هذه المركبات كلوريد وكلوريد المثيلين والكلورفورم ورابع كلوريد الكاربون. تنتج هذه المواد عن طريق كلورة الميثان حيث يتم التفاعل عن طريق الجذور الحره وبوجود تحفيز لخطوة البدء ويكون ذلك أما ضوئيا" أو حراريا" بتسخين المواد الى حدود حراريه بين 350-750 ^{o}C ، حيث يتم تحفيز عملية أنشطار جزيئة الكلور وتكوين جذور الكلور الحره وكمايلي:

$$Cl_2 \longrightarrow 2\dot{Cl}$$ Initiation

$$RH + \dot{Cl} \longrightarrow \dot{R} + HCl$$

$$\dot{R} + Cl_2 \longrightarrow RCl + \dot{Cl}$$ Propagation

$$\dot{R} + \dot{R} \longrightarrow R - R$$

$$\dot{R} + \dot{Cl} \longrightarrow RCl$$ Termination

ويصاحب هذا التفاعل ، تفاعل جزء من كلوريد المثيل مع الكلور ثانية ليعطي كلوريد المثلين الذي يتفاعل جزء منه أيضا" مع الكلور ليكون الكلوروفورم الذي يتفاعل جزء منه أيضا" مع الكلور ليعطي رابع كلوريد الكاربون وكما يلي:

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} CH_3Cl + HCl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 + HCl \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 + HCl \xrightarrow{Cl_2} CCl_4 + HCl$$

يمكن السيطرة على التفاعل والتحكم بكمية النواتج الاربعه حسب الرغبة ، وذلك من خلال التحكم بكمية الميثان الذي يتحول ، وذلك بالسيطرة على كمية الكلور المضافة . ويرجع سبب تكون أكثر من ناتج واحد لعملية كلورة للميثان بسبب الفعالية العالية لكلوريد المثيل ، تجاه الكلورة والتي تزيد عن فعالية الميثان ، حيث تكون قابلية أنتزاع ذرة الهيدروجين من جزيئة كلوريد المثيل أسهل من أنتزاعها من جزيئة الميثان.

من مساوئ هذه العملية عدم توفر المواد الأولية بكلفة رخيصة وخاصة الميثان وكذلك الناتج العرضي الناتج من هذه العملية والمتمثل بكلوريد الهيدروجين ، حيث نصف كمية الكلور المضافة تكون كلوريد الهيدروجين.

يستخدم كلوريد المثيل كمادة أولية لانتاج السليكونات وغيرها من المواد الصناعية، اما كلوريد المثيلين فيعد من المذيبات الصناعية المهمة لكونه مذيب جيد وغير قابل للالتهاب ، أما الكلورفورم فأنه يستخدم بشكل رئيسي في أنتاج مركبات الكلورفلورميثان ، وغاز الفريون الذي يستخدم في التجميد ، وكذلك يعد الكلورفورم كمذيب جيد وكمادة مخدره. أما رابع كلوريد الكاربون يستخدم في أنتاج مركبات الكلورفلورميثان وفي مجال إطفاء النيران ويستخدم ايضا" كمذيب.

2. **كلوريد الأثيـل :**

يتم أنتاج كلوريد الأثيل بطريقتين :

الطريقة الأولى : عن طريق مفاعلة الكحول الاثيلي مع كلوريد الهيدروجين وبوجود الزنك كعامل مساعد حيث تبلغ الحصيله أكثر من 95% وكما يلي:

$$CH_3CH_2OH + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl + H_2O$$

الطريقة الثانية : عن طريق مفاعلة الاثيلين مع كلوريد الهيدروجين ، حيث تجري هذه العملية بوجود كلوريد الالمنيوم كعامل مساعد وكما يلي:

$$CH_2 = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl$$

يستفاد من غالبية كلوريد الاثيل الناتج في صناعة رابع اثيل الرصاص الذي يستخدم كمانع للفرقعه في البنزين (الكازولين) المستخدم في السيارات كما سبق ذكره.

$$4CH_3CH_2Cl + 4NaPb \longrightarrow (CH_3CH_2)_4Pb + 4NaCl + 3Pb$$

3. **كلوريد الفنيل :**

سائل شفاف عديم اللون ذو درجة غليان واطئة . تنبع أهمية هذه المادة من أمكانية أستخدامها لتصنيع مادة البولي فنيل كلورايد الذي يعد من البلاستيكيات الحرارية المهمة الشائعة الاستعمال. الطرق القديمة لانتاج كلوريد الفاينيل كانت من تفاعل الاستيلين مع كلوريد الهيدروجين بوجود كلوريد الزئبقيك المحمول على الكاربون المنشط في 160-250 °C :

$$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow[160\text{-}250\ ^oC]{HgCl_2} CH_2 = CHCl$$

ولكن بسبب أرتفاع سعر مادة الاستيلين أدى الى التفكير بالاستعانه عن مادة أخرى هي الاثيلين . يعتمد هذا الاسلوب على مفاعلة غاز الاثيلين مع الكلور لانتاج (الاثيلين داي كلورايد) ويتم هذا التفاعل في درجة 25-50 °C . وتستخدم بعض الكلوريدات المعدنية مثل كلوريد الحديديك لتحفيز التفاعل ومنع تكوين النواتج العرضية ، بعد ذلك يعامل الاثيلين داي كلورايد حراريا" لسحب جزيئة كلوريد الهيدروجين منه، ويتم ذلك بأمراره في فرن درجة حرارته بين 500-550 °C وتحت ضغط حوالي 24 جو، وتدعى هذه الطريقة بطريقة الكلورة المباشرة:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2 - CH_2Cl$$

$$ClCH_2 - CH_2Cl \longrightarrow CH_2 = CHCl + HCl$$

لغرض الاستفادة من كلوريد الهيدروجين المتكون كناتج عرضي ، يفاعل كلوريد الاثيلين مع كمية جديدة من الاثيلين وبوجود الاوكسجين ليتكون لدينا الداي كلوروائيلين الذي يضخ الى فرن المعالجة الحرارية لتحويله الى كلوريد الفنيل وتسمى هذه الطريقة بطريقة الكلورة الاوكسجينية وكما يلي:

$$CH_2 = CH_2 + 2HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow ClCH_2CH_2Cl + H_2O$$

يستخدم كلوريد الفينيل لأنتاج البولي كلوريد الفنيل والذي له أستخدامات واسعة في مجال التوصيلات الكهربائية والكابلات وفي صناعة الافلام الرقيقه والالواح والانابيب والارضيات والقناني والمعدات المنزلية المختلفة.

4. **<u>كلوريد الأثيـــــــل :</u>**

يصنع كلوريد الاليل من تفاعل البروبين مع الكلور عند درجة 300 °C حيث نتيجة الحراره العالية يحدث انشقاق لجزيئة الكلور وتتولد الجذور الحره الكلورية التي تهاجم جزيئة البروبين وكما يلي :

$$Cl_2 \longrightarrow 2\dot{Cl}$$

$$\dot{Cl} + CH_3CH = CH_2 \longrightarrow \dot{C}H_2CH = CH_2 + HCl$$

$$Cl_2 + \dot{C}H_2CH = CH_2 \longrightarrow ClCH_2CH = CH_2 + \dot{Cl}$$

يستخدم كلوريد الاثيل في أنتاج الايبي كلوروهيدرين Epichlorohydrin عن طريق مفاعلة كلوريد الاثيل مع الهايبوكلوريد، حيث ينتج مركب (الداي كلوروهيدرين) هذا الناتج يعامل مع هيدروكسيد الصوديوم لنحصل على الأيبي كلوروهيدرين وكمايلي :

$$ClCH_2CH=CH_2 \xrightarrow{HOCl} CH_2(OH)-CH(Cl)-CH_2Cl + CH_2(Cl)-CH(OH)-CH_2Cl$$

$$\xrightarrow{NaOH} CH_2\text{-}CH(O)\text{-}CH_2Cl + NaCl$$

Epichlorohydrin

يستخدم الأيبي كلوروهيدرين في صناعة الايبوكسيدات التي تستخدم كمادة أولية في إنتاج الراتنجات الايبوكسيدية .
كذلك يستخدم كلوريد الاثيل في صناعة الكحول الأليلي وكذلك أليل أمين ذو الاستخدامات الواسعة.

5. **<u>كلوروبريـــن :</u>**

يتفاعل الأستيلين بوجود كلوريد الأمونيوم النحاسوزي كعامل مساعد ليعطي الفنيل أستيلين ، ثم يتم مفاعلة الفنيل أستيلين مع حامض الهيدروكلوريك ليعطي (2- كلورو-1،3- بيوتاداين) أو ما يدعي الكلوروبرين وكما يلي:

$$2CH\equiv CH \longrightarrow CH\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{+HCl} CH_2=CCl-CH=CH_2$$

Chloroprene

وتستخدم مادة الكلوروبرين في أنتاج درجات مختلفة من بعض أنواع المطاط ذو المواصفات الخاصة المقاومة للدهون (مطاط النيوبرين).

6. **<u>بيروكلورواثيلين :</u>**

ينتج البيروكلورواثيلين (1،1،2،2- تترا كلورواثيلين) من الاستيلين عن طريق أضافة الكلور الى الاستيلين عند 300 °C وبوجود كلوريد النحاس كعامل مساعد كما يلي:

$$HC\equiv CH + Cl_2 \rightarrow CHCl_2\text{-}CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} CHCl=CCl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2\text{-}CCl_2$$

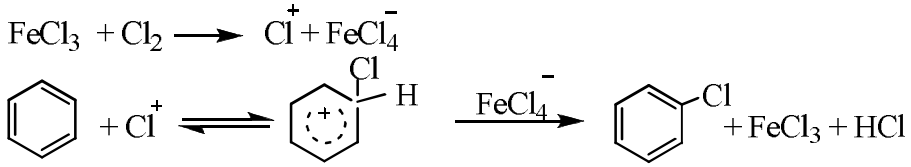
$$\xrightarrow{-HCl} CCl_2=CCl_2$$

يستخدم البيروكلورواثيلين كمذيب في التنظيف الجاف وكمادة اولية لانتاج عدد من المركبات الكلورينية.

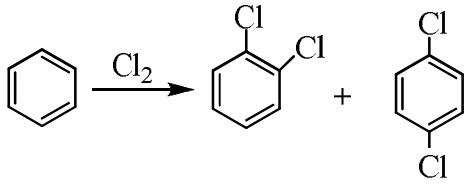
7. **<u>كلورة البنزين :</u>**

استخدم كلوروبنزين في أنتاج العديد من المركبات الصناعية مثل الفينول والانلين وكذلك الكلورنايتروبنزين والكلوروداينايتروبنزين والداي كلوروبنزين ومادة DTT التي تستخدم كمبيد حشري وغيرها من المواد الأخرى.

يتكون كلورو بنزين عن طريق تفاعل البنزين في الحالة السائلة مع الكلور بوجود كلوريد الحديديك كعامل مساعد وتتم الميكانيكية كما يلي :



يؤدي ارتباط ذرة الكلور بالحلقة الاروماتية الى تقليل فعالية الحلقة تجاه الارتباط بذرة كلور جديده ، وبالرغم من ذلك فأنه يتم أيضا" وبظروف أكثر شدة تحضير مركب (البارا داي كلورو بنزين) وكما يلي :

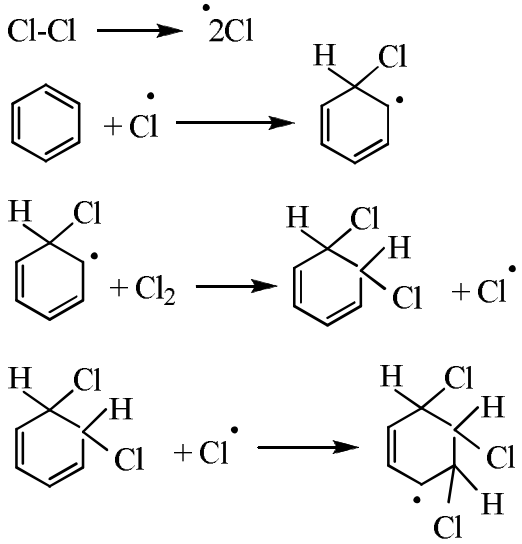


حيث ينتج (البارا داي كلورو بنزين) بكميات كبيره ويستخدم كمادة مكافحه لعثة الملابس وكمزيل للروائح ، أما الاورثو داي كلورو بنزين فيستخدم كمركب وسطي لانتاج العديد من المركبات الوسطية المستخدمة في صناعة الصبغات النسيجية وفي صناعة المبيدات الحشرية.

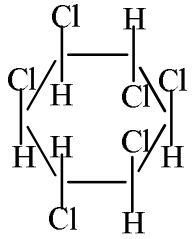
8. **<u>هكساكلوريد البنزين :</u>**

يعد مركب هكساكلوريد البنزين أو (سداسي كلوروهكسان) من المبيدات الحشرية الجيدة والواسعة الاستخدام والذي يطلق عليه تجاريا" (اللندين) Lindane $C_6H_6Cl_6$ ، حيث له تأثير سمي على الحشرات ، ويوجد الكثير من المركبات الكيميائية التي لها تأثير سمي على الحشرات . الا أن عملية أختيار ما هو صالح للاستخدام كمبيد تخضع الى الكثير من الشروط والمتطلبات مثل كمية التركيز القاتل ومعدل سرعة نفوذ المبيد الى جسم الحشرة ومعدل سرعة تعطيله للفعاليات البايولوجية داخل جسم الحشرة هذا بالاضافة الى متطلبات اخرى مثل الثبوتية الكيميائية للمبيد تجاه العوامل الطبيعية من مطر وشمس وحرارة جو ودرجة سميته على اشكال الحياة الاخرى وكذلك كلفة انتاجه وغيرها.

يصنع الهكساكلوروهكسان عن طريق اضافة الكلور الى البنزين تحت تأثير الضوء ، حيث تتكون جذور الكلور الحره التي تهاجم جزيئة البنزين وكما يلي:

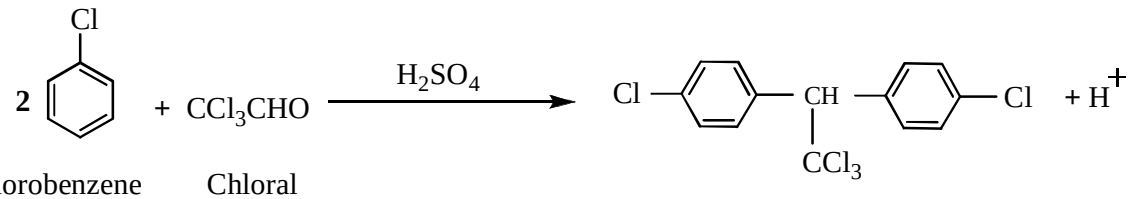


يستمر التفاعل المتسلسل الى أن نحصل على الهكساكلوروهكسان وتكون حصيلة التفاعل ثمانية ايزومرات ، وقد وجد أن كاما-سداسي كلورو هكسان هو الأيزومر الوحيد بين هذه الايزومرات الثمانية الذي يمتلك خواص مبيد حشري ، ويمكن الحصول على هذا الايزومر عن طريق السيطرة على التفاعل وتغيير كمية الكلور المضاف.



9. داي كلورودای فنيل ترای كلورو ايثان (dichlorodiphenyltrichloroethane) DDT :

من المبيدات التي أكتسبت شهره كبيره خلال فترة ما بعد الحرب العالمية الثانية ، حيث ينتمي الى طائفة المبيدات الكلورية ويمتاز بفعاليته السمية القوية أتجاه طائفة كبيره من الحشرات مع سمية محدوده للبائـن ، ويؤثر هذا المبيد سميا" على معدة وجلد والجهاز التنفسي للحشرات، مما يتيح تأثير سريع وحاسم ، كذلك يتميز هذا المبيد بتكاليف أنتاجه الواطئة ، الا أنه يعتبر من المركبات الكيميائية الثابته الغير قابلة للتحلل مما يؤدي الى اعتباره احد المركبات المسببه للسرطان في الانسان. عموما" فأن هذا المركب يصنع من تكثيف الكلوروبنزين مع الكلور وبوجود حامض الكبريتيك المركز كعامل مساعد وكما يلي:



Chlorobenzene Chloral trichloroacetaldehyde

وتتم الميكانيكية كما يلي: