

Тақырып: Галогендеу процестері. Радикалды тізбекті хлорлау.
Иондық каталитикалық галогендеу.

Жоспар:

I. Радикалды тізбекті хлорлау.

1. Процестің теориялық негіздері: реакция механизмі, өнімдердің құрамы және реакциялардың селективтілігі.
2. Сұйық фазалы хлорлау технологиясы.
3. Газ фазалы хлорлау технологиясы

Галогендеу процестері және радикалды тізбекті хлорлау

1. Галогендеу процестері

Галогендеу – органикалық қосылыстардың молекуласындағы атомды галоген (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) атомымен алмастыру процесі. Бұл процесс механизміне қарай бірнеше түрге бөлінеді:

- Радикалды галогендеу (жарық немесе температура әсерінен жүреді).
- Электрофильді галогендеу (қанықпаған қосылыстарда жүреді).
- Нуклеофильді галогендеу (гетероатомы бар қосылыстарда жүреді).
- Иондық каталитикалық галогендеу (катализаторлар арқылы жүреді).

2. Радикалды тізбекті хлорлау

Радикалды тізбекті хлорлау – химия өнеркәсібінде кеңінен қолданылатын әдіс. Ол жоғары температурада немесе жарық әсерінен жүреді, ал өнімнің құрамы мен селективтілігі көмірсутектің құрылымына және реакция шарттарына тәуелді.

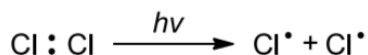
Радикалды хлорлау – бос радикалдар тізбекті механизм арқылы жүретін реакция. Реакция ультракүлгін сәулелену ($h\nu$) немесе жоғары температура ($300-400^\circ C$) әсерінен басталады.

Реакция механизмі

Радикалды тізбекті хлорлау үш негізгі кезеңнен тұрады:

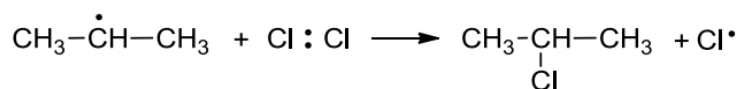
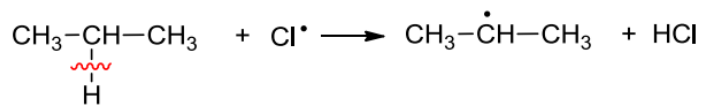
1. Инициирлеу (бастапқы радикал түзілуі)

Хлор молекуласы (Cl_2) ультракүлгін жарық немесе жылу әсерінен гомолитикалық ажырап, екі $Cl^\bullet$ радикалын түзеді:



2. Тізбекті тарату (негізгі реакция кезеңі)

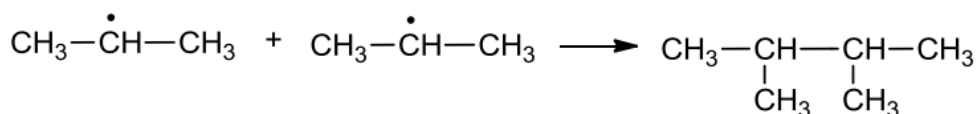
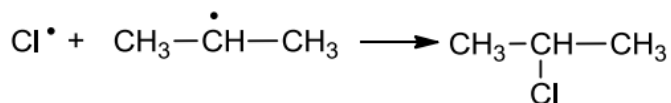
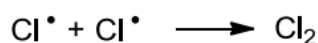
Хлор радикалы көмірсутек молекуласындағы сутек атомын жұлып алады, нәтижесінде алкил радикалы ($R^\bullet$) және хлорсутек (HCl) түзіледі. Алкил радикалы жаңа Cl_2 молекуласына шабуыл жасап, хлорланған өнім (RCl) және жаңа $Cl^\bullet$ радикалын түзеді:



Бұл процесс бірнеше рет қайталанып, тізбекті реакция жүреді.

3. Тізбекті ұзу (реакцияның аяқталуы)

Екі радикал өзара әрекеттесіп, бейтарап молекула түзеді:

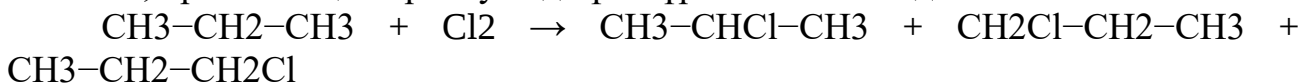


3. Өнімдердің құрамы және селективтілігі

Хлорлау өнімдерінің құрамы

Радикалды хлорлау кезінде әртүрлі монохлорланған өнімдер түзіледі.

Мысалы, пропанның хлорлануында үш түрлі өнім алынады:



Реакция селективтілігі

- Біріншілік, екіншілік және үшіншілік сутектердің реакция қабілеттілігі әртүрлі:

- Біріншілік сутекке қарағанда екіншілік сутек тезірек хлорланады.

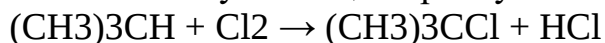
- Үшіншілік сутек ең реактивті, себебі радикалы тұрақты.

- Температура әсері:

- Жоғары температурада көпхлорланған өнімдер түзілу ықтималдығы артады.

- Төмен температурада монохлорланған өнім басым болады.

Мысал: Изобутанның хлорлануы:



Бұл жағдайда үшіншілік радикал тұрақты болғандықтан, селективтілік жоғары болады.

Сұйық фазалы хлорлау технологиясы

Сұйық фазалы хлорлау – органикалық қосылыстарды сұйық фазада хлорлау арқылы галогенді туындылар алу әдісі. Бұл процесс хлордың органикалық еріткіште немесе еріген күйде жүруімен сипатталады.

Негізгі ерекшеліктері:

- Жұмсақ температуралық режимде жүреді (20-200°C).
- Реакцияның жоғары селективтілігі.
- Катализаторлар қолданылуы мүмкін.

Сұйық фазада хлорлау радикалды, иондық, немесе каталитикалық механизмдер бойынша жүруі мүмкін.

Хлорлаудың негізгі механизмі

- Радикалды механизм: Ультракүлгін сәуле ($h\nu$) немесе катализаторлар (FeCl_3) қатысында жүреді.
- Электрофильді механизм: Қанықпаған қосылыстарға хлор қосылады.
- Нуклеофильді механизм: Хлор басқа функционалды топпен алмасады.

Технологиялық процесс

Сұйық фазалы хлорлау келесі кезеңдерден тұрады:

Шикізатты дайындау

- Шикізат ретінде көмірсутектер (метан, бензол, толуол), алифаттық және ароматтық қосылыстар қолданылады.
- Қоспаларды кетіру үшін алдын ала тазалау жүргізіледі.

Хлорлауды жүргізу әдістері

1. Реакторлық әдістер:

- Араластырылатын реакторлар: Тепе-теңдікті сақтау үшін үздіксіз араластыру жүргізіледі.
- Бағаналы реакторлар: Хлордың біртіндеп берілуі арқылы селективтілік артады.

2. Температуралық режим:

- Төмен температура (20-80°C): Жоғары селективті өнімдер алу үшін.
- Жоғары температура (100-200°C): Реакция жылдамдығы жоғары, бірақ жанама өнімдер көбейеді.

3. Катализаторлар:

- Льюис қышқылдары (FeCl_3 , AlCl_3) – хлордың реакцияға қабілеттілігін арттырады.
- Радикалдық инициаторлар (пероксидтер, ультракүлгін сәулелену) – реакция жылдамдығын арттырады.

Өнімді бөліп алу және тазалау

- Реакциядан кейін қоспалар (HCl , қалдық хлор) бейтараптандырылады.

- Айдау және экстракция әдістерімен негізгі өнім алынады.

Қолдану салалары

- Органикалық синтез: Хлорланған көмірсутектер, еріткіштер, пластиктер өндіру.
- Фармацевтика: Дәрілік заттар өндіру.
- Агрохимия: Пестицидтер мен гербицидтер алу.

Сұйық фазалы хлорлау – өндірісте кеңінен қолданылатын тиімді технология. Процестің тиімділігі мен экологиялық қауіпсіздігіне қол жеткізу үшін температура, катализаторлар және реакция шарттарын дұрыс таңдау маңызды.

Газ фазалы хлорлаудың теориялық негіздері

Газ фазалы хлорлау радикалды, иондық, плазмалық, немесе каталитикалық механизмдер арқылы жүруі мүмкін.

Реакция механизмі

Газ фазалы хлорлау көбінесе радикалды механизм бойынша жүреді.

1. Инициирлеу (реакцияның басталуы);
2. Тізбекті тарату;
3. Тізбекті үзу.

Газ фазалы хлорлау технологиясы

Шикізатты дайындау

Шикізат ретінде метан, этан, пропан, бензол, толуол сияқты газ тәрізді немесе буланған органикалық қосылыстар қолданылады.

Реакция алдында қоспалардан тазарту қажет.

Реактор түрлері

1. Тікелей ағынды реакторлар:

Көмірсутек пен хлор газдары араласып, реакция аймағына жіберіледі.

Реакция 400-600°C аралығында жүреді.

2. Кварцты түтікшелі реакторлар:

Жоғары температураға төзімді материалдардан жасалған.

Ультракүлгін сәуле немесе плазмалық инициаторлар қолданылады.

3. Каталитикалық реакторлар:

- Процесті жұмсақ жағдайларда жүргізу үшін $AlCl_3$, $FeCl_3$ сияқты катализаторлар қолданылады.

- Катализаторлар реакцияны жылдамдатады және селективтілікті арттырады.

Жылу реттеу және қауіпсіздік

- Газ фазалы хлорлау – экзотермиялық процесс, сондықтан артық жылуды бақылау қажет.

- Құбырлардың қатты қызуын болдырмау үшін салқындату жүйесі қолданылады.

- Қауіпсіздік шаралары:

- Хлордың артық мөлшерін бейтараптау.

- Жарылғыш газ қоспаларының түзілуін болдырмау.

Өнімді бөліп алу және тазалау

- Хлорланған өнімдер конденсациялау, абсорбциялау, айдау әдістерімен бөлінеді.

- Қалдық хлор бейтараптанады (мысалы, $NaOH$ ерітіндісімен).

- Өнімнің тазалығы айдау және ректификация арқылы жақсартылады.