

Тақырып: Гидролиз, гидратация, дегидратация процестері

Жоспар:

1. Хлор туындыларының гидролизі және сілтілі дегидрохлорлануы (сілтілі дегидрохлорлау арқылы хлоролефиндер мен α -оксидтер өндірісі; сілтілі гидролиз арқылы спирттер мен фенолдар өндірісі).

2. Олефиндер мен ацетилен гидратациясы.

3. Дегидратация

Органикалық синтез технологиясы жалпы химиялық технология процестерінен бөлек біршама ерекшеліктерге ие. Бұларға мыналар жатады:

1. Өндірістік процестердің көп варианттылығы, бұл жағдай өңделетін шикізаттардың әр түрлілігі және осыған байланысты қолданылатын әдістердің де көп түрлілігі.

2. Технологияның көп сатылығы, мысалы: Бастапқы шикізат $\rightarrow$ жартылай өнім – 1 $\rightarrow$ жартылай өнім – 2 $\rightarrow$ дайын өнім.

3. Аралық өнімдер жүруінің көп бағыттылығы мен бір өнімге арналған технологиялық нобайлардың көп санының болуы.

4. Әр түрлі технологиялық процестерді, қондырғыларды және өндірістерді біріктіру мен ауыстыру, оларды өзара байланысқан бір технологияға келтіру және т.б.

5. Өндірістің барлық деңгейлерінде автоматтандырудың жоғары дәрежесі.

6. Бірнеше реакциялық немесе масса алмасу процестерінің біріккен түрлерін пайдалану.

Органикалық синтез өндірістерін орналастырғанда олардың барлық сатыларын бір территорияда жайғастыруға, бір-біріне жақын ұстауға тырысады, тек соңғы өнімді алатын қорытушы саты ғана тұтынушылар ауданында орналасуы мүмкін.

Органикалық синтез өнеркәсібінің даму тенденциясы негізінен мыналар болып табылады:

1. Қолжетімді арзан шикізатқа негізделген жаңа технологиялық процестерді жасау.

2. Бейорганикалық заттарды қолданбайтын синтездің тікелей әдістеріне көшу.

3. Процесс параметрлерін оңтайландыру, аппараттарды таңдап алу және тиісті катализаторларды табу негіздерінде процестің селективтілігін көтеру.

4. Өндірістегі сатылар санын азайту.

5. Аппараттардың жекеленген қуаттылығын өсіру, осының негізінде күрделі шығындарды төмендету.

6. Екіншілік энергия ресурстарын және энергия технологиялық нобайларын енгізу есебінен энергияны үнемдеу.

Хлор туындыларының гидролизі және сілтілі дегидрохлорлануы

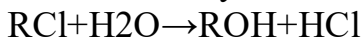
Хлорорганикалық қосылыстар химиялық өндірісте маңызды орын алады және оларды қайта өңдеу әдістерінің бірі – гидролиз және сілтілік дегидрохлорлау. Бұл әдістер арқылы хлоролефиндер, α -оксидтер, спирттер мен фенолдар алынады.

1. Хлор туындыларының гидролизі

Гидролиз – хлорорганикалық қосылыстардың сумен немесе сілті ерітінділерімен әрекеттесіп, хлор атомының гидроксил тобымен алмасу реакциясы.

1.1. Қышқылдық гидролиз (су арқылы)

Жалпы теңдеу:

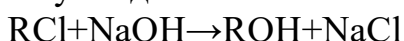


Мұнда, RCl – хлор туындысы, ROH – алынған спирт немесе фенол.

Бұл әдіс қатал жағдайларды қажет етеді (жоғары температура, қысым), сондықтан өндірісте сирек қолданылады.

1.2. Сілтілік гидролиз (спирттер мен фенолдар өндірісі)

Сілтілермен (NaOH, KOH) әрекеттескенде, хлор атомы гидроксил тобына ауысады:

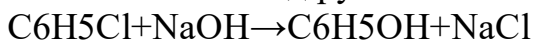


Бұл реакция негізінен спирттер мен фенолдар алуда қолданылады:

-Хлорланған алифатты қосылыстардан – спирттер

-Хлорбензол және оның туындыларынан – фенолдар

Мысал: Фенол өндіру



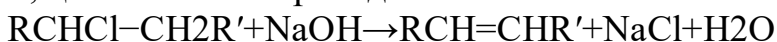
(Жоғары температура мен қысымды қажет етеді)

2. Сілтілік дегидрохлорлану (дегидрохлорлау)

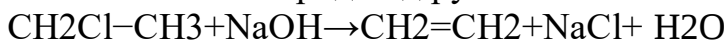
Сілтілік дегидрохлорлау – органикалық қосылыстардан хлорды бөліп алып, қос байланыс немесе эпоксид сақинасын түзу процесі.

2.1. Хлоролефиндер алу

Хлорланған алифатты қосылыстар сілтімен әрекеттескенде хлор атомы бөлініп, қос байланыс түзіледі:



Мысал: Винилхлорид өндіру

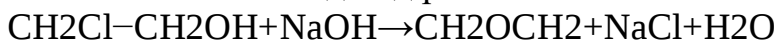


Бұл реакция поливинилхлорид (ПВХ) синтезінің маңызды кезеңі болып табылады.

2.2. α-оксидтер (эпоксидтер) алу

Сілтілік дегидрохлорлау арқылы эпоксид сақиналары түзіледі.

Мысал: Этиленоксид өндірісі



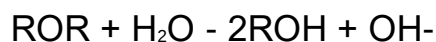
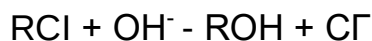
Этиленоксид – полиэфирлер мен жуғыш заттар өндірісінде маңызды шикізат.

Гидролиз, гидратация, дегидратация процестері негізгі органикалық және мұнайхимиялық синтез өндірістерінде маңызды орын алады. Майлардың, целлюлозаның және көмірсулардың гидролизі арқасында көп уақыттан бері сабын, глицерин, этил спиртін және басқа да қымбат өнімдер алады. Органикалық синтез аймағында қарастырылып отырған процестерді негізінен C_5 – C_6 фенол спиртін, қарапайым эфирлерді, қышқылдарды, көптеген қанықпаған байланыстарды, карбон қышқылдарын және олардың туындыларын (күрделі эфирлер,

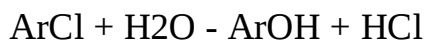
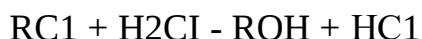
ангидридтер, нитрилдер, амидтер), және де ацетальдегид пен басқа да байланыстарды алу үшін қолданады. Айтылып өтілген заттар органикалық синтездің аралық өнімдері ретінде маңызды қолданысқа ие (спирттер, қышқылдар және олардың туындылары, альдегидтер, және т.б.). Және де мономерлер мен полимерлі материалдарды (фенол, акрил және метакрил қышқылдарының эфирлері, меламин, хлоролефин, акрилонитрил және т.б.) синтездеу үшін, пластификаторлар мен жағатын материалдар (күрделі эфирлер), еріткіштер (спирттер, күрделі және қарапайым эфирлер, хлоролефиндер), пестицидтер (карбаминді және тиокарбаминді қышқылдардың эфирлері), беттік – активті заттар (күкірт қышқылының моноэфирлерінің тұздары) және т.б. үшін аса қажет.

Гидролиз және гидратация реакциялары. Гидролиз реакциялары деп су немесе сілті әсерінен жүретін алмастыру немесе екілік ауысу процестерін айтады. Басқаша айтқанда гидролиз (грек тілінен аударғанда «гидро» - су, «lýsis» - ыдырату деген мағынаны білдіреді) – сумен әрекеттескен заттың негізгі молекуласының ыдырап, жаңа қосылыстар түзе жүретін химиялық сольволиз реакциясының бір түрі. Гидролизге келесідей әртүрлі кластардың қосылыстары ұшырайды: тұздар, көмірсулар, ақуыздар, күрделі эфирлер, майлар және тағы басқа да заттар ұшырайды.

Гидролиз реакциясының жалпылама түрін келесідей теңдеумен көрсетуге болады:
мұнда А-В - гидролизденетін зат, А—Н және В—ОН – гидролиз өнімі.



Алифатты және ароматты көмірсутектердің хлорлы туындыларының гидролизі баяу және қайтымды жүреді:

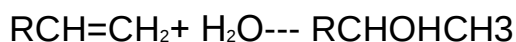


Бұл процестерді жүргізу үшін әдетте күштірек гидролиздеуші заттардың сулы ерітінділері қолданылады: NaOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, және т.б. Бұл жағдайда алмасу, ығысу және дегидрохлорлау процестері жүруі мүмкін.

Гидратация қанықпаған байланыстарына суды тіркеумен жүреді.

Гидролиздейтін су және сілтіге органикалық байланыстардың барлық байланыстары сезімтал емес.

Мысалы, C – H, O – H, N – H және көрсетілген реагенттерге қарсы тұрақты барлық сутегі атомы қатысқан байланыстар. Негізінен айтарлықтай тұрақты болатын қарапаймы көміртегі – көміртегі байланыстары да бар.



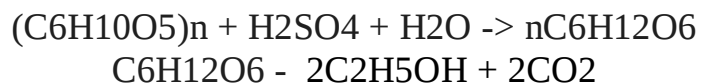
Олефиндер мен ацетиленді гидратациялау.

Көптеген өнімдер олефиндерді гидратациялау арқылы алынады.

Этанол C_2H_5OH - $78,3^{\circ}C$ қайнайтын сұйықтық; 3-тен 20% (көлем) аралығындағы концентрацияда ауамен жарылғыш қоспалар түзеді. Сумен құрамында 95,6% спирт бар және $78,1^{\circ}C$ қайнайтын азеотропты қоспа береді. Этанол әдетте технологияда осындай түзетілген өнім түрінде қолданылады.

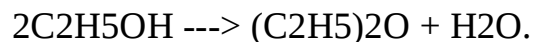
Этанол – органикалық синтездің ірі тоннажды және кеңінен қолданылатын өнімдерінің бірі. Бұл жақсы, бірақ жанғыш, еріткіш; тамақ және медицина өнеркәсібінде көп мөлшерде қолданылады; сұйық ракета қозғалтқыштарында отын ретінде, антифризде және т.б. Органикалық синтезде аралық өнім ретінде этанол күрделі эфирлерді, хлороформды, хлоралды, диэтил эфирін, сірке альдегидін және сірке қышқылын алу үшін маңызды.

Соңғы уақытқа дейін этанол өндірісі азық-түлік шикізатына - ашытқы саңырауқұлақтары шығаратын ферменттерді пайдалана отырып, кейбір дәнді дақылдар мен картоптан крахмалды ашытуға негізделген. Өсімдік шикізатын өңдеуге негізделген тағы бір әдіс - ағаштың гидролизі (гидролиз спирті). Ағаштың құрамында 50%-ға дейін целлюлоза болады, оны күкірт қышқылының қатысуымен сумен гидролиздегенде глюкоза түзіліп, кейін спирттік ашытуға ұшырайды:



Синтетикалық этанол этиленді гидратациялау арқылы алынады.

Диэтил эфиі (күкірт эфиі) $(C_2H_5)_2O$ – $34,6^{\circ}C$ қайнайтын сұйықтық. Ол негізінен еріткіш ретінде пайдаланылады, бірақ оның кемшілігі оның жоғары өрт қаупі болып табылады. Медицинада диэтил эфиінің шектеулі мөлшері қолданылады. Этиленді гидратациялау кезінде қосымша өнім ретінде диэтил эфиі түзіледі, бірақ бұл мөлшерлер барлық қажеттілікті өтемейді және ол этанолдан арнайы синтезделеді:



Изопропанол $CH_3CH(OH)CH_3$ сумен араласатын сұйықтық (қайнау температурасы $82,5^{\circ}C$). Оның булары 2-ден 12% (көлем) аралығындағы концентрацияда ауамен жарылғыш қоспалар түзеді. Құрамында 88% спирті бар және $80,3^{\circ}C$ қайнаған сумен азеотропты қоспа түзеді. Изопропанол көптеген жағдайларда этанолды алмастыратын еріткіш ретінде қолдануды тапты. Одан басқа күрделі эфирлер, ацетон және т.б. тек синтетикалық жолмен, атап айтқанда пропиленді гидратациялау арқылы.

екін-Бутанол $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ (қайнау температурасы $99,5^{\circ}C$) және терт-бутанол $(CH_3)_3COH$ (қайнау температурасы $82,8^{\circ}C$) түссіз сұйықтықтар (біріншісі суда аз ериді, екіншісі онымен барлық пропорцияда араласады). Екеуі де сәйкесінше 68 және 78% спирті бар сумен азеотропты қоспалар береді. Осы спирттердің ішінде эмп-бутанолдың маңызы зор. Ол еріткіш ретінде, сондай-ақ күрделі эфирлер мен метил этил кетон $CH_3COC_2H_5$ алу

үшін қолданылады. Бұл спирттер сәйкесінше бутендер-1 және -2 немесе изобутенді гидратациялау арқылы алынады.

Сәйкес олефиндердің гидратациясының жанама өнімі ретінде алынған изопропанолдың, сек- және/немесе/с-бутанолдың қарапайым эфирлері еріткіш ретінде қолдануды тапты. Олардың ішінде ең маңыздысы диизопропил эфирі $[(CH_3)_2CH]_2O$, ол диэтил эфиріне қарағанда аз жанғыш және оны көптеген жағдайларда еріткіш ретінде алмастыра алады.

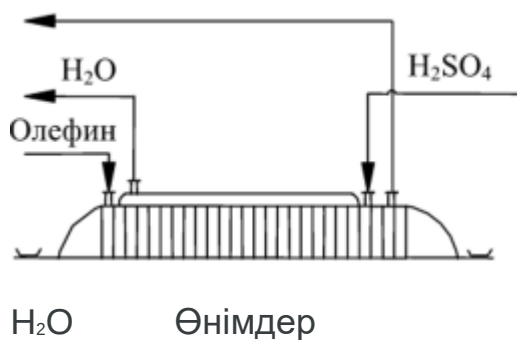
Олефиндерді күкірт қышқылымен гидратациялау. Бұл олефиндерді гидратациялаудың бірінші әдісі болды және кейбір жағдайларда ол әлі күнге дейін бар. Ол моно- және диалкилсульфаттарды (күкірт қышқылының күрделі эфирлері) түзу үшін олефиндерді күкірт қышқылымен алдын ала сіңіруден және олардың сумен кейінгі гидролизінен тұрады.

Бүйірлік полимерленуді басу үшін абсорбция әртүрлі жағдайларда жүргізіледі: күкірт қышқылының концентрациясы 60-тан 98% дейін, температура 0-ден 70 ° C-қа дейін, қысым 0,2-ден 2 МПа-ға дейін (бірінші сандар изобутенге, екіншісі этиленге сәйкес келеді). Күкірт қышқылының олефинге қатынасы 1 моль H_2SO_4 -ке 1,2 - 1,3 моль олефин сіңірілетіндей алынады, бұл қышқыл шығынын азайтады. Осы жағдайларда, сондай-ақ күкірт қышқылының құрамындағы сумен сульфаттардың гидролизіне байланысты реакциялық масса моно- және диалкилсульфаттардан, H_2SO_4 , судан, спирттен және жанама өнімдер – эфир мен полимерлерден тұрады.

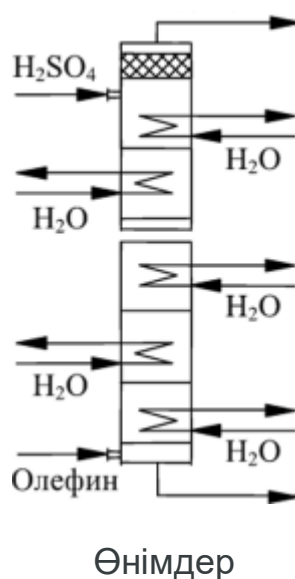
Этилен мен пропиленді күкірт қышқылымен сіңіру үшін аппараттың екі түрі қолданылады. Олардың біріншісі (сурет) білігіне көптеген дискілер бекітілген араластырғышы бар көлденең абсорбер. Абсорбердің ішкі кеңістігі шамамен 73% күкірт қышқылымен толтырылған, ол дискілер айналғанда тұманды құрайды, фазалардың жанасу бетін арттырады. Реакция жылуы күртешеде айналатын су арқылы жойылады. Бұл құрылғы мерзімді түрде жұмыс істейді, бірақ бірнеше абсорберлердің каскадын пайдалану үздіксіз процеске ауысуға мүмкіндік береді.

Үздіксіз жұмыс істейтін колонна типті құрылғылар 20–25 көпіршікті қалпақшалары бар, оларда сұйықтық деңгейі жоғары (сурет). Әрбір пластинада сұйық қабатқа құбырлы конденсатор орналастырылады, ол арқылы суық су айналады, бұл босатылған жылуды кетіруді қамтамасыз етеді. Колоннаның үстіңгі тақтайшасына қажетті концентрациядағы жаңа күкірт қышқылы беріледі, ал тынығудан берілген құрамдағы реакциялық масса шығады. Этилен (немесе пропилен) төменнен түседі, сұйықтыққа қарсы ағынмен, әр науада қышқыл қабаты арқылы көпіршіктер және жоғарғы жағындағы колоннадан шығады, қазірдің өзінде қоректік газдың инертті қоспаларымен айтарлықтай сұйылтылған. Колоннаның жоғарғы жағында шашыраудан қорғау қызметін атқаратын саптама бар.

бөлінетін газдар

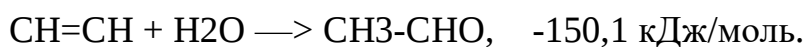


бөлінетін газдар



Суреттер. Этилен мен пропиленді күкірт қышқылымен гидратациялауға арналған реакциялық аппараттар

Ацетиленнің гидратациясы. Кучеров реакциясы арқылы ацетиленді ылғалдандыру ұзақ уақыт бойы ацетальдегид алудың жалғыз өнеркәсіптік әдісі болды:



Енді оны арзан этиленнен синтездеудің тиімді жолы бар. Осыған байланысты ацетиленді гидратациялау перспективасыз болды.

Ацетальдегид ұшқыш сұйықтық (қайнау температурасы 20,8 °С), сумен толығымен араласады және 4-тен 57% (көлемі) аралығындағы концентрацияда ауамен жарылғыш қоспалар түзеді. Ол сірке қышқылын, сірке ангидридін, n-бутанолды, пентаэритритол $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ және басқа да бағалы өнімдерді алу үшін кең көлемде қолданылады.

Реакция қайтымды, сондықтан көп жағдайда сірке альдегидінің орнына паральдегидті қолдануға болады.

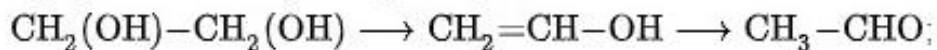
М.Г ұсынған сынап катализаторымен ылғалдандыру. Кучеров, сұйық фазада ацетиленді 0,5 - 0,6 % HgO , HgSO_4 түрінде ерітіндіде болатын 10-20% күкірт қышқылы арқылы көпіршіктеу арқылы жүзеге асырады.

Реакция іс жүзінде қайтымсыз. Hg^{2+} бар ацетилен кешені түзіледі, оның одан әрі түрленуі ацетальдегидтің түзілуіне әкеледі.

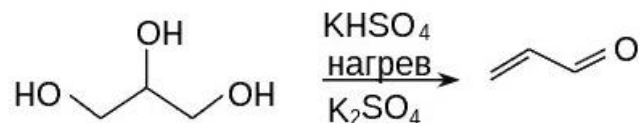
3. Дегидратация – медицинада организмнің сусыздануымен бірдей. Органикалық химиядағы дегидратация реакциясы су молекулаларының жойылуын қамтитын реакция болып табылады.

Спирттердің дегидратация.

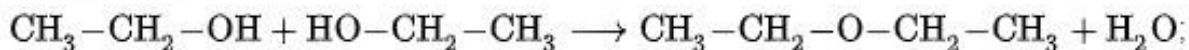
Молекулаішілік (концентріленген күкір қышқылының қатысында):



Глицериннің дегидратациясы кезінде акролейн түзіледі:



Молекула аралық:



Мысал ретінде: этанол мен сірке қышқылының әрекеттесуінен күрделі эфирлердің түзілуі (этилацетат):



Дегидратация арқылы қарапайым және күрделі эфирлер, синтетикалық шайырлар, пластмассалар, дәрілік заттар, жарылғыш заттар және т.б. алынады.