

Тақырыбы:
Сульфаттау және
сульфирлеу процестері

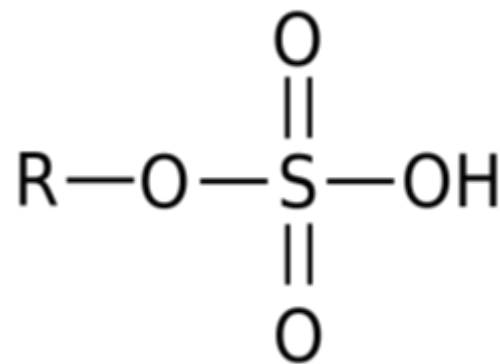
Жоспар:

1. Спирттерді және олефиндерді сульфаттау.
2. Сульфирлеу процестері. Олефиндерді, хош иісті қосылыстарды сульфирлеу.
3. Парафиндердің сульфохлорлануы және сульфототығуы.

Сульфаттау - бұл органикалық молекулаға сульфат тобын (SO_4^{2-}) қосу.

Сульфирлеу - бұл органикалық молекуладағы сутегі атомын сульфотопқа (SO_3H) ауыстыру.

Сульфаттау (лат. сульфур) — Марковников ережесі бойынша күкірт қышқылының қос байланысы бойынша күкірт қышқылының күрделі эфирлерін $\text{-ROSO}_2\text{OH}$ алкилсульфаттарын түзу реакциялары.



Спирттерді сульфаттау

Спирттерді сульфаттау негізінен күкірт, хлорсульфон және амидосульфон (сульфамин) қышқылдарының, сондай-ақ күкірт триоксидінің көмегімен беттік белсенді заттарды алу үшін қолданылады

❖ Олефиндердің сульфаттану реакциясын жүзеге асыру үшін тек күкірт қышқылы қолданылады, өйткені басқа агенттер белсенді емес немесе сульфаттар емес, басқа заттар береді.

❖ Олефиндердің H_2SO_4 -пен өзара әрекеттесуі моно - және диалкилсульфаттар, олефин полимерлері түзіледі, ал егер күкірт қышқылында су болса, алкоголь мен эфир түзіледі.

❖ Реакция карбкатионның аралық түзілуі арқылы жүреді.

Спирттерді сульфаттау әртүрлі сульфоагенттерді қолдану арқылы жүзеге асырылады:

- күкірт қышқылы H_2SO_4 немесе Олеум (10% концентрацияға дейін);
- күкірт ангидридi SO_3 ;
- хлорсульфон қышқылы ClSO_2OH ;
- амидосульфон немесе сульфамин қышқылы $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$.

Спирттерді сульфаттау

Спирттердің күкірт қышқылымен әрекеттесуі дәстүрлі реакциялардың бірі болып табылады.



бұл қайтымды этерификация реакциясы.

- Реагенттердің эквимолдық қатынасында біріншілік спирттердің тепе-теңдік конверсия дәрежесі шамамен 65 %, екіншілік спирттер шамамен 40 - 45% құрайды.
- Біріншілік спирттердің реакциялық қабілеттілігі екіншілік спирттерге қарағанда шамамен 10 есе көп.
- Сульфаттау реакциясы өте экзотермиялық болып табылады.
- ✓ Неге? Өйткені күкірт қышқылын спиртпен сұйылту және реакция нәтижесінде пайда болған су арқылы бөлінетін жылу.

Алкогольдің конверсиясының тепе-теңдік дәрежесін арттыру үшін концентрленген қышқыл (98...100 %) алкогольге қатысты артық мөлшерде қолданылады, мысалы күкірт қышқылы (шамамен 2,0) : спирт (1) алынады.

Сонда алкил сульфаттарының өнімділігі 80...90% жетеді

Күкірт қышқылында аз еритін жоғары спирттерді сульфаттау кезінде қарқынды араластыруды қажет етеді (өйткені реакцияда диффузиялық тежелуі байқалады)

Сульфатталған кезде бірқатар жанама өнімдер алынады.

Яғни,

Күкірт қышқылының дегидратациялық әсеріне байланысты олефиндер пайда болады, олардың шығымы 2-лік және әсіресе 3-лік спирттер үшін өседі.

Күкірт қышқылының тотықтырғыш әсеріне байланысты альдегидтер мен кетондар түзілуіне әкелуі мүмкін. Олар одан әрі шайыр тұзуге және конденсациялануға қабілетті.

Олефиндер мен карбонил қосылыстарының түзілу процесі температураның жоғарылауымен күшейеді, сондықтан да оны 20...40 °C деңгейінде шектеу қосымша реакцияларды басудың негізгі жолы болып табылады.

Басқа сульфаттандырғыш реагенттермен реакция қайтымсыз жүреді.

Мысалы: сульфамин қышқылымен ол мынадай теңдеу бойынша жүреді:



Сульфамин қышқылы сульфаттандырғыш ретінде белсенді емес болып табылады және "жұмсақ" әсерге ие.

Оның спирттермен реакциясы 100°-125° С температурада жүреді

Спирттерді сульфаттау үшін **хлорсульфон қышқылы** кеңінен қолданылды.

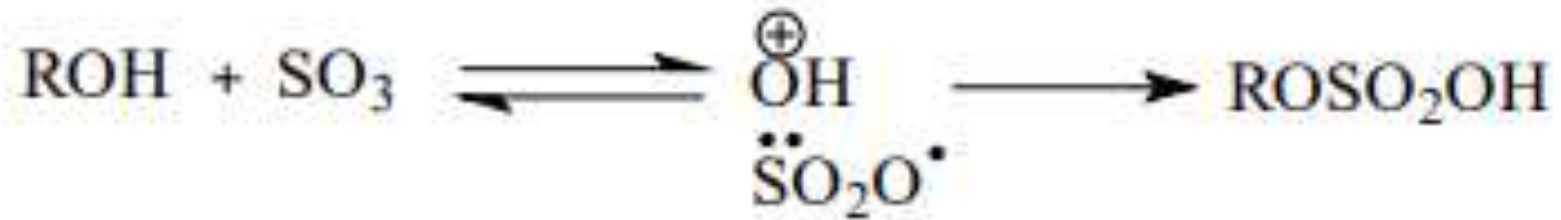
Басқа хлорангидридтер сияқты, ол жоғары реактивтілікке ие-реакция бөлме температурасында жоғары жылдамдықпен жүреді:



Жоғары белсенділікке қарамастан, хлорсульфон қышқылы "жұмсақ" әсерге ие және реакция теориялық өнімділікпен жүреді, яғни жоғары шығымға әкеледі

Температураның жоғарылауы және әсіресе екіншілік спирттерді сульфаттау кезінде реакция нәтижесінде пайда болатын хлор туындыларының (RCl) өнімділігі артады

Күкірт триоксиді сульфат агенті ретінде қолданыла алады. Оның электрофильді қасиеттері бос орбитальдардың болуына байланысты; олардың есебінен ол спирттің оттегі атомымен байланысып, кешен түзе алады, ол алкилкүкірт қышқылына айналады:



SO₃-ті инертті газбен сұйылту, қарқынды араластыру

Олефиндерді сульфаттау

Бұл реакцияны жүзеге асыру үшін тек күкірт қышқылы қолданылады, өйткені басқа агенттер белсенді емес немесе сульфаттар емес, басқа өнімдер береді.

Олефиндердің H_2SO_4 -пен өзара әрекеттесуі олефин полимерлерінің моно - және диалкилсульфаттарын түзу үшін дәйекті түрде жүреді, ал егер күкірт қышқылында су болса — алкоголь мен эфир түзеді.



Олефиндерге күкірт қышқылының қосылуы Марковников ережесі бойынша жүреді, ал қалыпты олефиндерден екіншілік алкилсульфаттар түзіледі.

Карбокатиондар гидрид иондарының тасымалдануымен тез изомерленуге қабілетті, бірақ молекуланың көміртегі қаңқасының сақталуымен (қалыпты реакция жағдайында).

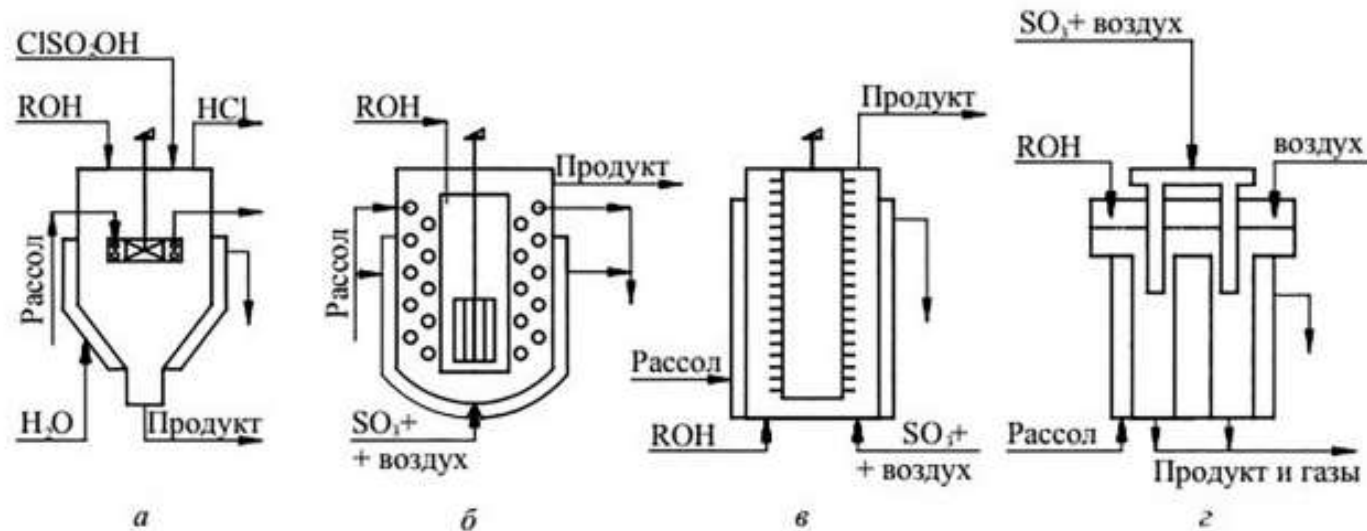
Сондықтан жоғары қ-олефиндер сульфозфир тобының әртүрлі позициялары бар қайталама алкил сульфаттарының қоспасын береді.

Реакция жылдамдығы күкірт қышқылының концентрациясына қатты тәуелді болатын ортаның қышқылдығының жоғарылауымен артады.

Олефиндер қышқылда ерімейді, сондықтанда қатты араластыру арқылы жүргізіледі

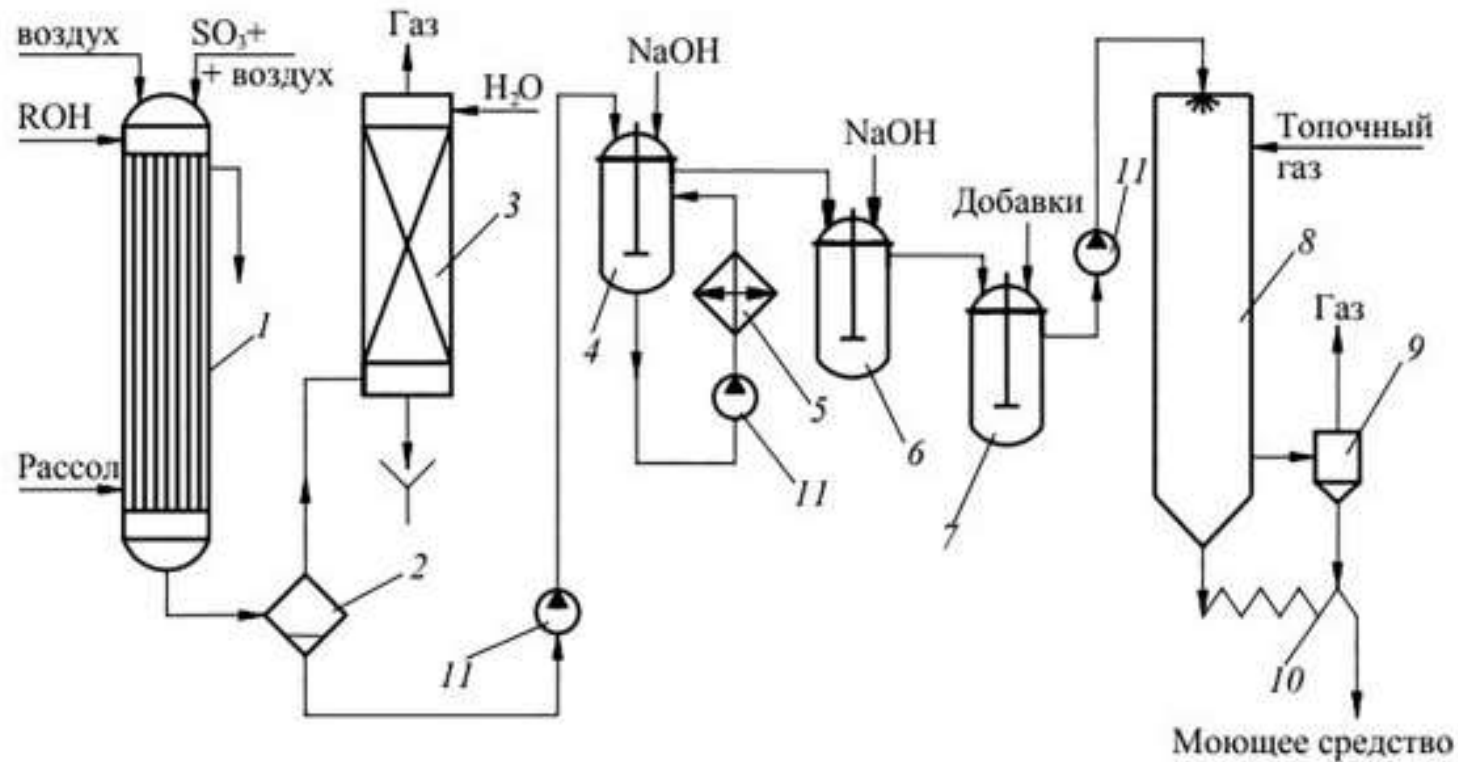
Сульфаттау технологиясы

Күкірт қышқылымен спирттер мен олефиндерді СУЛЬФАТТАУДЫҢ беттік белсенді заттарды алу үшін көптеген ұқсастықтары бар. Екі реакция да төмен температурада ($0...40\text{ }^{\circ}\text{C}$), тұзды ерітіндімен қарқынды салқындату және диффузиялық тежеуді жеңілдету және жылу беруді күшейту үшін қажет араластыру кезінде жүзеге асырылады.



Сульфаттау процесіне арналған реакторлар: а-реакциялық табақшасы бар аппарат (стақан); б-турбиналық араластырғышы бар реактор; в-айналмалы ішкі барабаны бар аппарат; г-пленкалы реактор

Алкилсульфат негізіндегі жуғыш затты өндірудің технологиялық схемасы суретте көрсетілген



Сурет. Алкилсульфат негізіндегі жуғыш затты өндірудің технологиялық схемасы: 1-реактор; 2-сепаратор; 3-абсорбер; 4, 6 —бейтараптандырғыштар; 5-суытқыш; 7-араластырғыш; 8 - бүріккіш кептіргіш; 9-циклон; 10-шнек; 11-сорғы

Концентрацияланған күкірт қышқылымен әр түрлі құрылымдағы бастапқы алифатты монатомды RCH_2OH спирттерін сульфаттау *кинетикасы* зерттелген.

Реакцияның бастапқы жылдамдықтарының мәндері және олардың сульфатталуының тепе-теңдік дәрежелері алынды. Электронды акцептордың R алмастырғыштары реакцияның бастапқы жылдамдығын арттырады және қышқыл алкоголь сульфатының тепе-теңдік шығымын төмендетеді.

Тапсырма 1:

Спирттер мен олефиндерді сульфаттау реакцияларының мысалдарын келтіріңіз. Этил спирті мен этиленнің сульфаттауының химиялық теңдеулерін жазыңыз.

Тапсырма 2:

Этил спирті мен этилен арасындағы сульфаттау реакцияларының айырмашылығын түсіндіріңіз. Бұл екі қосылыстың сульфаттау өнімдері қандай болады?

Сульфирлеу

Сульфирлеу - деп сульфотопты ($-\text{SO}_3\text{H}$) органикалық қосылыс молекулаларына енгізу **процесін** айтамыз.

Сульфирлеуді сульфотоптар арқылы органикалық қосылыстағы сутегі атомын ығыстыру деп түсініледі.

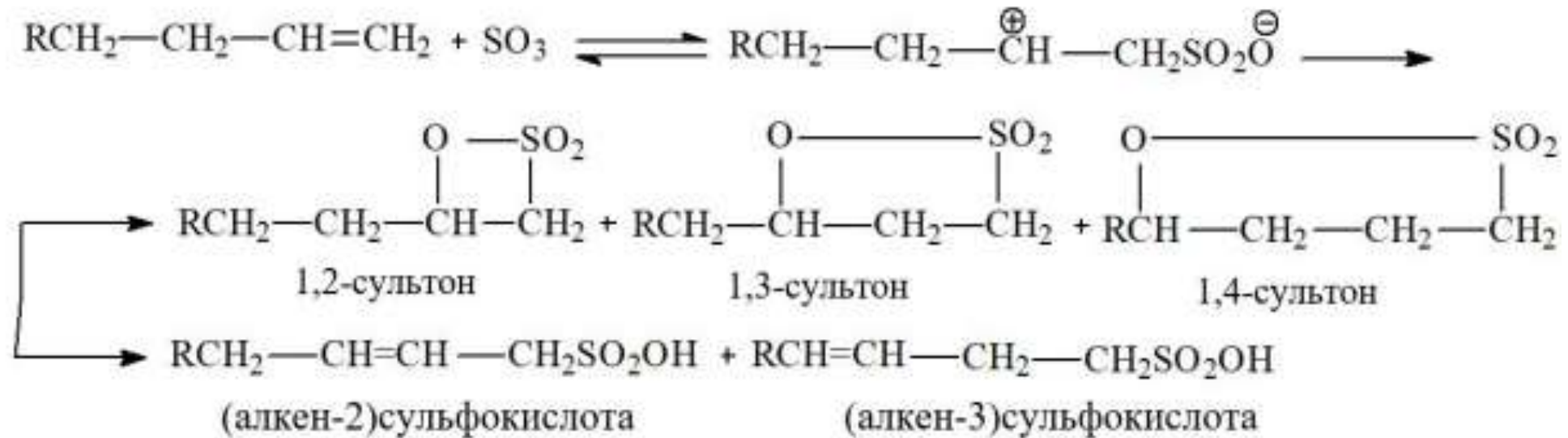
C-, N- и O-**сульфирлеу** болып ажыратылады.

Сульфирлеу үшін субстрат бірінші кезекте хош иісті және гетероатомды қосылыстар және олардың туындылары болып табылады.

Сульфирлеу реакциясы хош иісті қосылыстарға тән, бірақ олефиндер үшін де практикалық маңызы бар

Олефиндерді сульфирлеу

Олефиндердің күкірт қышқылымен жоғарыда қарастырылған сульфаттаудан айырмашылығы, Олеум немесе SO_3 әсерінен сульфирлеу C-S байланысын қалыптастыру үшін жүреді.



SO_3 электрофильді қасиеттері гидрид ионының миграциясымен изомерленуге және алкенсульфоқышқылдар мен сультоңдар қоспасын (гидрокисульфоқышқылдардың ішкі эфирлері) түзуге қабілетті бастапқы биполярлық кешеннің пайда болуын анықтайды.

Хош иісті қосылыстарды сульфирлеу

Хош иісті қосылыстарды сульфирлеу үшін негізінен күкірт қышқылы, олеум және SO_3 қолданылады.



Күкірт қышқылының сульфирлеу қайтымды реакция болып табылады

Олеум және SO₃- пен сульфирлеу:

Хош иісті қосылыстардың олеуммен реакциясы екі сатыда жүреді. Біріншісі артық күкірт триоксидін түрлендіруден тұрады:



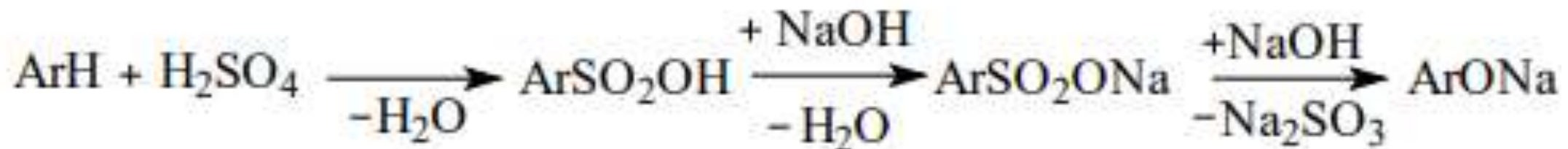
Бұл реакция қайтымсыз және жоғары экзотермиялық, оның жылу әсері Олеум концентрациясына байланысты, 20% Олеум үшін 180 кДж/моль. Екінші кезеңде күкірт қышқылы сульфацияға қатыса бастайды.

Бос күкірт триоксидімен сульфирлеу:



Хош иісті қосылыстарды сульфирлеу

Осылайша фенолдар (β -нафтол, резорцин, крезолдар және тіпті фенолдың аз мөлшері де) алынады, ол үшін сульфон қышқылдарының тұздары сілтілік балқытуға ұшырайды:



Сульфоқышқылдар сонымен қатар кейбір бояғыштарды синтездеу кезінде аралық заттар болып табылады; олар тотықтырғыштар мен катализаторлар ретінде қолданылады. Өзара байланысқан полимерлер мен сополимерлерді сульфаттау арқылы (әсіресе дивинилбензолмен стирол) сирек металдардың катиондарын, тұзсыздандыру үшін, катализатор ретінде алу үшін қолданылатын ион алмастырғыш шайырлардың (сульфокатиониттер) ең көп таралған түрі алынады.

Алайда, ең **үлкен масштабта** сульфирлеу процесі алкиларенсульфонаттарды RArSO_2ONa типті беттік белсенді заттарды өндіру үшін қолданылады.

Алкиларенсульфонат типті беттік белсенді заттардың ароматты ядромен байланысқан алкил тобы (гидрофобты бөлігі) және гидрофильді сульфонат тобы (SO_2ONa) болады.

Олар екі түрге бөлінеді:

- 1)Құрамында алкилароматты көмірсутектері бар мұнай фракцияларын сульфаттайтын жартылай мұнай сульфонаттары;
- 2)Синтетикалық сульфонаттар.

Мұнай алкиларенсульфонаттары әртүрлі мұнай фракцияларын олеуммен өңдеу арқылы алынады.

Көбінесе олар майлау майларын олеуммен деароматизациялау кезінде пайда болады.

Мұнай майларында кездесетін алкил-хош иісті көмірсутектер құрылымы жағынан әр түрлі (алкил топтарының ұзындығы мен саны және конденсацияланған ядролардың болуы), сондықтан олардан алынған сульфонаттар заттардың күрделі қоспасы болып табылады.

Бастапқы майдың орташа молекулалық салмағына байланысты сульфон қышқылдары суда немесе майда еритін болуы мүмкін.

Мұнай сульфонаттарының беттік белсенділігі синтетикалыққа қарағанда төмен, бірақ соңғысына қарағанда арзанырақ. Олардың иісі бар (май қоспасынан) және боялған (кейде қара түске дейін). Сондықтан оларды жуғыш заттарды дайындауда қолдану шектеулі, бірақ олар мұнайдағы эмульгаторлар мен деэмульгаторлар сияқты майға тұтқыр қоспалар ретінде кеңінен қолданылады, флотациялық агенттер ретінде және т. б. қолданылады.

Синтетикалық алкиларенсульфонаттар (сульфонолдар) негізгі синтетикалық жуғыш заттар болып табылады, олардың жалпы өнімінің шамамен 50% құрайды.

Алғашқы белгілі өнімі – некал, ол нафталинді изопропанолмен (немесе изобутанолмен) және күкірт қышқылымен өңдеу арқылы алынған.

Күкірт қышқылы бір уақытта алкилдеу катализаторы мен сульфирлеуші агент рөлін атқарады, ядроға орта есеппен екі алкил топтары енгізіледі:



Алкиларенсульфонаттар - қатты кристалды заттар. Алкил тізбегі тармақталған болса, олар суда жақсы ериді; алкил тізбегін түзету және ұзарту суда және спирттерде ерігіштіктің төмендеуіне әкеледі. Олар дерлік түссіз және иіссіз.

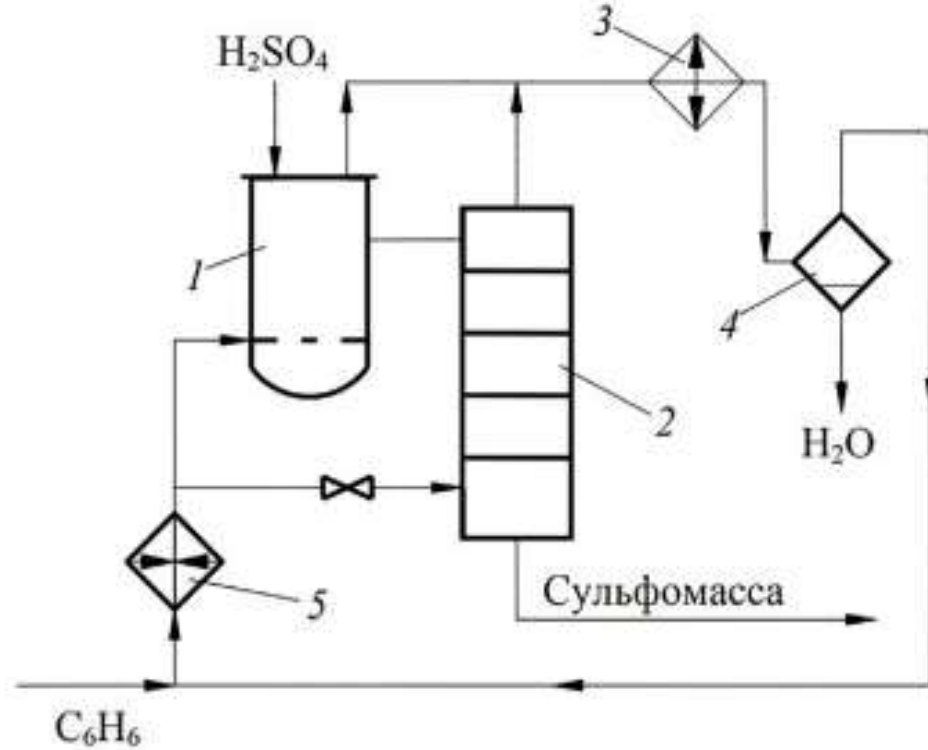
Олар киім мен маталарды жууға, ыдыс жууға, әртүрлі ыдыстар мен жүндерге, химиялық талшықтарды ағартуға және т.б. арналған жуу композицияларын жасауда қолданылады.

Процесс технологиясы

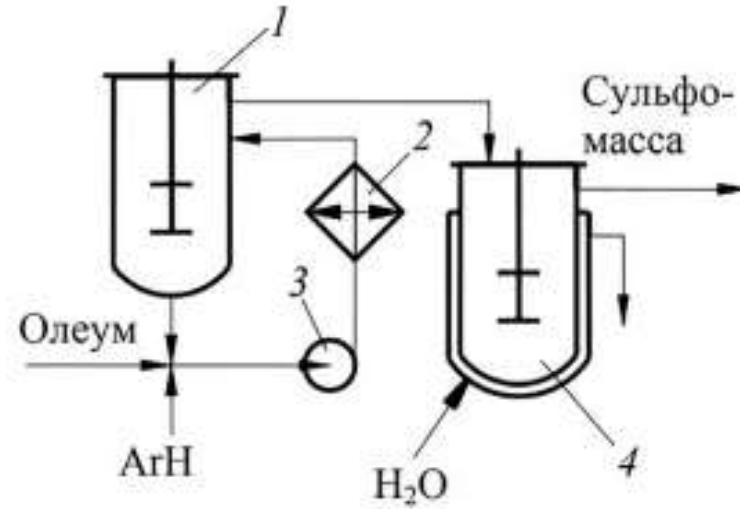
Хош иісті қосылыстарды сульфирлеу кезінде негізгі мәселелердің бірі сұйылтылған қышқыл немесе тұз түрінде оның қалдықтарын жоя отырып, сульфирлеуші агентті толық қолдану болып табылады.

Соңғысының сульфомассада болуы, сонымен қатар, мақсатты өнімді бөлуді талап ететін технологияны қиындатады.

Бензолды үздіксіз сульфирлеуге арналған схема



Сурет. Бензолды сульфирлеу схемасы: 1, 2 — реакторлар; 3 — суытқыш-конденсатор; 4-сепаратор; 5-буландырғыш



Сурет. Олеуммен сульфирлеу: 1, 4-реакторлар; 2-шығарылатын суытқыш; 3-сорғы

Олеум құрамында SO_3 жоғары болады және оның сульфирлеуге кететін шығыны күкірт қышқылын қолданғаннан төмен.

Хош иісті қосылыстарын сульфирлеудің **екі жолы** бар.

Біріншісі ұшпа заттарға қолданылады және ауамен сұйылтылған SO_3 буларымен сульфирлеуден тұрады. Реакция шарттары мен реакторлардың түріне сәйкес процесс спирттер мен олефиндерді сульфирлеуге ұқсас.

Екінші жолы - сұйық диоксидте реакция жүргізу, онда SO_3 -те және хош иісті көмірсутекте ериді.

Сульфирлеу процестері. Олефиндерді, хош иісті қосылыстарды сульфирлеу.

Тапсырма 3:

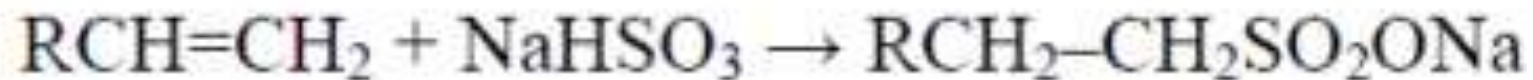
Бензол мен күкірт қышқылымен сульфирлеу реакциясының теңдеуін жазыңыз.

Тапсырма 4:

Толуолдың сульфирлеу реакциясын сипаттаңыз.
Толуолды сульфирлеу нәтижесінде қандай өнімдер алынады? Өнімді атаңыз.

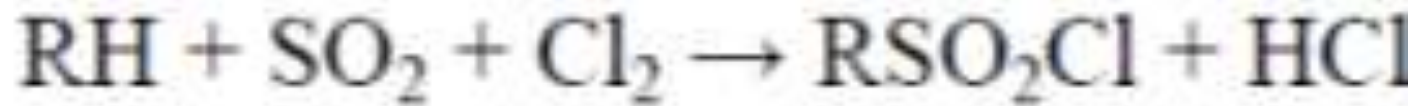
Сульфохлорлау және сульфототығу

Күкірт қышқылы және оның туындылары олефиндер мен хош иісті қосылыстардан айырмашылығы парафиндермен әрекеттеспейді. Сондықтан алкансульфоқышқылдар мен олардың тұздарын алу үшін басқа реакциялар қолданылды, мысалы, алкилхлоридтердің натрий сульфитімен (Na_2SO_3) әрекеттесуі, натрий гидросульфитінің Na_2HSO_3 олефиндерге радикалды тізбекті қосылуы, меркаптандардың тотығуы және т.б.:

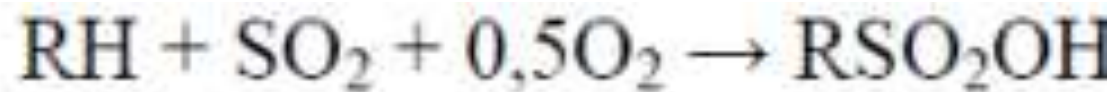


1940 жылға қарай қаныққан көмірсутектердің екі маңызды реакциясы табылды - **сульфохлорлану** және **сульфототығу**, бұл кластағы көмірсутектер үшін күкірт қышқылы мен оның туындыларының ароматты қосылыстарға әсері сияқты маңызды.

Сульфохлорлау күкірт диоксиді мен хлордың сәулелену кезінде парафиндермен әрекеттесуінен тұрады:



Күкірт диоксиді мен оттегі сәулелену кезінде немесе радикалды тізбекті реакциялардың бастамашылары болған кезде парафиндермен сульфоқышқылдар түзеді (сульфототығу реакциясы):



Осы процестердің арқасында парафиндердегі сутегі атомдарын алмастыру арқылы алифатты қатардағы сульфоқышқылдарды алуға мүмкіндік туды.

Алкансульфонаттарды (сульfoxлорлау және сульфототығу реакциялары) алудың екі әдісінің де артықшылықтары мен кемшіліктері бар.

Біріншісінде ол көп сілтіні және хлорды жұмсайды, ол пайдаланылуы қиын қалдықтар түрінде жоғалады.

Осыған байланысты сульфаттың тотығуы тиімдірек, бірақ онымен бірге күкірт диоксидінің қолданысы жоғары және күкірт қышқылы жанама түрде түзіледі, ал екі сатылы процесте қосымша сірке ангидридi қажет етеді (1 т сульфонатқа шамамен 90 кг).

Сульфохлорлау және сульфототығу процестерінің өнеркәсіпте шамамен бірдей таралуына әкелді. Алынған алкансульфонаттардың кемшіліктері мен жуғыш қасиеттерінің төмендеуіне байланысты екі әдісте салыстырмалы түрде аз мәнге ие - олар анионоактивті беттік белсенді заттардың жалпы өндірісінің тек 3 - 5% құрайды

Тапсырма 5: Парафиндердің сульфохлорлану реакциясының химиялық теңдеуін жазыңыз.

Тапсырма 6: Парафиндердің сульфототығу реакциясы кезінде қандай қосылыстар алынады? Сульфототығудың өнімдері қандай реакциялар арқылы алынуы мүмкін?