

Құрамында галогендер бар
мономерлер.

Винилхлорид пен винилфторидті
алу жолдары.

Поливинилхлоридты өндіру.

Хлорқұрамды мономерлер

- Көмірсутектердің хлорлау үрдістері
 - 1.Тотығу хлорлау
 - 2.Гидрохлорлау
 - 3. Дегидрохлорлау

1. Тотығу хлорлау

Галогенді мономерлер

- винилхлорид, винилиденхлоридтер,
- хлоропрен, тетрафтор- мен трихлорфторэтилендер, винилиденфторид.
- **Винилхлорид** - ПВХ-тің мономері.
- **Винилиденхлорид** винилхлорид, акрилонитрил, бутадиен және т.б. мономерлермен термопласты сополимерлер түзеді.
- **Хлоропрен** – хлоропренді каучукті алуда қолданады.
- Көп пластмассалардың негізгі шикі заты – аллилхлоридтен синтезделетін **эпихлоргидрин**.

Галогенді мономерлер негізіндегі пластмассалар электротехникалық, химиялық өндірісте және техниканың басқа салалары мен тұрмыста кең қолданылады.

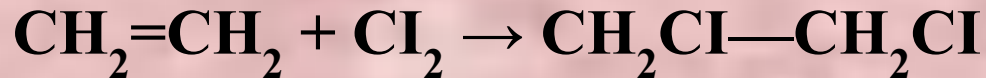
Винилхлоридті (ВХ) алу

- Винилхлорид - (хлорлы винил, хлорэтен, монохлорэтилен)
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ – эфирге тән иісі бар түссіз газ,
 $T_{\text{балқу}}=114,6\text{К}$, $T_{\text{қайнау}}=259,2\text{К}$, жай органикалық еріткіштерде жақсы ериді.
- Винилхлорид хлорорганикалық синтездің негізгі өнімі, оның негізгі тұтынушысы – ПВХ өндірісі.
- ПВХ құрылыста, в электротехникада және электроникада, целлюлоза мен қағаз, эластомерлер мен талшықтүзетін полимерлер, едентөсегіштер мен киім-кешек өндірісінде қолданады.
- ПВХ - газ- және су құбырлары өндірісінде (20-55% дейін)
ПВХ – ағаш орнына қолданады.
- ВХ өндірісінің шикізаты - C_2H_6 , C_2H_4 немесе C_2H_2

ВХ өндірісте алудың 4 әдісі:

1 әдіс: ЭТИЛЕН НЕГІЗІНДЕГІ БАЛАНСИРЛЕНГЕН ЕКІ САТЫЛЫ ӘДІС:

а) этиленнің тікелей хлорлауы:

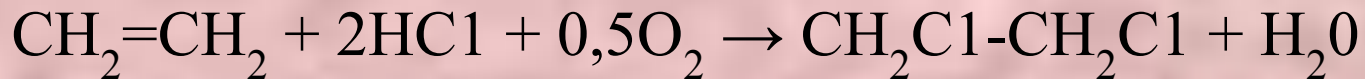


$\Delta H=188\text{кДЖ/моль}$

Катализатор: Льюис қышқылдары. C_2H_4 пен Cl_2 қайнаған дихлорэтан ортасында $T=363-383\text{К}$ әрекеттеседі.

Ингибиторларды (O_2 , FeCl_3) қолданумен, темп. төмендетуге $T=313-333\text{К}$, дихлорэтан бойынша селективтікті 100% жеткізуге болады.

б) этиленнің оксихлорлауы:

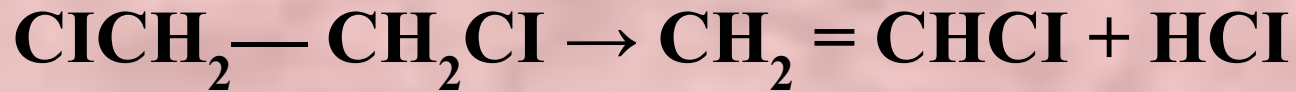


Оксихлорлау газды фазада $T=600-615\text{К}$, $P=150\text{кПа}$ стационарлы немесе “қайнаған” катализаторда жүреді.

Катализаторлар: CuCl_2 , KCl , NaCl , $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Тотықтырғыш: O_2 немесе ауа.

В) дихлорэтаннның пиролизі:



түзілген HCl этиленнің тотықтыру хлорлауына жұмсалады $T = 723\text{-}793\text{K}$, $P = 2\text{МПа}$.

Бір өткенде конверсиялау дәрежесі 50-60%,
винилхлорид бойынша селективтігі 96-99%

2 әдіс: C₂H₄ МЕН C₂H₂ НЕГІЗІНДЕГІ БІРІКТІРІЛГЕН ӘДІС



Түзілген HCl C₂H₂-нің гидрохлорлауына жұмсалады



Немесе $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CH} \equiv \text{CH} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{CH}_2 = \text{CHCl}$.

3 әдіс: ЖЕҢІЛ БЕНЗИН НЕГІЗІНДЕГІ БІРІКТІРІЛГЕН ӘДІС:

Бензиннің пиролизі $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow$ гидрохлорлау $\rightarrow \text{ВХ} +$ қалған

C₂H₄ \rightarrow дихлорэтанға CClH=CHCl хлорлау.

CClH=CHCl пиролиздеу ВХ және түзілген HCl-рецикл

4 әдіс: C₂H₂ ГИДРОХЛОРАУ:



Катализатор: PCl₂ // акт. көмір, T=425-535K және

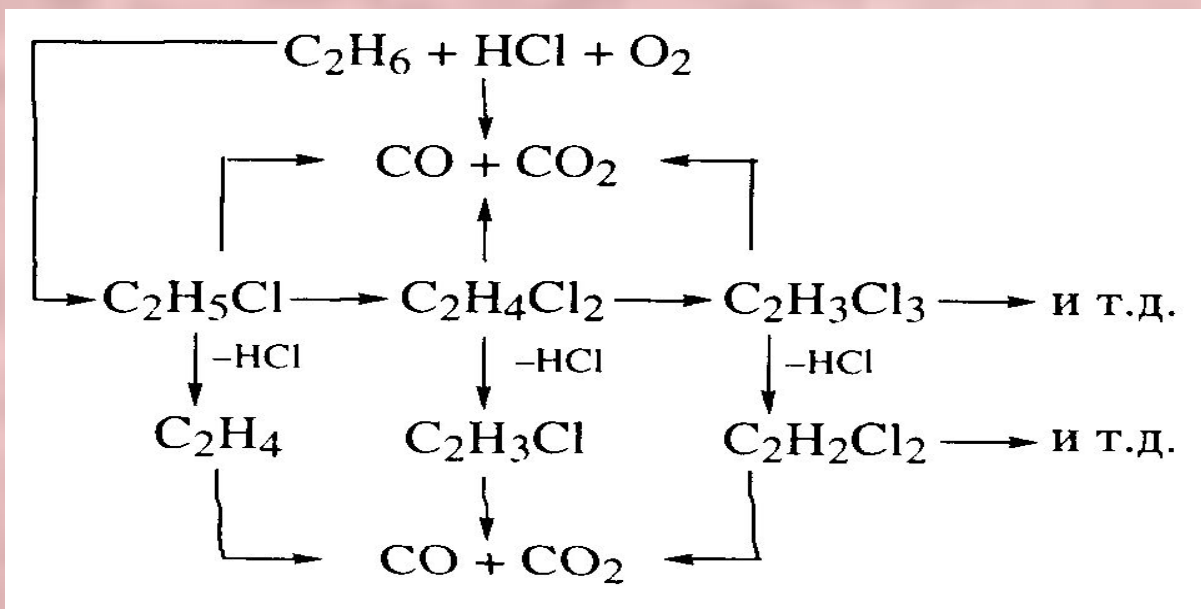
P=0,2-1,5МПа, C₂H₂ айналу дәрежесі -98,5%.

Винихлоридті этаннан синтездеу

ВХ этаннан алу сатылары:

- 1) Этанның ВХ және C_2H_4 оксихлорлауы
- 2) C_2H_4 дихлорэтанға хлорлауы
- 3) Дихлорэтанның пиролизі
- 4) Хлорорганикалық өнімдердің өндеуімен үш-және перхлорэтилен алу.

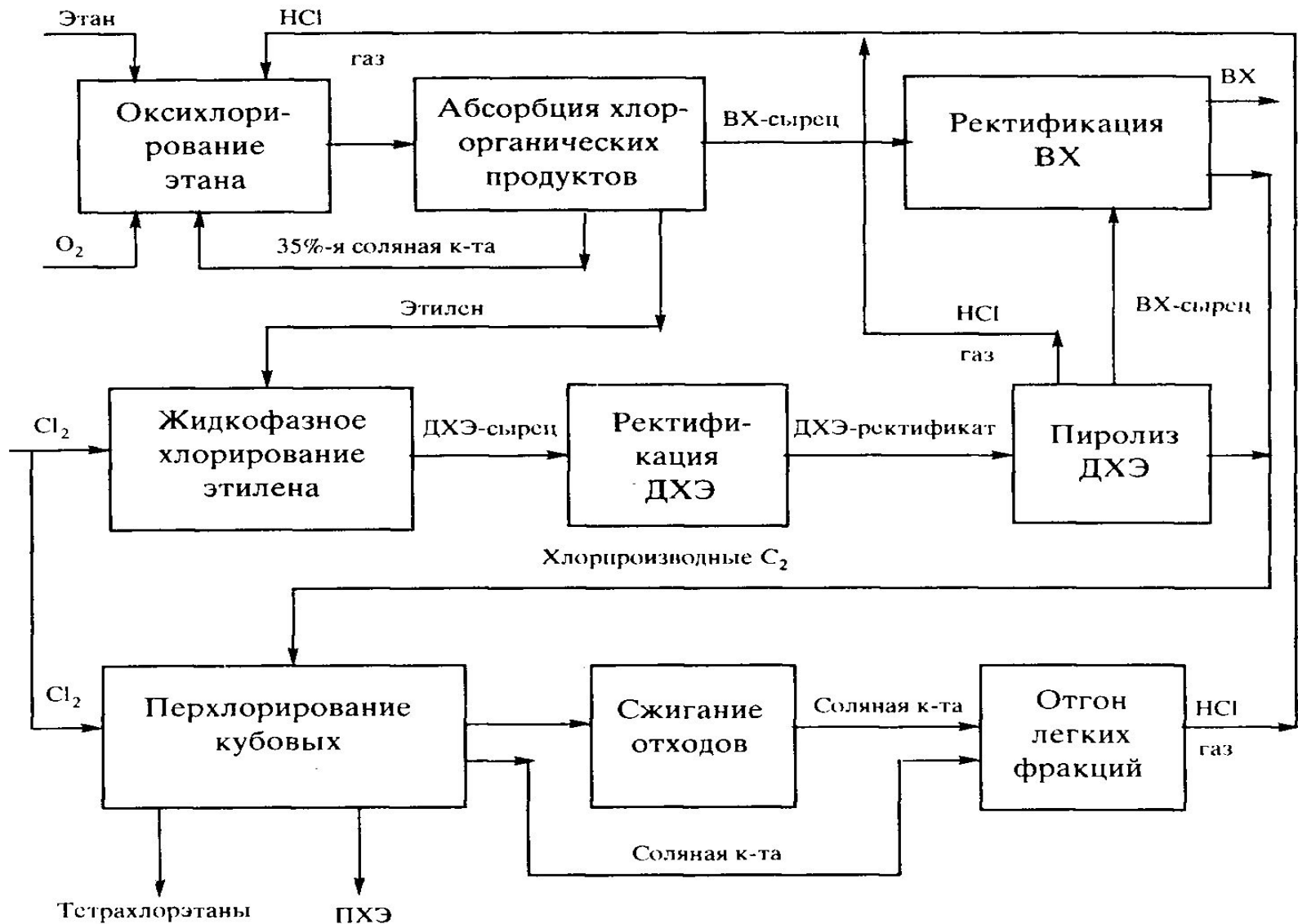
Бірінші сатыдан басқалары ВХ-ты C_2H_4 алудың балансируленген процесс бойынша жүреді.



Этанның оксихлорлауы: гетерогенді-каталитикалық процесс.

Реакция шарттарына тәуелді C_2H_6 мен C_2H_4 әр түрлі хлортуындылары түзіледі.
 $T=723-823K$ - ВХ синтезі, $T=573-623K$
этилхлорид және дихлорэтан негізгі өнім,
ал винилхлоридің шығымы шамалы.

1,2-дихлорэтанның дегидрохлорлауының нәтижесінде тек ВХ түзіледі. C_2H_6 оксихлорлауы катализатордың ($KCl, CuCl_2/SiO_3$) “қайнаған” қабатта $T=820K, P=0,2MPa$ жүреді



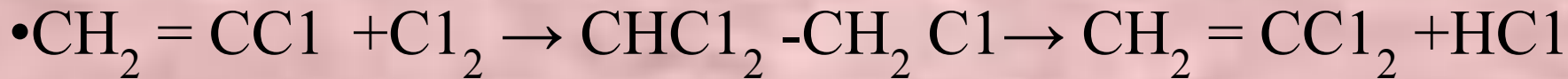
Винилиденхлоридті алу (ВДХ)

ВДХ (1,1-дихлорэтен) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ – түссіз ұшқыш, хлороформға тән әлсіз иісті сұйықтық. $T_{\text{балқу}}=150,47\text{К}$, $T_{\text{қайнау}}=304,7\text{К}$. Жай органикалық еріткіштерде жақсы, суда нашар ериді.

Пероксидті инициаторлар ортасында оңай полимерленеді, әр түрлі мономерлермен сополимерленеді .

- ВДХ гомополимерленуін ПВДХ алуға қолданады. ВДХ-ВХ сополимерлері кең таралған. СП ВДХ-АН - химиялық төзімді талшықтардың латексі. СП ВДХ-бутадиен – май-және бензинге тұрақты жасанды бұлғары алуда. Фреон мен метилхлороформ алуда қолданады.

Өндірісте ВДХ 1,1,2-трихлорэтаннның $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сұйықфазалы дегидрохлорлауымен $T = 373\text{К}$ алады:



Жанама өнім: өздігінен жалындайтын монохлорацетилен

Хлоропренді алу

Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3)

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ - бутадиеннің хлорлы тұындысы.

Каучуктерді алу үшін негізгі хлоропрен 3-15% мөлшерде басқа мономерлерді: стирол, изопрен, АН т.б қосады.

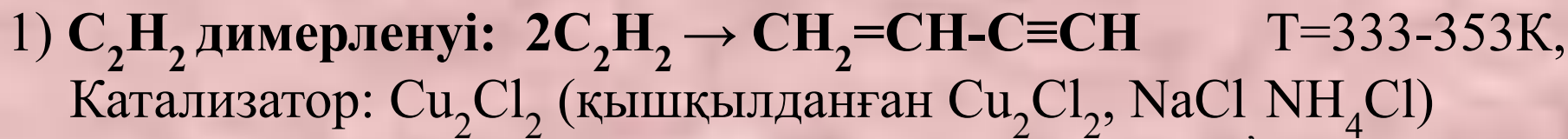
Хлоропрен – арнаулы май- және бензинге төзімді каучукты өндірудің мономері. Олар жанбайды, жарық, озон, бензин, май қышқылдар мен сілтілердің әсеріне тұрақты.

Алынатын бұйымдар - резина, шланг, жендер, белбеулер, резинкеленген маталар, қорғаушы үлдірлер кабельдер. Сұйық хлоропрендер –антикоррозиялық жабындылар ретінде қолданылады.

Хлоропрен - жеңіл ұшқыш, иісі эфирге тән сұйық. Суда нашар ериді, көп органикалық еріткіштермен нашар араласады. $T_{\text{балқу}} = 143\text{K}$, $T_{\text{қайнау}} = 332,4\text{ K}$. Ауамен жарылғыш қоспа түзеді, физиологиялық әсері зиян. Өздігінен полимерленеді, ингибиторлардың ортасында димер түзеді.

Хлоропреннің өндірістік синтездеу әдістері

- Хлоропренді ацетиленнен алу



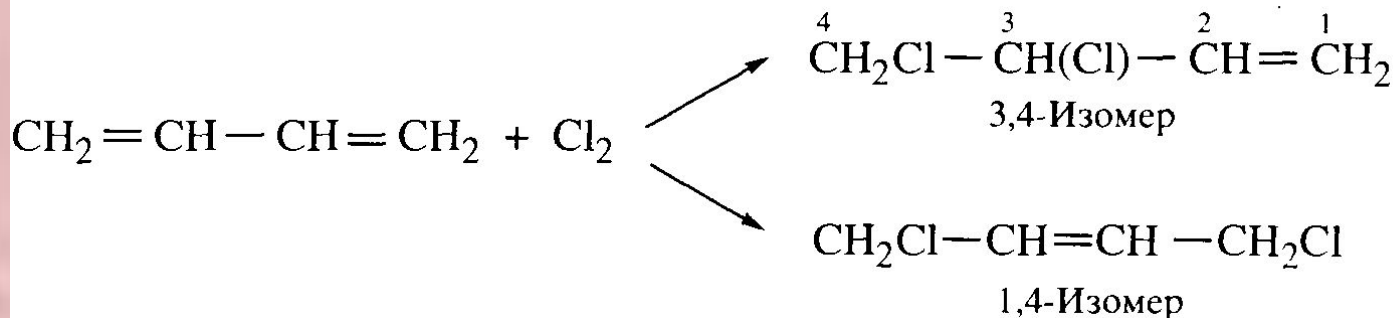
2) Виналацетилен гидрохлорлануы:



Cu_2Cl_2 судағы ерітіндісінде, $T = 313-323K$:

- Хлоропренді C_4 көмірсутектерден өндіру:

Бутадиен-1,3 хлорлауы: булы фазада $T=573K$. Бутадиен 1,3 оттектен кептіреді, тазалайды, оны көп мөлшерде алады. Негізгі өнім 1,4-дихлорбутен-2 және 3,4-дихлорбутен-1 цис- транс изомерлері. Жанама өнім: тетрахлорбутандар.



Эпихлоргидринді (ЭХГ) алу

- Эпихлоргидрин (1-хлор-2,3 эпоксипропан, хлорметилоксиран)



- жағымсыз иісті түссіз сұйық. $T_{\text{балқу}} = 216\text{K}$, $T_{\text{қайнау}} = 389,1\text{ K}$.

Органикалық еріткіштерде жақсы ериді.

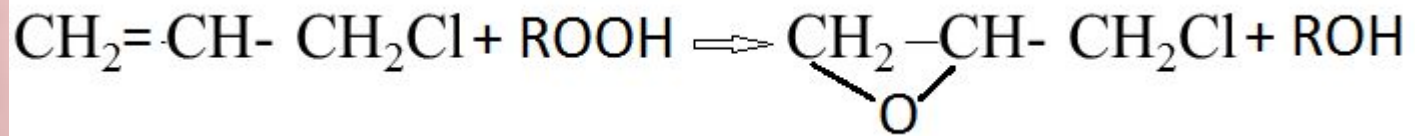
ЭХГ каучуктердің өндірісінде, ЭХГ гомо- және сополимерлерін алуда қолданады. Өндірісте ЭХГ жалпы формуладағы

$[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{O}-]_n$ гомополимері, Этиленоксидті сополимері $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_n$,

ЭХГ каучуктерді – майға төзімді мұнай, авто-, авияқұрылысында қолданатын бөлшектерді (шланг, прокладка, сақиналар, тығыздандырғыштар) алуда қолданады.

Гомополимері отқатөзімді материал, кабельдердің беттерін, ЭХГ-глицерин, эпоксидті олигомерлер, ион алмастырғыш шайырлар өндіреді.

- Эпихлоргидринді аллилхлоридті гидропероксидтермен эпоксидирлеу арқылы алады:



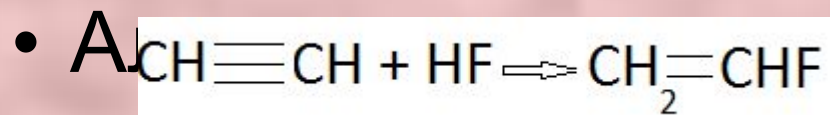
- T=350-410 K, Кат= молибден құрамды.

Фторлы мономерлер

- Фторполимерлер – этиленнің фтортуынды гомополимерлері және олардың басқа олефиндермен және фторқұрамды олефиндермен сополимерлері. Көп құнды қасиеттері бар: көптеген химиялық заттарға инертті, термо-, аязға- және атмосфераға төзімді, үйкеліс коэффициенті төмен, адгезиялық қабілеті жоғары, отқатөзімді, су- және майды жұқтырмайды. Оларды медицинада және пьезомен пироэлектриктер дайындауға, электрөткізгіш материалдар, диэлектрлік қасиеті жоғары материалдар, резисторлар, оптикалық талшықтар дайындауда қолданады.

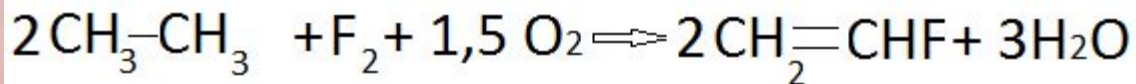
Винилфторидті алу

- $\text{CH}_2=\text{CHF}$ – қарапайым фторолефин, түссіз газ, $T_{\text{қайн}} = 200,7 \text{ К}$, $T_{\text{бал}} = 112,5 \text{ К}$. Суда ерімейді, спиртте және ацетонда нашар ериді.

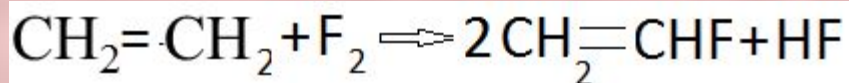


1)

Кат. еңшеп кесіп алыстары

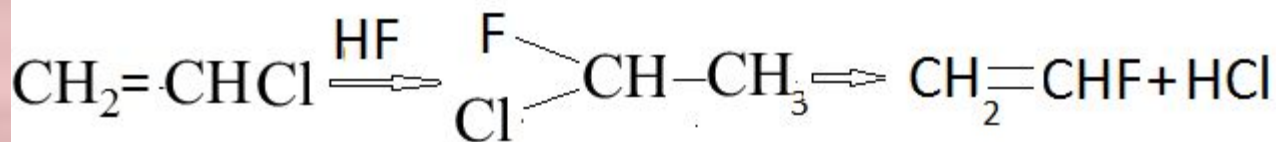


2)



3)

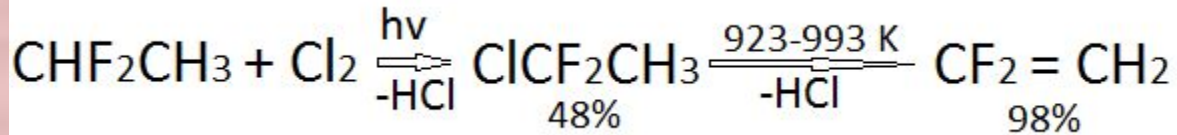
4)



Винилиденфторидті алу

- $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 1,1-дифторэтилен түссіз газ,
Тқайн = 187,3 К, Тбал=129 К.

• 1)



- Т=873-973 К, 1,1-дифторэтан:хлор= 1,1:1,2,
Р=108 кПа.

• 2)

