

# Хімія і технологія хлорорганічних сполук і полімерів

## Лекція №1

### РОЗДІЛ 1. Тема 1. Синтез, фізичні і хімічні властивості та області застосування хлорпохідних алканів, алкенів і алкінів.

**Тема 2.** Хлорування насичених вуглеводнів.

**Тема 3.** Способи одержання, властивості (фізичні, пожежонебезпечні, токсичні, хімічні) та використання хлористого метилу, хлороформу, чотирьоххлористого вуглецю.

**Мета:** подання студентам основних знань про класифікацію, фізичні і хімічні властивості та методи синтезу хлорорганічних сполук моно- та полігалогенопохідних алканів, алкенів, алкадієнів, спиртів, альдегідів і кетонів, карбонових кислот, ароматичних, поліхлорованих та хлорорганічних відходів.

#### План

1. Класифікація хлорорганічних сполук та їх роль в народному господарстві.
2. Особливості процесів галогенування.
3. Реакції йонно-каталітичного хлорування.
4. Теоретичні основи процесів радикально-ланцюгового хлорування.
5. Хлорметани, процеси ініціювання та схема розділення. Процес рідкофазного хлорування алканів. Процес газофазного хлорування алканів.
6. Фізичні, пожежонебезпечні, токсичні, хімічні та використання хлористого метилу,
7. Фізичні, пожежонебезпечні, токсичні, хімічні та використання хлороформу.
8. Фізичні, пожежонебезпечні, токсичні, хімічні та використання чотирьоххлористого вуглецю.

#### Зміст лекції

#### ПЕРЕДМОВА

Асортимент хлорвмісних органічних сполук настільки великий і різноманітний, що галузь промислового синтезу хлорорганічних продуктів стала однією з провідних в хімічній промисловості похідних органічних вуглеводнів.

Значення хлорорганічних продуктів величезне. Практично всі галузі народного господарства є їх споживачами. Це – промисловість пластичних мас і синтетичних смол, електронна і металообробна промисловість, сільське господарство, фармацевтична галузь, промислове виробництво засобів побутової хімії і багато інших.

Тому вивчення властивостей та умов синтезу і сфер використання хлорорганічних сполук є актуальним завданням. Виходячи з цього, створення монографії, довідника та підручника з хімії і технології хлорорганічних сполук є актуальним завданням.

У першому розділі описані способи одержання, фізичні і хімічні властивості, технічні вимоги до готового продукту та області застосування хлорпохідних алканів, зокрема: хлористого метилу ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), метиленхлориду ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), хлороформу ( $\text{CHCl}_3$ ), чотирьоххлористого вуглецю ( $\text{CCl}_4$ ), етиленхлоргідрину ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClOH}$ ), хлористого етилу ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ), 1,2-дихлоретану ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ), 1,1,2-трихлоретану ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ), 1,1,2,2-тетрахлоретану ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ), 1,1,1,2,2-пентахлоретану ( $\text{C}_2\text{HCl}_5$ ), гексахлоретану ( $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ).

У даному розділі подана технологічна схема виробництва чотирихлористого вуглецю, її опис, орієнтовна витрата основної сировини.

## РОЗДІЛ 1. Синтез, фізичні і хімічні властивості та області застосування хлорпохідних алканів, алкенів і алкінів.

### 1.1 . Способи одержання, властивості та використання хлористого хлористого метилу (хлорметан, метилхлорид, фреон-40, хладон-40) (CH<sub>3</sub>Cl)

#### 1.1.1. Фізичні властивості хлористого метилу

Безбарвний газ з легким ефірним солодкуватим запахом; т.кип. – 23,76 °С, т.пл. – 96,7 °С. Молекулярна маса – 50,49.

Густина рідини

t, °С .....	0	20
ρ, кг/м <sup>3</sup> .....	945	912

Коефіцієнт заломлення

t, °С .....	-10
n <sub>D</sub> <sup>t</sup> (рідини) .....	1,3661
Коефіцієнт заломлення пари при 25°С .....	1,0007.

Розчинність хлористого метилу

Температура, °С .....	15	30	45	60
Розчинність CH <sub>3</sub> Cl у воді, % .....	0,900	0,652	0,436	0,246

Розчинність води в хлористому метилі при -11,5 °С складає 0,026 %, а при +25°С – 0,0125 %.

Хлористий метил – вибухо- і пожежонебезпечний продукт :

Температура, °С

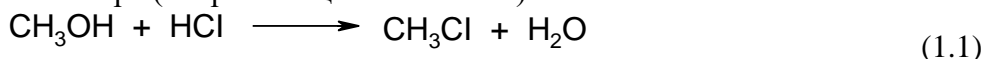
спалахування .....	<0
самозаймання .....	632

Область займання парів у повітрі, % .....

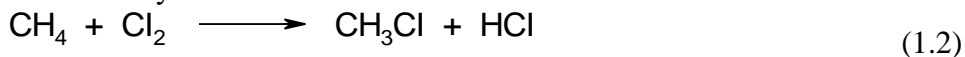
Відносно легкий наркотик, досить отруйний, особливо для центральної нервової системи, викликає гострі і хронічні отруєння. Перебування на протязі 2 год в приміщенні, що містить 2 % (мас.ч.) хлористого метилу, може привести до смертельного отруєння. ГДК парів в повітрі робочої зони виробничих приміщень 5 мг/м<sup>3</sup>.

#### 1.1.2. Способи одержання хлористого метилу

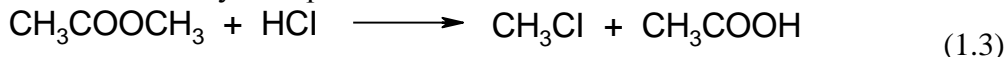
1. Взаємодія метилового спирту і хлористого водню в газовій чи рідкій фазі в присутності каталізатора (хлористий цинк на носіях):



2. Хлорування метану:



3. Взаємодія метилацетату і хлористого водню:



#### Лабораторний метод одержання хлористого метилу

Хлористий водень і метиловий спирт змішуються у співвідношенні рівному 1,1: 1 і направляються у реакційну трубку, заповнену каталізатором . Каталізатором є хлористий цинк (10–15 % ZnCl<sub>2</sub> на активованому вугіллі). Реакція (1.1) протікає при 250–300°С. Об'ємна швидкість реакційних газів 300 год<sup>-1</sup>. Після охолодження реакційний газ промивається водою, сушиться на силікагелі і хлористий метил виморожується в посудинах Дюара. Вихід продукту складає 95 % в перерахунку на вихідний метиловий спирт.

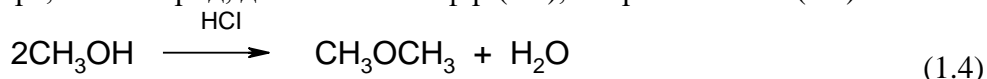
#### Промислові способи виробництва хлористого метилу

В промисловому масштабі хлористий метил добувають методом газофазної взаємодії метилового спирту з хлористим воднем в присутності хлористого цинку на носіях за реакцією (1.1).

Процес складається в основному із трьох стадій:

- 1) синтез хлористого метилу,
- 2) очистка хлористого метилу,
- 3) осушка, компресування і зрідження продукту.

Домішки, що утворюються в технічному продукті при промисловому виробництві: метиловий спирт, вінілхлорид, диметиловий ефір (1.4), хлористий етил (1.5):

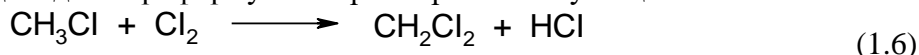


#### Технічні вимоги до готового продукту – хлористого метилу

	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд зрідженого хлористого метилу . . . . .	Безбарвна	рідина
Реакція середовища . . . . .	Нейтральна	
Вміст, % (об.)		
метилового спирту і карбонільних сполук . . . . .	-	-
нелеткого залишку % (мас.), не більше . . . . .	0,015	0,02
води, не більше . . . . .	0,01	0,02
вінілхлориду, не більше . . . . .	0,005	0,01
диметилового ефіру, не більше . . . . .	0,001	0,001
ацетилену, не більше . . . . .	0,0005	0,001
оксиду вуглецю, не більше . . . . .	0,001	0,001
диоксиду вуглецю, не більше . . . . .	0,0005	0,005

### 1.1.3. Хімічні властивості хлористого метилу

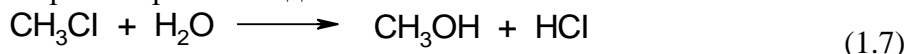
**1. Галогенування.** Хлористий метил хлорується в рідкій або газовій фазі до метиленхлориду і далі до хлороформу і чотирьоххлористого вуглецю:



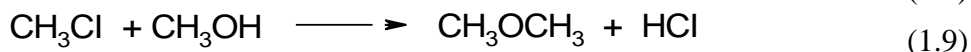
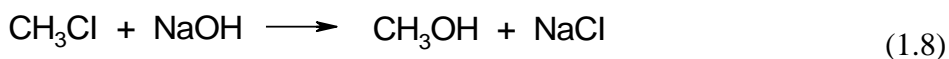
Рідкофазне хлорування проходить в середовищі інертного розчинника при фотохімічному ініціюванні. Газофазне хлорування може проходити в об'ємі при 400–500 °С і двох-, трьохкратному надлишку хлористого метилу чи на каталізаторі при 200–300 °С. В останньому випадку відношення хлористого метилу і хлору може бути близьким до стехіометричного.

В аналогічних умовах проходить йодування і бромовання.

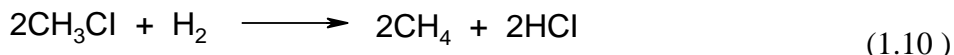
**2. Гідроліз.** В рідкому стані хлористий метил в присутності вологи повільно гідролізується в метиловий спирт і хлористий водень :



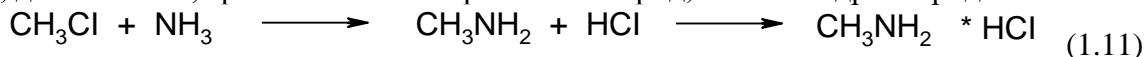
При контакті з лугами гідроліз іде з великою швидкістю, при цьому утворюється і диметиловий ефір:



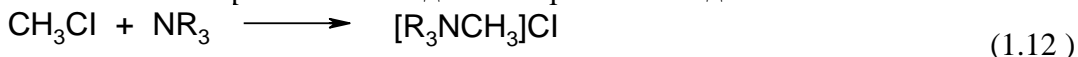
**3. Відновлення.** При дії водню в присутності каталізаторів (Pd, Pt) відновлюється до метану:



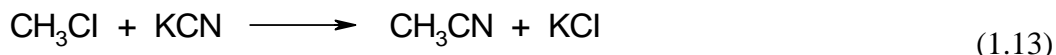
**4. Амінування.** Хлористий метил реагує з аміаком в спиртовому розчині чи в газовій фазі .В залежності від умов реакції можуть утворюватися в різному співвідношенні метиламін, диметиламін, триметиламін і тетраамонійхлорид, а також гідрохлориди амінів:



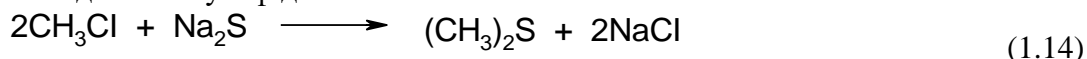
З третинними амінами хлористий метил дає четвертинні похідні:



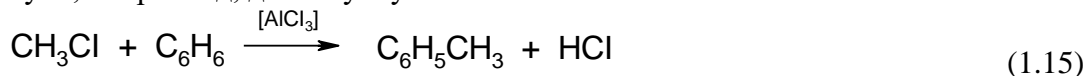
**5. Ціанування.** З ціанідами металів хлористий метил утворює метилнітрил:



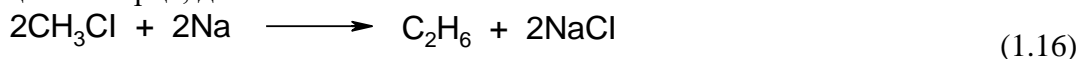
6. *Дія сульфиду натрію.* При взаємодії хлористого метилу з сульфідом натрію (чи калію) утворюється диметилсульфід:



7. *Алкилування.* В присутності хлористого алюмінію хлористий метил алкілує ароматичні сполуки, наприклад, до толуолу:



8. *Дія натрію.* В сухому ефірному розчині хлористий метил реагує з металічним натрієм за реакцією В'юрца, даючи етан:



9. *Дія магнію.* При дії магнію у безводному диетиловому ефірі утворюється метилмагній хлорид (реактив Гриньяра):



10. *Дія оксиду вуглецю.* Хлористий алюміній каталізує реакцію хлористого метилу і оксиду вуглецю з утворенням ацетилхлориду:



#### 1.1.4. Галузі застосування хлористого метилу

Хлористий метил застосовується в основному для добування метилхлорсиланів у виробництві силоксанів, тетраметилсвинцю, метилцелюлози, в менших кількостях для добування четвертинних амонієвих сполук. У великих кількостях він використовується як розчинник в процесі добування бутилкаучуку.

### 1.3. Способи одержання, властивості та використання хлороформу (трихлорметан, фреон-20, хладон-20)

#### CHCl<sub>3</sub>

##### 1.3.1. Фізичні властивості хлороформу

Безбарвна прозора рідина з різким солодкуватим запахом; т.кип. 61,2 °С, т.пл. – 63,5 °С. Молекулярна маса хлороформу – 119,38.

Густина рідини

t, °С .....	-20	15	20	25	60
ρ, кг/м <sup>3</sup> .....	1564	1498	1483	1475	1394

Коефіцієнт заломлення

t, °С .....	15	20	25
n <sub>D</sub> <sup>t</sup> (рідина).....	1,4506	1,4486	1,4433

Коефіцієнт заломлення пари n<sub>D</sub><sup>0</sup>=1,0014

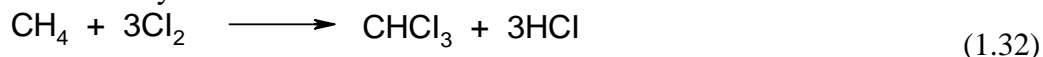
Розчинність хлороформу

Температура, °С .....	15	30	45	60		
Розчинність CHCl <sub>3</sub> у воді, % .....	0,482	0,320	0,205	0,130		
Температура, °С .....	-25	-15	-1	3	11	17
Розчинність води у CHCl <sub>3</sub> , % ...	0,006	0,009	0,014	0,019	0,043	0,061
Температура, °С .....	-10	0	25	20		
Розчинність хлористого водню в CHCl <sub>3</sub> , % ...	1,47	0,91	0,687	0,55		
Температура, °С .....	-16	0	10	25		
Розчинність хлору в CHCl <sub>3</sub> , % .....	39,40	20,80	12,82	7,65		

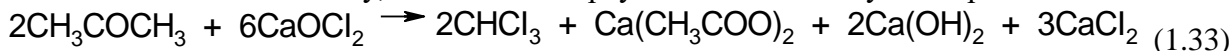
З водою хлороформ утворює азеотропну суміш, температура кипіння якої 56,2 °С; вміст води в суміші 2,6 % (мол). Хлороформ – негорючий продукт, вибухо- і пожежонебезпечний. Володіє наркотичними властивостями, токсично діє на внутрішні органи, накопичуючись в печінці, подразнює шкіру, викликаючи іноді екземи, дерматити. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень складає 20 мг/м<sup>3</sup>.

### 1.3.2. Способи одержання хлороформу

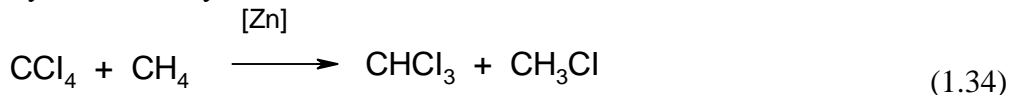
1. Хлорування метану:



2. Взаємодія ацетону, етилового спирту або метилацетату із хлорним вапном:



3. Відновлення чотирьохлористого вуглецю парафіновими вуглеводнями C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> чи їх хлоропохідними в присутності цинку:



#### *Лабораторний метод одержання хлороформу*

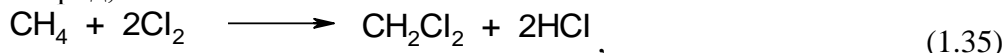
Хлороформ одержують з ацетону і хлорного вапна за реакцією (1.33). Хлорне вапно повільно додають у воду при сильному перемішуванні, спів-відношення хлорне вапно до води складає 1:3. До отриманої в реакційній колбі суспензії хлорного вапна доливають 10 % ацетону (від маси хлорного вапна). Реакційну суміш нагрівають до 61–62 °С, хлороформ, що утворюється, відганяється. В міру відгонки хлороформу температура в колбі поступово підвищується. Отриманий хлороформ очищують, обробляючи його концентрованою сірчаною кислотою і переганяючи над безводним негашеним вапном. Вихід хлороформу дорівнює приблизно 90 %, в перерахунку на завантажений ацетон.

#### *Промислові способи виробництва хлороформу*

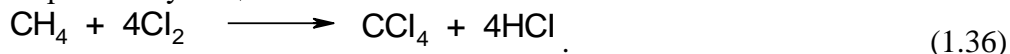
У промисловому масштабі хлороформ одержують як хлоруванням метану за реакцією (1.32) або чотирьохлористого вуглецю за реакцією 1.34, так і з хлоралю. Однак останній метод є застарілим, з поганими техніко-економічними показниками. Процес одержання хлороформу разом з метиленхлоридом і чотирьохлористим вуглецем хлоруванням метану в псевдозрідженому шарі каталізатора складається з наступних стадій:

- 1) очистка метану,
- 2) хлорування у псевдозрідженому шарі каталізатора,
- 3) пиловловлення і відпарювання кислих газів,
- 4) ректифікація хлорметанів з виділенням товарних продуктів,
- 5) абсорбція хлористого водню,
- 6) нейтралізація й осушка рециркуляційного реакційного газу,
- 7) компресування і конденсація хлорметанів.

Домішки, що утворюються в технічному продукті при промисловому виробництві: метиленхлорид,



чотирьохлористий вуглець

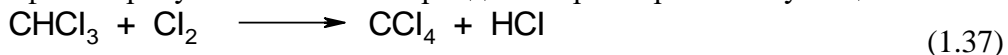


#### *Технічні вимоги до готового продукту – хлороформу*

	Вищий сорт	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд . . . . .	Безбарвна прозора рідина		
Густина при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	1487–1492	1485–1492	1485–1492
Вміст, %, сухого залишку, не більше..	0,0006	0,0008	0,002
води . . . . .	0,035	0,050	0,060
домішок, хроматог. метод . .	0,04	1,5	4,0
в тому числі			
чотирьохлористого вуглецю .	0,03	0,8	3,0
1,1-дихлоретану . . . . .	0,002	-	-
хлористого етилу . . . . .	0,002	}	}
метиленхлориду . . . . .	0,002		
Вміст альдегідів . . . . .	Не нормується		
Кислотність в перерахунку на			
HCl, %, не більше . . . . .	0,002	0,002	0,002

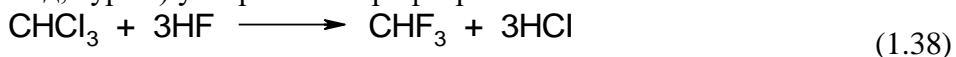
### 1.3.3. Хімічні властивості хлороформу

**1. Галогенування.** Хлороформ хлорується в рідкій фазі в присутності ініціаторів чи фотохімічно у газовій фазі в присутності каталізаторів до чотирихлористого вуглецю:



При температурах близько 250 °С і дії бром утворюються бромхлорметани –  $\text{CCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CClBr}_2$ ,  $\text{CClBr}_3$ .

Вільний фтор не діє на хлороформ. При взаємодії з фтористим воднем в присутності фторидів металів (наприклад, сурми) утворюється трифторметан:



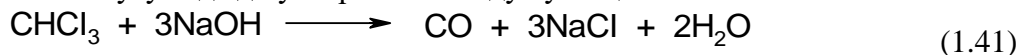
**2. Гідроліз.** Від дії води при нагріванні хлороформ розкладається з утворенням мурашиної кислоти, окису вуглецю і хлористого водню:



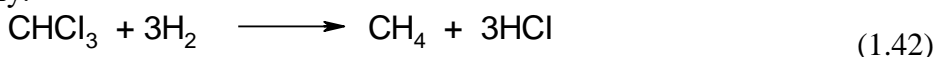
При дії розведеного розчину гідроксиду натрію (чи калію) утворюється мурашинокислий натрій (чи калій):



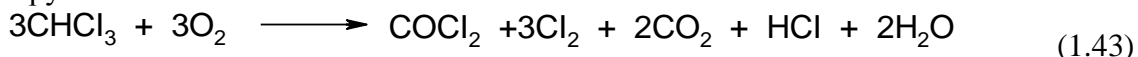
Дія концентрованого лугу веде до утворення оксиду вуглецю:



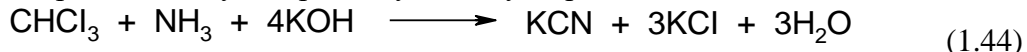
**3. Відновлення.** На каталізаторах, таких, як Pd, Pt хлороформ відновлюється при надлишку водню до метану:



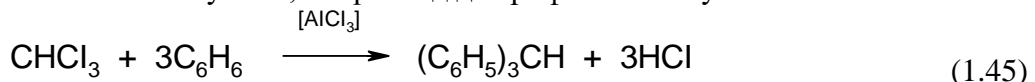
**4. Окислення.** На світлі хлороформ повільно окиснюється киснем повітря до фосгену і хлору:



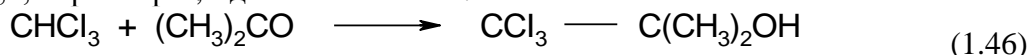
**5. Амінування.** При дії аміаку і гідроксиду калію утворюється ціанистий калій:



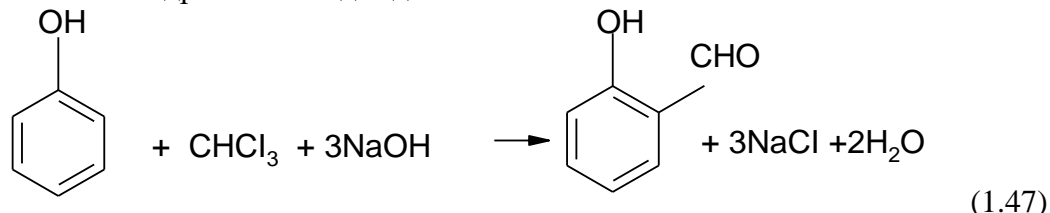
**6. Алкілування.** У присутності хлористого алюмінію хлороформ вступає в реакцію алкілування з ароматичними сполуками, наприклад до трифенілметану:



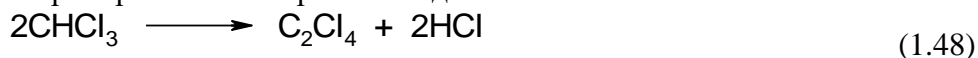
**7. Дія ацетону.** У присутності гідроокисів лужних металів хлороформ конденсується з ацетоном, даючи 1,1,1-трихлор-2,2-диметилетанол-2:



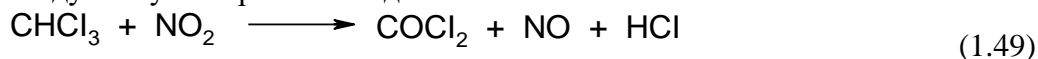
**8. Реакція Реймера–Тімана.** Хлороформ реагує з фенолами в лужних розчинах, утворюючи ароматичний о-гідросібензальдегід :



**9. Піроліз.** Хлороформ піролізується в газовій фазі при температурах вище 450 °С, при цьому утворюється перхлоретилен і хлористий водень:



**10. Дія диоксиду азоту.** Хлороформ при дії диоксиду азоту окиснюється з утворенням фосгену, а також оксиду азоту і хлористого водню:



### 1.3.4. Галузі застосування хлороформу

Більше 90 % хлороформу використовується для виробництва фреонів і фторопластів. В

невеликих кількостях він застосовується як розчинник в фармацевтичній промисловості для екстракції природних біологічно активних речовин, а також для фумігації ґрунтів і як напівпродукт органічного синтезу.

## 1.4. Способи одержання, властивості та використання чотирихлористого вуглецю (тетрахлорметан, перхлорметан, фреон-10, хладон-10) (CCl<sub>4</sub>)

### 1.4.1. Фізичні властивості чотирихлористого вуглецю

Безбарвна прозора рідина з різким солодкуватим запахом;  
 т.кип. – +76,75 °С, т.пл. – +22,96 °С. Молекулярна маса – 153,83.

Густина рідини

t, °С .....	-20	0	15	20
ρ, кг/м <sup>3</sup> .....	1668	1632	1602	1595

Коефіцієнт заломлення

t, °С .....	12	15	20	25
n <sub>D</sub> <sup>t</sup> (рідина) .....	1,4674	1,4691	1,4603	1,4570

Коефіцієнт заломлення пари при 20 °С рівний 1,0018

Розчинність

Температура, °С .....	0	10	15	30	45	60
Розчинність CCl <sub>4</sub> у воді, % ...	0,097	0,085	0,081	0,045	0,025	0,014
Температура, °С .....	0	10	20	30	40	
Розчинність води у CCl <sub>4</sub> , % .....	0,005	0,007	0,008	0,011	0,015	
Температура, °С .....		-7	0	10	20	
Розчинність хлористого водню в CCl <sub>4</sub> , % ...	0,681	0,484	0,386	0,360		
Температура, °С .....	-20	-12	0	5	10	15
Розчинність хлору в CCl <sub>4</sub> , % ...	67,0	39,8	20,0	16,6	13,95	11,58
					8,65	

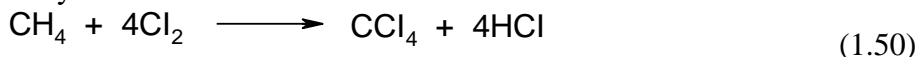
З водою чотирихлористий вуглець утворює азеотропну суміш, температура кипіння якої 66 °С, вміст води в суміші 4,1 % (мол). Чотирихлористий вуглець негорючий, вибухо- і пожежонебезпечний. При зіткненні з відкритим полум'ям чи розпеченими предметами розкладається з виділенням фосгену.

Гранично допустимі концентрації парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень – 20 мг/м<sup>3</sup>, в атмосферному повітрі населених пунктів максимальна разова ГДК=4 мг/м<sup>3</sup> і середньодобова ГДК=2 мг/м<sup>3</sup>, у воді водойм санітарно-побутового водокористування ГДК=0,3 мг/л.

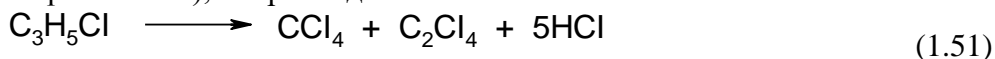
Чотирихлористий вуглець отруйний. Отруйну дію він викликає при вдиханні пари, при попаданні всередину організму через шлунково-кишковий тракт чи при всмоктуванні через шкірні покриви і слизові оболонки.

### 1.4.2. Способи одержання чотирихлористого вуглецю

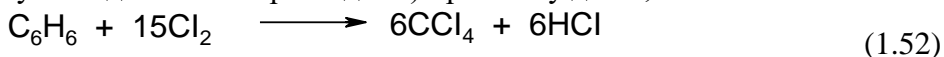
1. Хлорування метану:



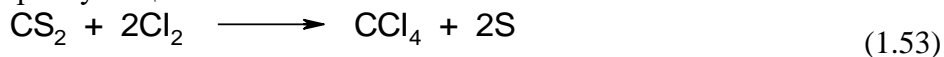
2. Вичерпне хлорування парафінових вуглеводнів C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> чи їх хлорпохідних (зазвичай разом з перхлоретиленом), наприклад:



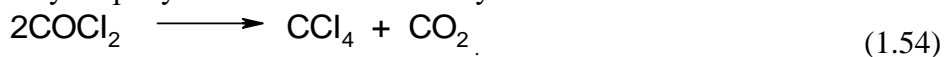
3. Високотемпературне хлорування ароматичних вуглеводнів чи їх хлорпохідних (можна будь-яких інших вуглеводнів і їх хлорпохідних) при тиску до 20,2 МПа:



4. Хлорування сірковуглецю:



5. Синтез з фосгену в присутності активованого вугілля:



*Лабораторний метод одержання чотирихлористого вуглецю*

Чотирихлористий вуглець одержують хлоруванням сірковуглецю за реакцією (1.53) в присутності моноклористої сірки.

У реакційну колбу завантажують сірковуглець і моноклористу сірку в співвідношенні, рівному (4–5):1. Як каталізатор додають залізну стружку. Хлор пропускають через реакційну суміш при 30 °С до повної конверсії сірковуглецю. Чотирихлористий вуглець відганяється з продуктів реакції, потім його нейтралізують содою і сушать над силікагелем. Вихід продукту складає 99,9 % зі ступенем чистоти більше 95 %.

#### **Промислові способи виробництва чотирихлористого вуглецю**

У промисловому масштабі чотирихлористий вуглець одержують різними методами, а саме: хлоруванням сірковуглецю, хлоруванням метану (див. Одержання хлороформу), разом з перхлоретиленом вичерпне хлорування вуглеводнів  $C_1-C_3$  чи їх хлоропохідних (див. одержання перхлоретилену), а також високотемпературне хлорування будь-яких вуглеводнів чи їх хлоропохідних при тиску до 20,2 МПа. Процес хлорування сірковуглецю застарів і має істотні недоліки (незважаючи на мінімальну витрату хлору), пов'язані з участю отруйного і вогнебезпечного сірковуглецю, а також із багатостадійністю.

Процес одержання чотирихлористого вуглецю хлоруванням вуглеводнів (1.50) чи їх хлоропохідних (1.51) при високих температурах і тисках складається з наступних стадій:

- 1) підготовка сировини,
- 2) реакція хлорінолізу,
- 3) очищення продуктів реакції.

#### **Технологічна схема виробництва чотирихлористого вуглецю (рис. 1.1)**

Вихідні хлоровані сполуки надходять у колону поз.1, рис.1.1 де розділяються на легко- і висококиплячі продукти. Висококиплячі продукти проходять плівковий випарник поз.2.

Сажа і смола, що залишилися після випаровування, відправляються на спалювання. Легкокиплячі продукти осушуються в апараті поз.3 силікагелем чи алюмогелем. Далі очищені легко- і висококиплячі продукти надходять через підігрівач поз.4 у реактор поз.5, рис.1.1. Туди ж подається осушений в апараті поз.9 хлор. Реакція протікає при 550–600 °С і тиску 18,18–20,2 МПа. У цих умовах практично всі хлорвуглеводні перетворюються в чотирихлористий вуглець.

Реакційна суміш, що складається з чотирихлористого вуглецю, непрореагованого хлору і хлористого водню, надходить після охолодження в холодильниках у колону поз.6, рис.1.1 для розділення від висококиплячих продуктів, що повертаються в реактор поз.5. Звільнена від висококиплячих сполук реакційна маса надходить у колону поз.7, де відпарюються кислі гази. З верхньої частини колони поз.7 відбирається чистий хлористий водень, а із середини – суміш хлору і чотирихлористого вуглецю, що направляєється на хлорування. Остаточний чотирихлористий вуглець очищається в колоні поз.8, кубова рідина з якої повертається в реактор. Колони поз.6 і поз.7 працюють під тиском близько 20,2 МПа.

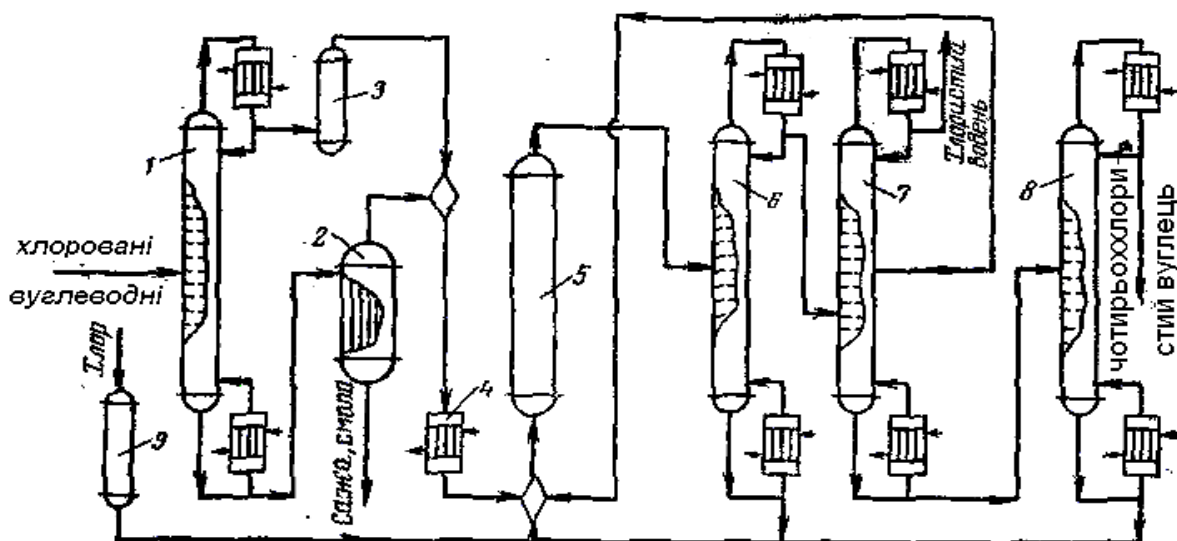


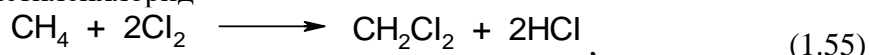
Рис. 1.1. Принципова блок-схема одержання чотирихлористого вуглецю при



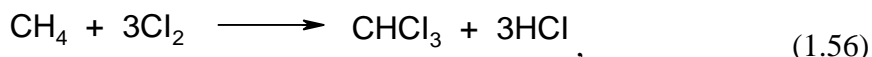
високих температурах і тисках:

1, 6, 7, 8 – ректифікаційні колони; 2 – випарник; 3, 9 – осушувачі; 4 – підігрівач; 5 – реактор.

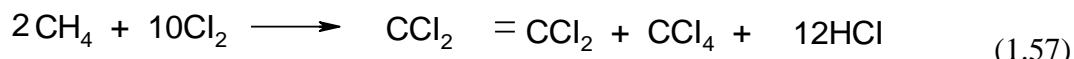
Домішки, що утворюються в технічному продукті чотирихлористого вуглецю при промисловому виробництві: метиленхлорид



хлороформ



тетрахлоретилен



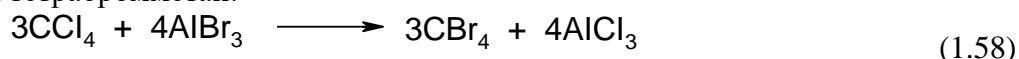
Орієнтовна витрата основної сировини. На 2 т метану витрачається 3,3 т хлору, при цьому виходить 3 т чотирихлористого вуглецю й 1,3 т хлористого водню та 1 т відходів хлорорганічних виробництв, що складаються на половину з 1,2-дихлоретану, на третину із суміші гексахлоретану і гексахлорбензолу й решту – із легкокиплячих хлорорганічних сполук.

#### Технічні вимоги до готового продукту – чотирихлористого вуглецю

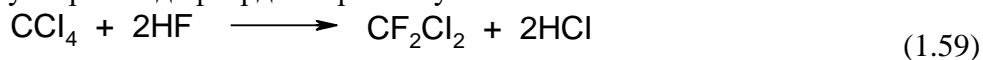
	Вищий сорт	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд . . . . .	Безбарвна прозора рідина		
Густина при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	1593–1597		
Вміст, %, не більше води . . . . .	0,004	0,005	0,006
залишку після випарювання, % . . . . .	0,0006	0,002	0,004
вуглеводнів і їх хлорпохідних. . . . .	0,001	0,01	0,03
домішок, які визначаються газохроматографічним методом . . . . .	0,05	0,10	0,14
в тому числі хлороформу . . . . .	0,02	0,04	0,06
Сумарний вміст вільного хлору і фосгену . . . . .	Витримує дослідження		
Кислотність в перерахунку на HCl, %, не більше . . . . .	0,0005	0,001	0,002

#### 1.4.3. Хімічні властивості чотирихлористого вуглецю

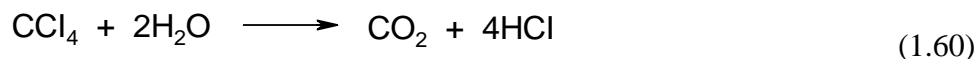
**1. Галогенування.** При дії на чотирихлористий вуглець бромистого алюмінію при 100 °С утворюється тетрабромметан:



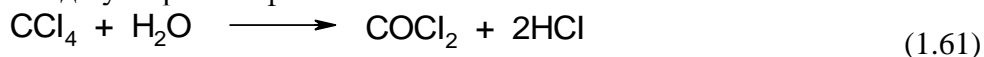
Дія фтористого водню в присутності п'ятихлористої сурми при 250-300 °С і тиску 0,5-0,7 МПа приводить до утворення дифтордихлорметану:



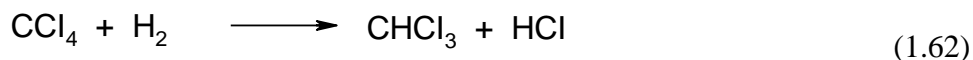
**2. Гідроліз.** При нагріванні з водою до 250 °С чотирихлористий вуглець гідролізується:



У випадку нестачі води утвориться фосген:

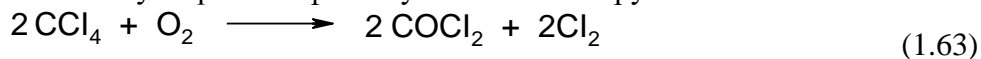


**3. Відновлення.** У присутності цинку чотирихлористий вуглець відновлюється до хлороформу:



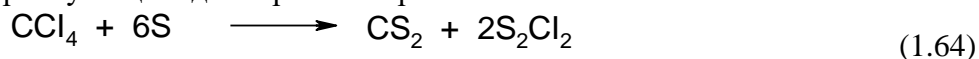
У більш жорстких умовах продуктом відновлення є метан.

**4. Окислення.** У присутності заліза при температурах вище 300 °С чотирихлористий вуглець окислюється з утворенням фосгену і вільного хлору:



**5. Сульфування.** Чотирихлористий вуглець реагує із сіркою при 200–250 °С з

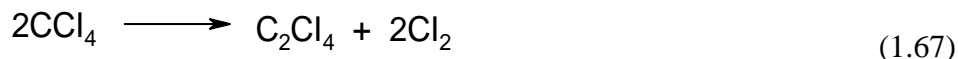
утворенням сірковуглецю і дихлористої сірки:



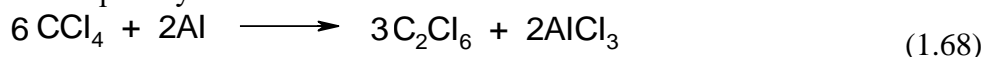
**6. Алкілювання.** У присутності хлористого алюмінію чотирихлористий вуглець алкілює ароматичні сполуки, даючи, наприклад, з бензолом трифенілхлорметан:



**7. Піроліз.** При нагріванні чотирихлористого вуглецю вище 600 °С утворюється перхлоретилен чи гексахлоретан або суміш з виділенням вільного хлору:



**8. Дія алюмінію.** Чотирихлористий вуглець реагує з амальгамованим алюмінієм з утворенням гексахлоретану:



#### 1.4.4. Галузі застосування чотирихлористого вуглецю

Найважливішою областю застосування чотирихлористого вуглецю є його використання у виробництві фреонів-12 і 11 (більше 90 %). Він застосовується також для виділення заліза і інших металів із піриту, в якості фуміганту для протравлювання зерна, а також в хлорорганічному синтезі.

#### Висновки

1. Значення хлорорганічних продуктів величезне. Практично всі галузі народного господарства є їх споживачами. Це – промисловість пластичних мас і синтетичних смол, електронна і металообробна промисловість, сільське господарство, фармацевтична галузь, промислове виробництво засобів побутової хімії і багато інших.
2. Детально описані способи одержання, фізичні і хімічні властивості, технічні вимоги до готового продукту та області застосування хлорпохідних алканів, зокрема: хлористого метилу ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), хлороформу ( $\text{CHCl}_3$ ), чотирихлористого вуглецю ( $\text{CCl}_4$ ),
3. Хлористий метил застосовується в основному для добування метилхлорсиланів у виробництві сілоксанів, тетраметилсвинцю, метилцелюлози, в менших кількостях для добування четвертинних амонієвих сполук. У великих кількостях він використовується як розчинник в процесі добування бутилкаучуку.
4. Більше 90 % хлороформу використовується для виробництва фреонів і фторопластів. В невеликих кількостях він застосовується як розчинник в фармацевтичній промисловості для екстракції природних біологічно активних речовин, а також для фумігації ґрунтів і як напівпродукт органічного синтезу.
5. У промисловому масштабі чотирихлористий вуглець одержують різними методами, а саме: хлоруванням сірковуглецю, хлоруванням метану (див. Одержання хлороформу), разом з перхлоретиленом вичерпне хлорування вуглеводнів  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  чи їх хлорпохідних (див. одержання перхлоретилену), а також високотемпературне хлорування будь-яких вуглеводнів чи їх хлорпохідних при тиску до 20,2 МПа.

#### Література

1. Флид М. Р. Винилхлорид: химия и технология : в 2 кн. / М. Р. Флид, Ю. А. Трегер. – М. : Калвис, 2008. – Кн. 1. – 581 с. ; кн. 2. – 368 с.
2. Курта С.А. Монографія. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. ЦІТ ПНУ «Плай», Івано-Франківськ, 2009 р.-264с.
3. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.. “Химия”, 1982 . 205с.
4. А.С.Ахметов. Общая и неорганическая химия. Уч. Пособ. Для вузов. Высшая школа. М. 1981.-668с.
5. Полинг Л. Общая химия. Москва. »Мир»,1973 .
7. Курта С.А. Будова речовини. Навчально – методичний посібник, Івано-
8. Франківськ ЦІТ ПНУ «Плай», Івано-Франківськ, 2006р . 163с.
9. Справочник. Промышленные хлорорганические продукты / Ошин Л. А.,

- Трегер Ю. А., Моцарев Г. В. [ и др. ] ; ред. Л. А. Ошин. – М., 1978. – 654 с.
10. Курта С. А. Хімія органічних сполук : підруч. для вищих навч закладів /С. А. Курта, Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. – Івано-Франківськ : Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту. ім. В. Стефаника, 2013. – 599 с.
  11. Закржевський О. Ю. Комплексна переробка та утилізація хлороганічних відходів виробництва 1,2-дихлоретану і вінілхлориду : дис. канд. техн. наук : спец. 05.17.04 “Техн. Прод. Орган. синтезу” , – Львів, 2011. – 175 с.
  12. Аветьян М. Г. Разработка малоотходной ресурсосберегающей технологии получения винилхлорида из этилена по схеме : автореф. дис. канд. тех. наук : спец. 05.17.04 “Техн. прод. основн. орг. синтеза” – М., 1988. – 18 с.
  13. Микитин І. М. Удосконалення технології окислювального хлорування етилену на каталізаторах  $\text{Cu(I)(II)/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  : дис. канд. тех. наук : спец.05.17.04.“Технол. продуктів органіч синтезу” / І. М. Микитин. – Львів, 2009. – 202 с.
  14. Курта С.А. Удосконалення технології виробництва хлористого вінілу. дис. док. тех. наук : спец.05.17.04.“Технол. продуктів органіч синтезу” / С.А.Курта. – Львів, 2015. – 372 с.

#### **Завдання для самоконтролю**

**Питання № 1.** Класифікація хлорпохідних органічних сполук.

**Питання № 2.** Одержання, властивості та використання хлорпарафінів.

**Питання № 3.** Одержання, властивості та використання хлоролефінів.

**Питання № 4.** Одержання, властивості та використання хлористого метилу.

**Питання № 5.** Одержання, властивості та використання хлороформу.

**Питання № 6.** Одержання, властивості та використання хлороформу тетрахлоретану.