

**Әль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті**  
**Химия және химиялық технология факультеті**

**Химия және химиялық технология факультетінің**  
**Ғылыми кеңесінде бекітілді**  
**№ 10 хаттама «\_\_» 05 2017 ж.**  
**Факультет деканы \_\_\_\_\_ Оңғарбаев Е.Қ.**

**Силлабус**

**Пән аты:** Өндірістік органикалық химия негіздері  
**Оқыту түрі:** күндізгі, бакалавриат 05072100-ОЗХТ.

**Оқытушы туралы мағлұмат:**

х.ғ.к., аға оқыт Дюсебаева М.А.

**Зерттеу аясы:** табиғи қосылыстар химиясы, өсімдік шикізатынан биологиялық-активті комплекстердің бөлінуі, гетероциклді қосылыстар химиясы, азот, оттегі, күкірті бар органикалық қосылыстарды синтездеудің жаңа әдістері.

**Лекцияларды оқиды:**”Алифатикалық қатардың органикалық химиясы”, “Циклдік қосылыстардың органикалық химиясы”, “Органикалық заттар мен материалдардың технологиялық негіздері мен химиясы”, “Мұнай химиясындағы тотығу процестері”, “Мұнай химиясындағы конденсация процестері”, “Органикалық қосылыстарды талдаудың физика-химиялық әдістері”.

**Байланыс телефоны:** қ.Алматы. Темиряев көшесі. Тел.927026 (ішкі 2137).

**Преквизиты:** бейорганика, аналитикалық химия, физикалық химия, математика, физика, алифатикалық қатар қосылыстардың органикалық химиясы.

Постреквизиты. Циклдік қосылыстардың органикалық химиясы. Жоғары молекулалық қосылыстар. Негізі органикалық синтез технологиясы

**Лекциялық курстың мазмұны**

№	Тақырып Модуль 1	Сағат саны	СӨЖ тақырыбы
1	Химиялық технологияның негізтүсініктемесі,терминдері,маңыз және дамуы .	1	
2	Лекция 2.Мұнайды өңдеу процесстері. Термиялық крекинг.Мұнай шикізатын термиялық крекинг әдісімен өңдеудегі жүретін реакциялар.	1	Көмір құрылымын зерттеудің қазіргі заманғы әдістері,көмірді термиялық бұзудың теориялық негіздері.
3-	Лекция 3.Қаныққан көмірсутектер өндірісі.(Алкандар және нафтендер)Мұнай дистилятынан көмірсутектерді бөлу.Табиғи және өндірістік газдардан көмірсутектерді бөлу.Қаныққан көмірсутектерді алкилдеу және изомерлеу.Қаныққан жоғары көмірсутектер өндірісі.	1	Алициклдерді алудың жалпы және өіне тән ерекшеліктері.(циклопропан,цикло бутан,циклопентан,циклогексан.)
4.	Лекция 4.Төменгі алкин және алкендер өндірісі.Пиролиз әдісімен этиленді өндірісі,алу әдісі..Пропилен мен бутиленді өндірісте мұнай фракцияларын деструктивті өңдеу арқылы алу.Көмірсутектерді толықтырып дегидрлеу арқылы алкендерді өндірісте алу.Жоғары алкендер	2	

	өндірісі.Ацетилен өндірісі..		
5	Лекция 5.Диендер өндірісі. Бутадиен 1,3 өндірісі.Изопрен өндірісі.Көмірсутектерді тотықтырып дегидрлеу арқылы диендерді өндірісте алу.	1	Бензолды лабораторияда және өндірісте алу.Полиадролы ароматты қосылыстар,дифенил,нафталин,антрацен,фенатөрен,алу тәсісілі,құрылысы ерекшелігі,химиялық қасиеті. .
6	Лекция 6.Ароматты көмірсутектер өндірісі.Каталитикалық риформинг.Алкилароматты көмірсутектерді гидрогалогендеу.Бензолды алкилдеу.Стирол өндірісі және метилстирол.	1	
7	Лекция 7.Синтез газды өңдеу арқылы,синтетикалық сұйық жанар май және мұнай химиясының маңызды жартылай өнімдерін алу.Көмірсутектерді өндірісте Фишер Тропшу әдісімен синтез газды алу технологиясы. .	1	Тиофен алу әдісі,фуран және пирол алу олардың бір біріне айналымы.Бірнеше гетероатомы бар,5,6 гетероциклды азотты қосылыстар.
8	<b>Модуль-2</b> Лекция 8 Галоген туындылардың өндірісі.Хлорлы метил өндірісі,хлороформ,төртхлорлы көміртегі.Дихлор этан өндірісі.Қанықпаған және ароматты хлорвинил туындысы..	1	Пиразол және имидазол құрылысы,синтез әдісі және қасиеті.Пиразол негізіндегі дәрілік препараттар.Гистидин,гистамин,ол ардың биологиялық әсері.Пиримидиндер және пуриндер,табиғаттағы ролі.
9	Лекция 9.Спирттер өндірісі.Метил және этил спиртін өндірісі.Жоғарғы спирттер өндірісі.Фенол өндірісі.Фенолды кумол әдісімен алу.	1	Фенолды өндірісте және лабораторияда алу әдісі,нафтолдар.Бензолдан фенол алу әдісі,бензосульфакышқылы арқылы,хлорбензол гидролизі арқылы,фенолды гидрлеу.
10	Лекция 10.Эпоксидтер өндірісі және көп атомды спирттер.Этилен өндірісі,этиленді тотықтыру арқылы пропилен тотығын алу.Этиленгликоль өндірісі.Глицерин өндірісі.Альдегид кетон өндірісі.	1	
11	Лекция 11 . Формальдегид өндірісі.Ацетаальдегид.Ацетон алу өндірісі.Ацетон негізіндегі синтез.Метил этилкетон өндірісіЦиклогексан өндірісі..	1	Ароматты оксикосылыстардың өндірісте және лабораторияда синтездеу әдісі.
12	Лекция 12.Карбон қышқыл өндірісі,күрделі эфирлер және ангидриттер.Уксус қышқылының өндірісі.Уксус қышқылын пайдалану және өңдеу.Фтал ангидрид өндірісі .Күрделі винил эфирлері өндірісі. ,	1	
13, 14.	Лекция 13.Сульфокышқылдар өндірісі.Нитробензол және динитробензол өндірісі.Тринитротолуол өндірісі..Нитротуындылар.және динитробензол өндірісі	2	Бензой қышқылы,өнеркәсіпте алу әдісі.Бензол қышқылы ,пайдалану,негізгі органикалық синтез.

### Лабораториялық практикумның мазмұны

1. Техника қауіпсіздігі. Приборлар және лабораториялық ыдыстар.. .
2. Спирттерді дегидратациялау арқылы алкендерді алу.
3. Алкендерді оксиметилдеу.
4. Металорганикалық синтез. .
5. Көмірсутектердің изомериясы. .
6. Спирттердің тотығуы.

### Білім бағалау формасы:

1. *Quizzes (бақылау жұмысы): 2 ауызша коллоквиум семестрде.*
2. *Индивидуалды апсырма (СӨЖ): семестрге 15 тапсырма*
3. *Лаб. жұмыс: семестрге 7 жұмыс.*
4. *Экзамен: экзаменационды сессияда.*
5. *Бағалау критеріі, баллы в %*

*Коллоквиум* 30

*СӨЖ* 30

*экзамен* 40

### 6. Баға шкаласы:

әріптік жүйе бойынша	Сандық эквивалент	%-дық көрсеткіш	Дәстүрлі жүйе бойынша
A	4,0	95-100	өте жақсы
A-	3,67	90-94	
B+	3,33	85-89	жақсы
B	3,0	80-84	
B-	2,67	75-79	қанағаттандырылмайды
C+	2,33	70-74	
C	2,0	65-69	
C-	1,67	60-64	
D+	1,33	55-59	
D	1,0	50-54	қанағаттандырылмайды
F	0	0-49	
I (Incomplete)	-	-	« Дисциплина аяқталмады» ( GPA санағанда ескерілмейді)
P (Pass )	-	0-60 65-100	«саналды» (GPA санағанда ескерілмейді)
NP (No Pass)	-	0-29 0-64	«саналмайды» (GPA санағанда ескерілмейді)
W (Withdrawal)	-	-	« дисциплинадан бас тарту» (GPA санағанда ескерілмейді)
AW (Academic Withdrawal)			Академиялық жағдайлармен дисциплинадан босату (GPA санағанда ескерілмейді)
AU	-	-	«Дисциплина тыңдалды»

(Audit)			(GPA санағанда ескерілмейді)
---------	--	--	------------------------------

7. Жоспар бойынша пәнді оқытудың графигі

Апта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Всего часов
Лекциялар	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	15
Лабораториялы қ жұмыстар	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	30
ОҚСӨЖ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	15
РБ								+							+	

Негізгі әдебиеттер

- Магарил Р.З. Теоритические основы химических процессов переработки нефти. – М.: Химия, 1976.
  - Б. Утелбаев, А. Утельбаева Органикалық заттар технологиясының теориялық негіздері
  - Паушкин Я. М., Адельсон Н.В. Технология нефтехимического синтеза
- Қосымша әдебиеттер
- Химическая технология переработки твердых горючих ископаемых. / Под ред. Макарова
  - Козлов П. В., Брагинский Г. И. Химия и технология полимеров.

Кафедра мәжілісінде қарастырылды

№ 37 хаттама « 22 » \_\_\_\_\_ 05 \_\_\_\_\_ 2017 ж.

Кафедра меңгерушісі: д.х.н., профессор

Дәріс оқушы: т.ғ.к., доцент

Мун Г.А.

Дюсебаева М.А.

Лекция 1.

### **Органикалық заттар технологиясының теориясына негіздеріне кіріспе.**

Күнделікті тұмыста, экономикада қолданысқа ие заттардың бәрі де жаратылыс дүниенікі болып табылады. Олардың көптеген бөлігі өзіміздің қоршаған ортада ұшырасады, ал біршама бөлігі ауыл шаруашылығы өнімдері, түрлі шикізаттар кені жер қойнауында табылса, осылардан тіршілікке қажетті өнімдер алынады.

Шикізаттың табиғатына, алынатын өнімнің түріне қарай өндірістік процестер түрліше аталына береді. Мысалы, бейорганикалық заттар технологиясының - цемент, шойын, болат, күкірт қышқылы сияқты бейорганикалық заттар алады.

Органикалық заттар технологиясы мұнай, жанармайлар, парафиндер, көмірсутектерден түрлі полимерлер алады.

Өндірісте органикалық заттар технологиясында «негізгі органикалық синтез» - барлық органикалық заттар технологиясының салаларын біріктіретін, үлкен ауқымда өнім шығаруды қамтиды.

«Основной органический синтез», яғни «Негізгі органикалық синтез» термині - барлық органикалық заттар технологиясының салаларын біріктіретін үлкен ауқымда өнім шығаруды қамтитын түсінік. Ал осыдан жеке бөлініп шыққан «Дәрілік заттар технологиясы», «Бояғыш заттар технологиясы», «Химиялық талшықтар технологиясы» және т.б. «Негізгі органикалық синтез» тармақтары болады. «Мұнай - химия синтезі де негізгі органикалық синтездің» белгілі бір бөлігі болып табылады.

Органикалық заттар технологиясында өндірілетін өнімдер қолдану аясына қарай, негізінен «аралық» және «қажетті» өнімдер деп екіге бөлінеді.

Аралық өнімдер – тікелей қолданысқа ие емес, экономиканың өзге саласына қажетті өнімдер алуда пайдаланатын заттар. Мысалы, этилен, пропилен тұрмысқа қажетті өзге заттар – полиэтилен, полипропилен алуға қажет.

Қажетті өнім – тікелей қолданысқа ие заттар. Мысалы, мұнайды айдау арқылы алынған бензин, керосин, жанармай ретінде іштен жану двигательдерінде пайдаланылады.

Бір зат аралық та, қажетті өнім де болуы ықтимал. Мысалы, метан газ отын ретінде пайдаланылса, ол «қажетті өнім», ал метаннан алынатын хлороформ «аралық өнім» болып табылады.

Ендеше, химиялық технологияда маңызды айқындауыш шама болып саналатын жоғарыда айтылған дүниеліктермен танысуымыздан басталық.

### **Химиялық технологияның негізгі түсініктемесі және терминдері.**

**Химиялық технология** - заттардың химиялық құрамымен қасиетінің терең өзгеріске ұшырауын қарастырады. Мысалы, табиғи газ, мұнай, көмірді өңдеу нәтижесінде, бұларға құрылысы қасиеті мен құрамы жағынан ұқсамайтын тыңайтқыш, пластмасса, химиялық талшық және басқа өнімдер алынады.

Бұлай бөлу шартты болып табылады. Механикалық технолгия мен химиялық технологияның арасында шекара жоқ. Кейбір жағдайда заттардың сыртқы пішінін өзгерткенде химиялық реакциялар жүреді. Мысалы, литейный (құю) өндірісі

механикалық технологияға жатады, бірақ металдарды құю кезінде химиялық реакция жүреді.

Химиялық технология - бейорганикалық заттардың технологиясы және органикалық заттардың технологиясы болып екіге бөлінеді.

БЗТ-на бейорганикалық заттардың өндірісі жатады;

1) минералдық қышқылмен тұздар өндірісі;  
2) тыңайтқыш, сілті, силикатты материалдар-керамика, шыны жартылай өткізгіштер және тағы басқа өндірістер жатады.

ОЗТ-на органикалық заттар өндірісі жатады. Олар - көмір, мұнай, жанғыш газдар, органикалық қышқылдар, спирттер, бояулар, синтетикалық каучук, химиялық талшық т.б. органикалық синтез өнімдерін өндіру жатады.

Химиялық өндіріс бейорганикалық және органикалық заттар өндірісі болып екі топқа бөлінеді.

Бейорганикалық заттар өндірісіне мыналар жатады:

1. негізгі химиялық өндірістер (қышқыл, сілтілер, тұздар, минерал тыңайтқыштар)  
2. нәзік бейорганикалық өнімдер (реактивтер, сирек элементтер, жартылай өткізгіштер, фармацевтік препараттар және т.б.)  
3. электрохимиялық өндірістер (хлор, сілтілер, оттек, сутек ж.б.т)  
4. металлургия (қара, түсті, асыл металдар металлургиясы және сирек металдар т.б.)  
5. силикаттар өндірісі (шыны, цемент, керамика және т.б.)

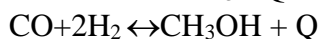
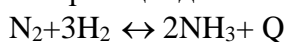
1. минерал бояулар және пигменттер өндірісі.

Органикалық заттар өндірісіне жататындар:

- Негізгі (ауыр) органикалық синтез (спирттер, қышқылдар, эфирлер,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  және т.б.);
- Жартылай өнім және бояу өндірістері;
- Нәзік органикалық синтез (фармацевтік препараттар, кинофотореактивтерін және т.б.);
- Үлкенмолекулалық заттар өндірістері (пластмасса, жасанды және синтетикалық талшықтар, каучук т.б.)
- Жанатын заттарды өңдеу (мұнай, көмір, ағаш, сланц, шылымтезек ж.т.б.)
- Азық түлік өндірістері (қант, май, көмірсулар және т.б.).

Технологиялық көзқарасқа карағанда бұлай бөлу де шартты, өйткені кейбір бейорганикалық және органикалық заттарды алу процестер бір-біріне өте ұқсас. Мысалы, бейорганикалық өнім аммиакты алу реакциясы және органикалық өнім метил спиртін алу реакциясы өте ұқсас.

Екі реакцияда



жылу бөлумен және көлемнің азаюымен жүреді. Синтездеу жағдайлары да ұқсас аммиактың  $500^\circ\text{C}$  тем-да, 30МПа қысымда алса; метанол синтезін  $\sim 250^\circ\text{C}$  т-да 25МПа қысымда жүргізеді.

Қазіргі кезде химиялық технологияның алдына қойған негізгі мақсаттары мынандай:

1. Химико-технологиялық процестердің физико-химиялық заңдылықтарын және олардың жүру жағдайларын зерттеу;
2. Химия өндірістерінің технологиялық схемасын құру;

3. Химиялық реакция жүретін аппараттардың, машиналардың және қолданылатын құралдардың конструкциясын анықтау;

4. Табиғи ортаны химиялық ластаудан қорғайтын әдістерді таңдау және белгілеу;

5. Химиялық өндірістерді бақылау, автоматтау және меңгеру әдістерін прогрессивтеу, жаңарту;

6. Өнімнің сапасын көтеру, өзіндік құнын төмендету және т.б.

ХТ ғылымы 18-ғасырдың соңғы жылдары өзіне тиісті орнын алып 1806ж МГУ-де химиялық технология пән ретінде алғаш студенттерге оқыла басталды, осыдан соң 1808ж Казан университетінде, 1911ж Харьков университетінде оқыла басталды.

## Лекция 2

Шикізатты байыту принциптері. Органикалық заттардың және мұнай химия синтезінің даму ерекшеліктері

Органикалық заттардың және мұнай химия синтезінің даму ерекшеліктері.

Органикалық және мұнайхимиялық синтездің негізгі анықтаушылары болып алынатын өнімдердің, оларды синтездеу реакцияларының және заттарды бөлу процесстерінің сан алуандығы болып табылады. Өндірістің үлкен масштабындағы үздіксіз және автоматталған технологиялық процесстердің кең таралуын анықтайды. Жаңа өнімдерді өндіріп, мән енгізетін жаңа реакциялар немесе каталитикалық жүйелерді өндіретін сала үлкен динамикасы сипатталады. Сонымен қатар қазіргі заманға сай математикалық модельдеу және оптимизациялау, автоматталған зерттеу, проекттеу және өндірісті басқару әдістерін кеңінен қолданады.

Органикалық синтездің технологиялық процесстерін жетілдірудің негізгі бағыттары:

Материалдық ресурстарды үнемдеу; энергияны үнемдеу; қол

жеткізер және арзан шикізат; қоршаған ортаны қорғау;

ортаны синтездеудің тікелей әдістері; өнім мен шикізаттың сапасын жоғарлату;

таңдамалықтың өсуі; өнім және шикізат шығынын төмендету; қосымша өнімдерді

мақсатты пайдалану; өндірісті интенсификациялау; аралық стадиялар сапасының кемуі;

процесстерді біріктіру.

Синтетикалық смазкалаушы жанармай майлар және олардың қоспалары.

Негізгі органикалық және мұнай химиясының көптеген өнімдері көлік транспортында, авиацияда, ракета техникасында және т.б. салаларда маңызды роль атқарады. Оларға синтетикалық двигательді және ракеталық жанармайлар, смазкалаушы майлар, майлар мен жанармай майлардың қасиеттерін жақсартатын қондырғылар, салқындатылатын сұйықтықтардың қатуына кедергі болатын антифриздер, тезегіш және гидравикалық сұйықтықтар.

Двигательдерді кең температуралық интервалда эксплуатациялау, төмен температурада оларды оталдыру мүмкіндігі, ауырлықтар синтетикалық смазкалаушы майларды жасауды қажет етті. Олар аз ұшқыш метелды коррозияламайтын, төмен температурада қатпайтын, тотығу мен термиялық ыдырауға тұрақты болуы керек. Смазкалаушы майлардың бағалы қасиеті болып тұтқырлық пен температура қатынасының аз болуы табылады. Арнайы майларға 300-400С температурада жұмыс істеу мүмкіндігін қамтамасыз ететін жоғары жылутұрақтылық талап етіледі.

Синтетикалық смазкалаушы майлар органикалық қосылыстардың бірнеше топтарына жатады. Олардың ішіндегі ең маңыздыларына: карбон қышқылының жоғары бір атомда спирттердің, ж.монокарбон қышқылының, көпатомды спирттердің күрделі эфирлері, жоғары қайнайтын

фторкөміртекті және фторхлор көміртекті, силоксан байланысы Si-O-Si бар кремнийорганикалық полимерлер жатады.

Майлар мен жанармайлардың эксплуатациялық қасиеттерін және сақтауда олардың тұрақтылығын арттыратын әртүрлі қондырғылар маңызды болып табылады.

Жанармай мен смазкалаушы майларға, сондай-ақ полимерлерге арналған қондырғылар тізбекті автототығу реакцияларын баяулатады. Басқа қондырғылар майлардың қату

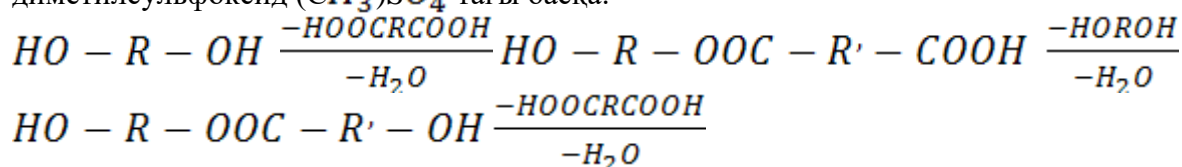
температурусын төмендетеді, тұтқырлық қасиеттерін жақсартады, метал коррозиясына кедергі болады.

Экстрагенттер мен еріткіштер.

Синтетикалық еріткіштерге қатаң талаптар қойылады. Олар қолжеткізер, әрі арзан болуы керек. Олардың қайнау температурасы шығындарды болдырмау үшін төмен болмауы керек. Сонымен қатар оларды айдау арқылы регенерациялау үшін тым жоғары болмауы керек.

Еріткіштер мен экстрагенттерді мұнай өнімдерінен ароматты көмірсутектерді бөліп алу үшін, табиғи заттардан азеотропты және экстрактивті айдау процестерінде майларды бөліп алу үшін қолданады. Химиялық өндірісте оларды жиі полимерлер синтезінде (әсіресе бояу лак өндірісінде) газдар мен буларды тазалау үшін адсорбент ретінде қолданады. Көлік өндірісінде және металл өңдеуде еріткіштерде детальдарды тазалау және майсыздандыруға пайдаланады. Комплекстүзуші экстрагенттер көмегімен сирек және шашыраңқы элементтерді рудалардан бөлу үшін қолданылады.

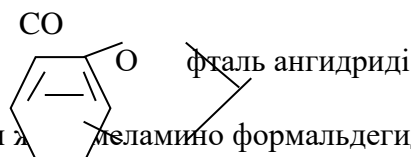
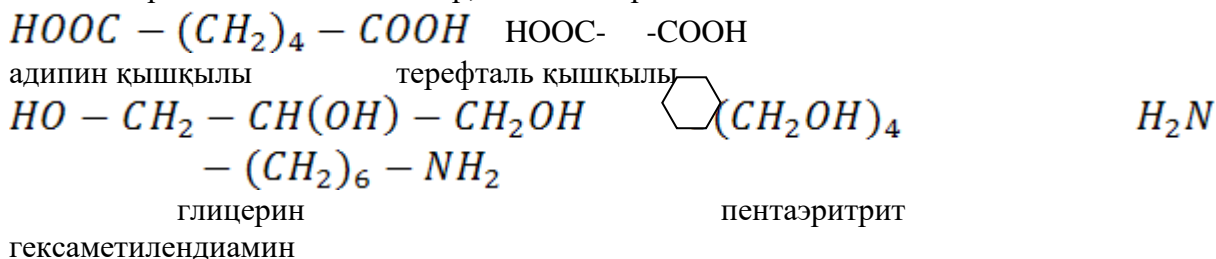
Синтетикалық еріткіштер және экстрагенттер органикалық қосылыстардың әртүрлі группаларына жатуы мүмкін. Олар көмірсутектердің хлортуындылары (тетрахлорметан, тетра хлор этилен), спирттер (этанол, пропанол, бутанол және пентанол), жай эфирлер (диэтил, диизопропил және жоғарғы), кетондар (ацетон, метил этил кетон), күрделі эфирлер (этил, бутил және пентил ацетат), сондай-ақ диметил формалид  $\text{HCON}(\text{CH}_3)$  диметилсульфоксид  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  тағы басқа.



$\text{HO} - \text{R} - \text{OOC} - \text{R}' - \text{COO} - \text{R} - \text{OOC} - \text{R}' - \text{COOH}$  және тағы басқа.

Полимеризацияланатын мономерлеу арасында қос көміртек-көміртек байланысы бар қосылыстар үлкен роль атқаратын болды: этилен, пропилен, изобутен, диен, бутадиен-1,3, изопропен, стирол, винилацетат. Винилхлорид  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ , акрил мономерлері, мысалы: акрилонитрил  $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$ , метилитакрилат  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$  сияқты құрамында галоген бар мономерлер маңызды.

Поликонденсация процестері үшін бастапқы заттар әртүрлі ди және полифункционалды қосылыстарға жатады. Бұлар фосген, дикарбон қышқылдары, олардың ангидридтері, гликольдер және полигликольдер, диамеиндер.



Карбомин және меламина формальдегидті, фенолальдегидті полимерлер өндірісінде фенол формальдегид, меламина және гамологтары маңызды болды. Бірқатар дихлор туындыларды  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  кремнийорганикалық қосылыстарды және диизоцианаттарды



$OC = NRN = CO$  қолданып полисульфидтер, силоксан полимерлерін, полиуретандарды өндіруге қолданады.

Полимеризация және поликонденсация реакцияларында реагенттердің тазалығы қоспалар реакцияны ингибирлейді немесе полимеризация кезінде молекула тізбегін үзеді, поликонденсация, кезінде бастапқы заттардың керекті қатынасын бұзуы және молекулалық массасы өте аз және техникалық көрсеткіштері төмен полимерлеуге әкеледі. Бұған қатысты негізгі органикалық және мұнайхимиялық синтездің өнімдеріне өте үлкен талаптар қойылады. Жиі кездесетін жағдайларда мономердің құрамында негізгі заттың мөлшері 99,8-99,9% және көп болуы тиіс.

Лекция 3-4. Галогендеу процесстері. Радикалды тізбекті хлорлау Галогендеу процестері.

Нәтижесінде органикалық қосылыстарға галоген атомдары енгізілетін процестерді галогендеу деп атайды. Галоген түріне байланысты хлорлау, фторлау, бромдау және йодтау процестерін бөледі. Галогендеу органикалық синтездің маңызды процестерінің бірі. Бұл жолмен үлкен масштабтарда келесі заттарды алады:

Хлорорганикалық аралық өнімдер

Хлор және фтор органикалық мономерлер

Хлорорганикалық еріткіштер

Хлор және бром органикалық пестицидтер.

Бұдан басқа галогендерді суытқыш агент ретінде, медицинада, пластификатор ретінде, майлаған майлар ретінде қолданады.

Галогентуындыларды үш әдіспен алады: орынбасу, қосылу, айыру.

Механизм бойынша галогендеу процестерін екі топқа бөледі: радикалды тізбекті және ионды каталитикалық.

Радикалды тізбекті хлорлау.

Радикалды тізбекті процестерге парафиндерді, олефиндерде және ароматты көмірсутектерде сутек атомының орынбасу реакциялары және  $C=C$  мен  $C-C$  байланыстар бойынша галогендердің қосылу реакциялары жатады.

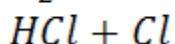
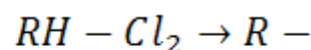
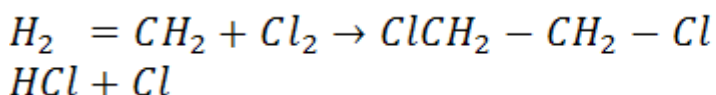
1.1.1. Процестің теориялық негіздері.

Радикалды тізбекті хлорлау процестері аралық хлор атомдары және бос радикалдардың түзілуі арқылы жүретін тармақталмаған тізбекті реакцияларға жатады.

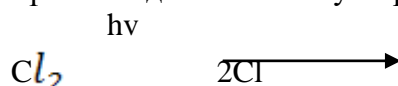
Тізбектің туындауы. Термиялық хлорлау кезінде газ фазасында ол қабырға немесе қондырғы қатысуымен жоғары температурада хлор молекуласын айыру арқылы жүзеге асады. Олар хемосорбция әсерінен  $Cl-Cl$  байланысын

айырады.  $Cl_2 + \text{стенка} \rightarrow Cl \cdot - Cl_{\text{адс}}$

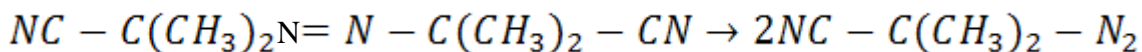
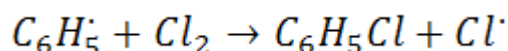
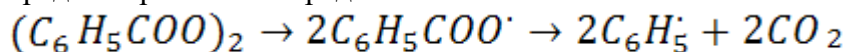
Кей жағдайда хлорлау  $Cl-Cl$  байланысын үзуге жеткіліксіз температураларда (100-200C) жүреді. Мүмкін индукционды хлорлау, яғни хлордың органикалық заттармен әрекеттесуі нәтижесінде радикалдар түзіледі.



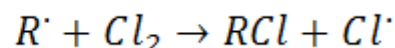
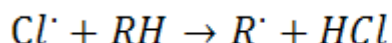
Фотохимиялық хлорлау кезінде  $Cl$  молекуласының айырылуы энергия квантының жұтылуы нәтижесінде жүзеге асады. Мысалы: ультракүлгін жарықпен сәулелену кезінде:



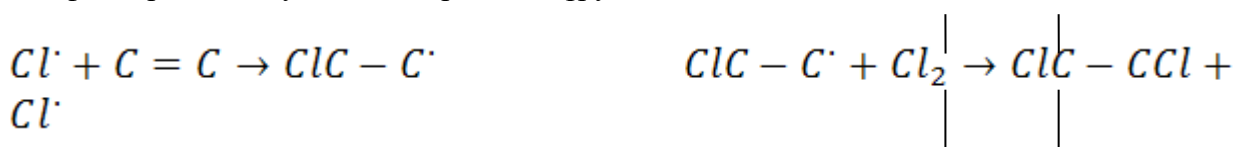
Химиялық инициациялау кезінде инициаторлар қосады, яғни тұрақты температурада бос радикалдарға ыдырай алатын заттар көп жағдайда ол-бензоил пероксиді және 2,2-азо-бис-изобутиронитил. Түзілген бос радикалдарда хлор молекуласымен әрекеттесіп, тең арада хлор атомын береді.



Тізбектің жалғасуы тізбек туындауы нәтижесінде түзілген хлор атомдары көмегімен жүреді.



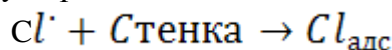
Олефиндерге қосылу осы жол арқылы жүру:



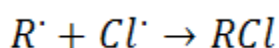
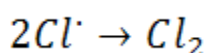
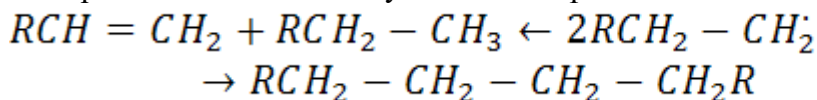
Сар-Сар байланысы бойынша қосылуы күрделірек жүреді.

Аса таза заттарды хлорлау кезінде тізбек ұзындығы басқаша айтқанда, звено саны ондаған мыңға жете алады. Техникалық заттарды қолданған кезде әдетте тізбек бірнеше жүздеген звенолардан тұрады.

Тізбектің үзілуі. Газ фазасы хлорлау кезінде қабырғада немесе қондырғыда тізбектің сызықты үзілуі жүзеге асады:



Сұйық фазалы процестерге аса тән тізбектің квадратты үзілуі жағдайлары белгілі. Бұндай үзілу көмірсутек радикалдарында (көмірсутектерді хлорлау), хлор атомдарында немесе кейбір жағдайында қиылысу жолымен жүзеге асады.



Тізбектің үзілуі әртүрлі ингибиторларда жүзеге (фенол, фенолдар, оттегі) асады.

Туындау әдісіне және тізбек үзілуіне байланысты хлорлау реакцияның әртүрлі кинетикалық теңдеулері байқалады. Тізбектің сызықты туындау және үзілуі кезінде газ фазасында екі реагент бойынша бірінші жүйе белгіленеді:

$$V = k[RH][Cl_2]$$

Сұйық фазалы хлорлауда кинетикалық теңдеулерінің 3 түрі басым.

$$V = k[I]^{0,5}[Cl_2] \qquad V = k[I]^{0,5}[Cl_2]^{0,5}[RH]^{0,5} \qquad V = k[I]^{0,5}[RH]$$

Мұнда  $[I]$  – инициатор концентрациясы немесе реакцияның масса оны толық жұту кезіндегі сәулелену интенсивтілігі.

Ингибиторлар қатысында жылдамдық олардың концентрациясына кері пропорционал болады. Мысалы:

$$V = k[Cl_2]^2[O_2]^{-1}$$

Бұдан біз, радикалды тізбекті хлорлау үшін таза заттарды қолдану, соның ішінде оттегі жоқ хлор, басқаша айтқанда, сұйық хлорды буландыру нәтижесінде алынған хлорды қолданамыз. Оттегі ингибиторлар әсері 350С-қа дейін байқалады. Содан кейін

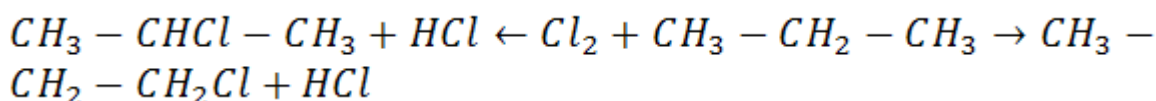
жойылады. Хлорлау процестерін активтендіру энергиясы тізбектің туындау сатысына тәуелді.

Термиялық хлорлау кезінде бұл энергия 125-170 кДж/моль мольге тең, ал фотохимиялық реакцияда 20-40кДж\моль тең. Көрсетілген процестердің интерфикация әдістері болып, сәйкесінше инициатордың концентрациясын мен температурасын жоғарлату сәулеленудің интенсивтігінің өсуі болып табылады.

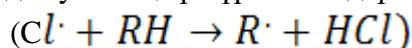
Процесті өткізетін жоғарда көрсетілген әдістерден басқа, гетерогенді катализаторда қолданатын,термокаталитикалық әдістер бар (мысалы: активтендірген көмір). Олардың қатысында активтену энергиясы төмендеп,хлорлауды термиялық хлорлаудан төмен 100-150С температурада жүзеге асыруға болады.

Өсімдіктердің құрамы және селективтілігі.

Парафиндер және оның галоген туындылары және сәйкес полимерлер, тек қана сутек атомын хлор атомына ауыстыруға қабілетті. Нәтижесінде изомерлердің қоспасы түзіліп, қатар сутектің әртүрлі атомдары ауыстырылуы мүмкін. Мысалы:



Формула хлорлаудың барлық радикалды тізбекті реакцияларында өнімнің құрамы және селективтілік хлор атомы қатысатын барлық элементарлы реакциялар қатынасына тәуелді. Осы жағдайда сутектің әр түрлі атомдарын бөлінуі болады:



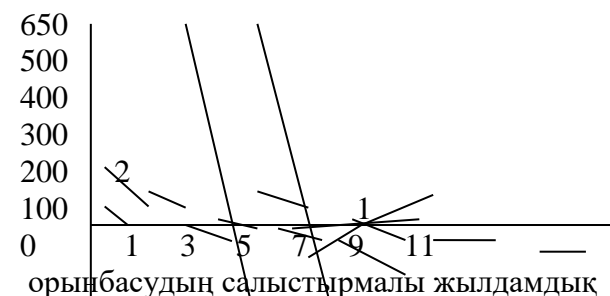
Бұл реакциялардың бірдей молекулаларының параллельді өзгерістерге қатысты селективтілікті анықтау теңдеуі келесідей өрнектеледі:

$$\Phi = \frac{1}{1+k_2/k_1} = \frac{1}{1+(k_{2,0}/K_{1,0})e^{-(E_2)}}$$

Активтендіру энергиясы С-Н байланысын үзу энергиясына тәуелді, яғни келесі қатарда өзгереді

бірінші-С-Н>екінші-С-Н>үшінші-С-Н

Қарама-қарсы қатарда жылдамдық константалары, сондай-ақ реакцияның салыстырмалы жылдамдықтары өзгереді. Молекуланың әр түрлі жағдайына орынбасудың салыстырмалы жылдамдықтары температура өскен сайын жақындайды және реакцияны сұйық немесе газ фазасында өткізу әдісіне тәуелді болады. Параллельді хлорлау реакцияларының өнімдерінің құрамын осы факторлар арқылы реттейді.



орынбасудың салыстырмалы жылдамдық  
 — Газды фаза  
 - - - - Сұйық фаза

2сурет. парафиндерді әртүрлі сутек атомдарын орынбасу салыстырмалы жылдамдықтың температураға тәуелділігі.

1 —  $K_{\text{бірінші}}/K_{\text{екінші}}$ ; 2- $K_{\text{екінші}}/K_{\text{бірінші}}$

Молекула құрамында хлор болған жағдайда реакцияның қабілеттілігі әдетте төмендейді. Бұл кезде көміртек атомына көршілес орналасқан сутек атомдары ең үлкен дәрежеде

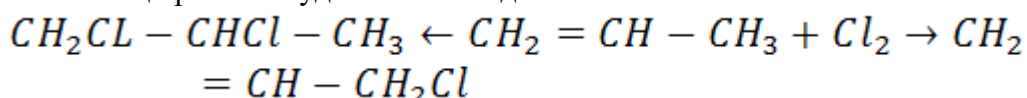


(0,1...0,2):1, ал диараласқанда (0,3...0,1):1 тең. Перхлортуындыларды алу кезінде толық орынбасуды қамтамасыз ету үшін, реакция стехеометриясымен салыстырғанда хлордың артық мөлшерін алады.

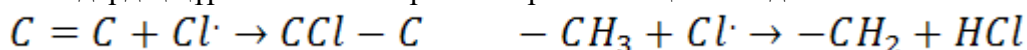
Сурет 4. Хлордың парафинге және хлорпарафинге айналуындағы селективтіліктің мольдік қатынасқа тәуелділігі:1-өзгерудің алғашқы өнімі;2-аралық өнімнің реакцияға қайтарылғандағы екінші өнім.

Сурет 5. Қосылу реакциясының қатынасы мен пропиленді хлорлаудағы өзгеру.

Олефиндер көбінесе ионды реакциялардың катализаторсыз радикалды тізбекті жолмен хлорланады. Бұл кезде олар бір бірімен қос байланыс арқылы қосылу және сутек атомының орнын басуда бәсекелеседі.



Өнімдердің құрамы элементар сатылармен анықталынады:



Бұлар бірдей молекулярлықта параллельді парафиндерді хлорлау реакцияларындағыдай селективтілік теңдеуін береді. Бірінші реакция үшін активтендіру энергиясы айтарлықтай төмен, сол себепті екінші реакцияның жылдамдық константасы температураға күштірек тәуелді. Нәтижесінде жоғары температурада көбінесе орынбасу, ал төмен температурада хлорды қосып алу жүреді. Көптеген олефиндер үшін орынбасу қосылуға қарағанда басым болатын температура болады. Ол этилен үшін 270-350С, пропилен үшін 250-300С, бутен-2 үшін 170-200С-ге тең. Қанықпаған көміртек атомында тармақталуы бар олефиндер тек орынбасу хлорлау реакциясына қабілетті.

Олефиндерді хлорлауда әдетте молекуланың әртүрлі жағдайында орынбасу өнімдерінің қоспасы түзіледі.

**Лекция 5** Мұнайдың құрамны және қасиеті, мұнай газы қайта өңдеу. Сұйық және қатты отындардың гидрогенизациясыны

Мұнай газын қайта өңдеу

Мұнай газдарына жолай мұнай газы және крекинг, рифоринг газдары мұнайды қайта өңдегенде бөлінетін газдар жатады.

Жай мұнай газдарын қайта айдау.

Қайта айдау процесі жолай мұнай газдардың негізінде фракцияларға бөлінуі және тағайындалуы индивидуалды көмірсутектерге сәйкес келеді. Ол үшін төменгі температурасы компрессорлы ректификация әдісі қолданылады.

Жолай газдар «майлы» газдар деп аталатын газдарға жатады яғни, алкандардан бақа С1 - С4 – те білгілі мөлшерде пентаннан және жоғарғы көмірсутектерден ректификация процесін жасамас бұрын газдың құралынан конденсат түріндегі алкандарды алып тастайды. Бұл конденсат бензинге қосалқы ретінде және изопентанды фракциясының шығарылуына шикізат ретінде қолданылады.

9.3 суретте жолай газдардың бөлінуінің схемасы көрсетілген.

Бөлініп алынған жолай газдардың фракциялары қолданылады.

- этанды шикізат пролиз үшін, хлодоагент;
- пропанды – шикізат пиролиз үшін, шикізат буы сұйықталған газ, салқындатқыш агент жекеленген газ бен қамтамасыз ету үшін;
- бутанды – шикізат синтетикалық каучукті өндіру үшін және пиролизге, тұрмыстық компонент сығылған газға, автобензинге қосылыс;

- изобутанды – шикізат өнімі изопрендi каучуктi және бутикаучугке, алкилдеу реагентi үшін;

- пентанды – пироизбен изомеризация шикізат үшін;

- изопентанды изопрендi каучугi, жоғары октанды бензин компонентi үшін;

Жолай мұнай газдардың көбiнiң қолданылуы экономикалық тұрғыдан тиiмдi.

1988 жылы Шығыс Сiбiрде 16 млрд. Руб. Мұнай газдары факи ретiнде өртелдi.

Крекинг газын қайта айдау жолай мұнай газларына қарағанда крекинг газдары алкеннен, этиленнен бутиленге дейiн көп мөлшерде болады (40%).

Крекинг газының фракцияларға бөлiнуi крекинг – бензин процессiмен стабилизацияланады. Крекинг газдары мен крекинг бензиндерiн қайта айдау газ фракциялық қондырғыларда жүргiзiлуi 6.4 суретте процесстiң принципиалды схемасы көрсетiлген. 9.4 суретте 1,4 МПс қысымда жүргiзiлетiн ацорбционды – ректификациялы технологиялық схемасы көрсетiлген.

Мұнай өнiмдерiн жiктеу, айдау әр түрлi реактификациялау колоналарында реактификациялау әдiсiмен орындалады. (Реактификациялық қайнау температурасы жақын сұйық заттарды буға айналдыру әдiсiмен бiр-бiрiн бөлiп тазарту).

Реактификациялау колоналары көтерiңкi, атмосфера қысымда және вакуумделiнген жағдайда жұмыс iстейдi.

Мұнай өндейтiн катализдiк процесстер әр түрлi конструкциялы ақпараттарда жүредi.

Органикалық заттар технологиясындағы катализ. Негiзгi түсiнiктер және ұғымдар  
Көп жағдайда химиялық реакция орын алуы үшін әрекеттесушi заттарды қозған күйге көшiредi, қыздырады, яғни жылу түрiнде энергия бередi, сәуле түсiредi. Өзiмiзге таныс темiр мен күкiрттiң әрекеттесуi үшін олардың қоспасын қыздырады. Ал, хлор мен сутектiң әрекеттесуi жарық энергиясы түсiрсе басталады. Сырттан берiлген энергия әсерiнен әрекеттесушi зат молекулаларын кұрайтын атомдар байланысы қозып ерекше күйге көшедi де, осы жағдайда энергетикалық та, кинетикалық та тиiмдi болып табылатын жаңа химиялық кұрылымға, яғни жаңа зат молекуласын түзуге ұмтылады. Мiне осындай, әрекеттесушi зат молекулаларының химиялық кұрылымына әсер етiп, карастырып отырған жағдайда жаңа химиялық кұрылым, яғни жаңа зат түзуге ықпал ететiн заттар болады. Бұл заттар бiзге катализатор деген атпен танымал. Көп жағдайда катализаторларға төмендегiдей анықтамалар берiледi:

Химиялық реакцияның жылдамдығын өзгертуге қатысып химиялық реакция соңында өзгерiссiз қалатын заттар.

Катализаторлар дегенiмiз-әрекеттесушi зат молекулаларымен әрекеттесiп, химиялық реакция жылдамдығын өзгертетiн және реакция соңында өзгерiссiз қалатын атом, молекула, ион не жанасу бетi бар фаза бөлiгi.

Катализаторлар-химиялық реакция жылдамдығын өзгертетiн,не осы химиялық реакцияны туындатуға себепшi болып реакция өнiмдерiнiң кұрамына кiрмейтiн заттар.

Катализатор қатысында орын алған өзгерiстер жиыны катализ деп аталынады.

Катализатор қатысында химиялық реакцияның жылдамдығы артса ол-оң (положительный) катализ, ал реакция жылдамдығы кемитiн божа-бұрыс (отрицательный) катализ деп қабылданады.

Катализ барысында пайда болатын аралық қосылыс немесе түзiлген өнiм реакция жылдамдығын арттыруға ықпал етсе, онда бұл кұбылыс автокатализ делiнедi.

Катализатордың реакция жүргiзу қабiлетiне оң ықпал етiп, оның сапалық көрсеткiшiн арттыратын заттар-промоторлар, ал оның реакция жүргiзу қабiлетiн төмендететiн заттар-ингибиторлар деп аталынады.

Катализаторларға промоторларлар немесе ингибиторлар қосу арқылы олардың кұрылымын, қасиетiн өзгерту орыс тiлiнде-«модифицирование» деп аталынады.

Катализатор және әрекеттесушi заттардың бiрдей күйде болуы гомогендi немесе гомофазалы. ал әртүрлi агрегаттық күйiнде болуы гетерогендi немесе гетерофазалы катализ деп аталынады (кинетика бөлiмi).

Катализатор табиғатын және агрегаттық күйлерін ескере отырып, катализді төмендегідей түрлерге де беледі:

гомогенді;

ферменттер қатысында; гетерогенді.

Әрекеттесуші заттармен бір агрегаттық күйде (көбінесе, сұйық күйінде) өтетін ферменттер қатысындағы катализ де гомогенді катализ түріне жатқызылады. Бұл қатарға, металл-органикалық комплексті катализатор қатысында өтетін өзгерістер де кіреді.

Сонымен қатар, бір агрегаттық күйде таза қышқыл не сілтілердің катализатор қызметін атқаратын жағдайы гомогенді катализге тән. Демек, катализде әрекеттесуші заттардың агрегаттық күйіне және катализатор табиғатына жете назар аударған жөн.

Қышқылды-сілтілік катализаторлар қатысында изомерлену, гидролиздену, этерификация, гидратациялану, дегидратациялану, алкилдеу, деполимерлену сияқты көптеген реакция түрлері орын алады.

Қышқыл және сілті қатынасуына қарай гомогенді қышқылды-сілтілі катализ төмендегідей түрлерге бөлінеді:

арнайы қышқылдық катализ (специфический кислотный катализ). Бұл реакция түрлерінде катализатор қызметін тек сутек ионы не гидроксоний ионы ғана атқарады. жалпы қышқылдық катализ (общий кислотный катализ). Аталған катализ түрінде  $\text{H}_3\text{O}^+$  ионынан өзге  $\text{H}^+$  түріндегі Бренстед қышқылдары катализатор болып табылады. электрофильді катализ. Катализдің бұл түрінде Льюис қышқылдары катализатор қызметін атқарады.

\* арнайы сілтілік катализ (специфический основной катализ). Бұл реакция түрлерінде катализатор қызметін  $\text{OH}^-$  иондары атқарады.

\* жалпы сілтілік катализ (общий основной катализ). Аталған реакциялар кез-келген негіздік қасиет көрсететін заттар қатысында өтеді ( $\text{OH}^-$  иондарынан басқа).

нуклеофильді катализ. Катализдің бұл түрінде Льюис негіздері катализатор қызметін атқарады.

Реакция өтетін ортада қышқылдық қасиет көрсететін заттармен бірге негіздік қасиет көрсететін заттардың қосарлана ұшырасып, катализдің орын алуы - жалпы қышқылды-сілтілік катализ (общий кислотно-основной катализ) деп аталынады.

Қышқылды-сілтілі катализ реакциясының түріне глюкоза ерітіндісінің муторацияға ұшырауын жатқызуға болады.

Естеріңізде болар, муторация дегеніміз заттардың поляризацияға ұшыраған жарық жазықтығын бұру құбылысы (Химия 5. Көмірсулар бөлімі).

Міне, осы құбылыстың орын алу жылдамдығы жүйедегі қышқыл және сілті концентрациясына тәуелді болып келеді де, төмендегідей эмприкалық (тәжірибе жүзінде алынған) теңдеумен сипатталады:

$$k = k_0 + k_1[\text{H}_3\text{O}^+] + k_2[\text{OH}^-]$$

Мұндағы:

$k$  - реакция жылдамдығының константалары

Дәл осындай Льюис қышқылдары мен негіздері бірге жүргенде орын алатын реакция түрлері электрофильді-нуклеофильді катализ деп аталынады.

Соңғы екі катализ түрлерінде, яғни жалпы қышқылды-сілтілік немесе электрофильді-нуклеофильді катализде бір мезгілде үш бөлшек, үш молекула соқтығысуы нәтижесінде химиялық өзгеріс орын алса, бұл реакцияның байыбын пуш-пульді деп атайды.

Қышқылды катализ барысында, жүйеге қосылған тұз ерітіндісінің, аталған қышқылмен аттас ортақ ионы болмаса да, катализ жылдамдығын арттыруы-біріншілік тұзсу әсері (первичный солевой эффект) деп аталынады.

Тұзсу, яғни электролит ерітіндісі әсерінен жүйедегі ерітіндінің иондық күші өзгертіндігі назарда болуы тиіс.

Кейбір оқулықтарда электролиттердің ерітінді иондық күшінің реакция жылдамдығына әсер етуін біріншілік тұзсу әсері деп те атай береді.



Ал, әлсіз электролит қатысында, өзге қосылған электролит диссоциациялануды арттырып, ерітінді иондық күшін өзгертуі нәтижесінде реакция жылдамдығын өзгертетін болса, бұл екіншілік түзеу әсері делінеді. Жалпы қышқылды-сілтілік катализ үшін, жүйеге сырттан қосылған аттас ион, реакция жылдамдық константасының мәнін өзгертсе бұл құбылыс, катализ үшін екіншілік түзеу әсері деп аталынады.

Тіршілік иелерінің бойында орын алатын биохимиялық өзгерістер белок тектес жоғары молекулалы қосылыстар - ферменттер - қатысында өтеді және бұл ферментті катализ деп атайды.

Көптеген өндірістерде шаруашылыққа қажетті өнімдер гетерогенді катализаторлар қатысында жүреді. Гетерогенді катализде химиялық өзгеріс катализатор бетінің жанасу бөлігінде өтеді.

Гетерогенді-гомогенді катализ барысында химиялық өзгеріс гетерогенді катализатордың жанасу бетінде басталып, біртекті жүйе бойында жалғасын табады.

### **Лекция 6. Органикалық заттар технологиясындағы катализ. Негізгі түсініктер және ұғымдар.**

Көп жағдайда химиялық реакция орын алуы үшін әрекеттесуші заттарды қозған күйге көшіреді, қыздырады, яғни жылу түрінде энергия береді, сәуле түсіреді. Өзімізге таныс темір мен күкірттің әрекеттесуі үшін олардың қоспасын қыздырады. Ал, хлор мен сутектің әрекеттесуі жарық энергиясы түсірсе басталады. Сырттан берілген энергия әсерінен әрекеттесуші зат молекулаларын құрайтын атомдар байланысы қозып ерекше күйге көшеді де, осы жағдайда энергетикалық та, кинетикалық та тиімді болып табылатын жаңа химиялық құрылымға, яғни жаңа зат молекуласын түзуге ұмтылады. Міне осындай, әрекеттесуші зат молекулаларының химиялық құрылымына әсер етіп, қарастырып отырған жағдайда жаңа химиялық құрылым, яғни жаңа зат түзуге ықпал ететін заттар болады. Бұл заттар бізге катализатор деген атпен танымал. Көп жағдайда катализаторларға төмендегідей анықтамалар беріледі:

Химиялық реакцияның жылдамдығын өзгертуге қатысып химиялық реакция соңында өзгеріссіз қалатын заттар.

Катализаторлар дегеніміз-әрекеттесуші зат молекулаларымен әрекеттесіп, химиялық реакция жылдамдығын өзгертетін және реакция соңында өзгеріссіз қалатын атом, молекула, ион не жанасу беті бар фаза бөлігі.

Катализаторлар-химиялық реакция жылдамдығын өзгертетін, не осы химиялық реакцияны туындатуға себепші болып реакция өнімдерінің құрамына кірмейтін заттар.

Катализатор қатысында орын алған өзгерістер жиыны катализ деп аталынады.

Катализатор қатысында химиялық реакцияның жылдамдығы артса ол-оң (положительный) катализ, ал реакция жылдамдығы кемитін божа-бұрыс (отрицательный) катализ деп қабылданады.

Катализ барысында пайда болатын аралық қосылыс немесе түзілген өнім реакция жылдамдығын арттыруға ықпал етсе, онда бұл құбылыс автокатализ делінеді.

Катализатордың реакция жүргізу қабілетіне оң ықпал етіп, оның сапалық көрсеткішін арттыратын заттар-промоторлар, ал оның реакция жүргізу қабілетін төмендететін заттар-ингибиторлар деп аталынады.

Катализаторларға промоторлар немесе ингибиторлар қосу арқылы олардың құрылымын, қасиетін өзгерту орыс тілінде-«модифицирование» деп аталынады.

Катализатор және әрекеттесуші заттардың бірдей күйде болуы гомогенді немесе гомофазалы. ал әртүрлі агрегаттық күйінде болуы гетерогенді немесе гетерофазалы катализ деп аталынады (кинетика бөлімі).

Катализатор табиғатын және агрегаттық күйлерін ескере отырып, катализді төмендегідей түрлерге де беледі:

гомогенді;

ферменттер қатысында; гетерогенді.



Әрекеттесуші заттармен бір агрегаттық күйде (көбінесе, сұйық күйінде) өтетін ферменттер қатысындағы катализ де гомогенді катализ түріне жатқызылады. Бұл қатарға, металл-органикалық комплексті катализатор қатысында өтетін өзгерістер де кіреді.

Сонымен қатар, бір агрегаттық күйде таза қышқыл не сілтілердің катализатор қызметін атқаратын жағдайы гомогенді катализге тән. Демек, катализде әрекеттесуші заттардың агрегаттық күйіне және катализатор табиғатына жете назар аударған жөн.

Қышқылды-сілтілік катализаторлар қатысында изомерлену, гидролиздену, этерификация, гидратациялану, дегидратациялану, алкилдеу, деполимерлену сияқты көптеген реакция түрлері орын алады.

Қышқыл және сілті қатынасуына қарай гомогенді қышқылды-сілтілі катализ төмендегідей түрлерге бөлінеді:

арнайы қышқылдық катализ (специфический кислотный катализ). Бұл реакция түрлерінде катализатор қызметін тек сутек ионы не гидроксоний ионы ғана атқарады. жалпы қышқылдық катализ (общий кислотный катализ). Аталған катализ түрінде  $\text{H}_3\text{O}^+$  ионынан өзге  $\text{HA}$  түріндегі Бренстед қышқылдары катализатор болып табылады. электрофильді катализ. Катализдің бұл түрінде Льюис қышқылдары катализатор қызметін атқарады.

\* арнайы сілтілік катализ (специфический основной катализ). Бұл реакция түрлерінде катализатор қызметін  $\text{OH}^-$  иондары атқарады.

\* жалпы сілтілік катализ (общий основной катализ). Аталған реакциялар кез-келген негіздік қасиет көрсететін заттар қатысында өтеді ( $\text{OH}^-$  иондарынан басқа). нуклеофильді катализ. Катализдің бұл түрінде Льюис негіздері катализатор қызметін атқарады.

Реакция өтетін ортада қышқылдық қасиет көрсететін заттармен бірге негіздік қасиет көрсететін заттардың қосарлана ұшырасып, катализдің орын алуы - жалпы қышқылды-сілтілік катализ (общий кислотно- основной катализ) деп аталынады.

Қышқылды-сілтілі катализ реакциясының түріне глюкоза ерітіндісінің муторацияға ұшырауын жатқызуға болады.

Естеріңізде болар, муторация дегеніміз заттардың поляризацияға ұшыраған жарық жазықтығын бұру құбылысы (Химия 5. Көмірсулар бөлімі).

Міне, осы құбылыстың орын алу жылдамдығы жүйедегі қышқыл және сілті концентрациясына тәуелді болып келеді де, төмендегідей эмприкалық (тәжірибе жүзінде алынған) теңдеумен сипатталады:

$$k = k_0 + k_1[\text{H}_3\text{O}^+] + k_2[\text{OH}^-]$$

Мұндағы:

$k$  - реакция жылдамдығының константалары

Дәл осындай Льюис қышқылдары мен негіздері бірге жүргенде орын алатын реакция түрлері электрофильді-нуклеофильді катализ деп аталынады.

Соңғы екі катализ түрлерінде, яғни жалпы қышқылды-сілтілік немесе электрофильді-нуклеофильді катализде бір мезгілде үш бөлшек, үш молекула соқтығысуы нәтижесінде химиялық өзгеріс орын алса, бұл реакцияның байыбын пуш-пульді деп атайды.

Қышқылды катализ барысында, жүйеге қосылған тұз ерітіндісінің, аталған қышқылмен аттас ортақ ионы болмаса да, катализ жылдамдығын арттыруы-біріншілік тұзсу әсері (первичный солевой эффект) деп аталынады.

Тұзсу, яғни электролит ерітіндісі әсерінен жүйедегі ерітіндінің иондық күші өзгертіндігі назарда болуы тиіс.

Кейбір оқулықтарда электролиттердің ерітінді иондық күшінің реакция жылдамдығына әсер етуін біріншілік тұзсу әсері деп те атай береді.

Ал, әлсіз электролит қатысында, өзге қосылған электролит диссоциациялануды арттырып, ерітінді иондық күшін өзгертуі нәтижесінде реакция жылдамдығын өзгертетін болса, бұл екіншілік тұзсу әсері делінеді. Жалпы қышқылды-сілтілік катализ үшін, жүйеге сырттан

қосылған аттас ион, реакция жылдамдық константасының мәнін өзгертсе бұл құбылыс, катализ үшін екіншілік тұзсу әсері деп аталынады.

Тіршілік иелерінің бойында орын алатын биохимиялық өзгерістер белок тектес жоғары молекулалы қосылыстар - ферменттер - катысында өтеді және бұл ферментті катализ деп атайды.

Көптеген өндірістерде шаруашылыққа қажетті өнімдер гетерогенді катализаторлар катысында жүреді. Гетерогенді катализде химиялық өзгеріс катализатор бетінің жанасу бөлігінде өтеді.

Гетерогенді-гомогенді катализ барысында химиялық өзгеріс гетерогенді катализатордың жанасу бетінде басталып, біртекті жүйе бойында жалғасын табады.

## Лекция 7.

Қарапайым элементар саты өзгерісіндегі катализатор активтілігі, селективтілігі және талғауыштығы (избирательность)

Химиялық өзгерістің жылдамдығы уақыт бірлігінде, бірлік көлемде өзгерген әрекеттесуші зат мөлшерімен анықталатындығы химиялық кинетиканың «феноменологиялық кинетика» (формальная кинетика) бөлігінде қарастырылаы.

Гетерогенді катализ үшін реакция жылдамдығын катализатор бетінің аудан бірлігіне (1 м<sup>2</sup>) шағып есептейді және оны катализатордың меншікті активтілігі -  $r_s$  - (удельная каталитическая активность-УКА) - деп атайды.

$$r_s = \frac{r}{s} = \frac{1}{s} \frac{dC}{dt}$$

Мұндағы:

$s$  - катализатордың аудан беті

Оқымысты М.Будар «айналым саны» (turnover number  $t.n$ ), яғни ферментті катализде пайдаланылған ұғымды жалпы катализге қолдануды ұсынды. Бұл ұғым - уақыт бірлігінде бір активті орталықта (активный центр) орын алатын элементар өзгерістер санын білдіреді, яғни:

$$S (\% C_4H_8) = \frac{r(C_4H_8)}{r(C_4H_{10})} \cdot 100 \quad \text{немесе} \quad \frac{r(C_4H_8)}{r(C_4H_6) + r(C_4H_8) + r(i-C_4H_{10})} \cdot 100$$

$$t.n = \frac{r}{N} = \frac{1}{N} \frac{dC}{dt}$$

Мысалы:

$N$  - активті орталықтар саны

$$S (\%) = \frac{n (\text{өнім})}{n (\text{конверсия})} \cdot 100$$

$r$  - реакция жылдамдығы

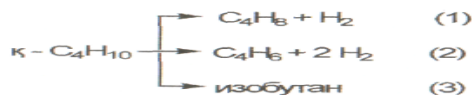
Егер, «айналым саны» тіркесі сөзбе-сөз аударылса «айналыс саны» ал іс-әрекет мазмұнына қарасақ активті орталықтың меншікті жылдамдығы болады да, көп жағдайда  $s$  бірлігімен өлшеніледі.

Катализатор катысында әрекеттесуші заттар бірнеше бағытта өзгеріске түсуі мүмкін. Әр бағыттың орын алуы санды тұрғыда селективтілік шамасы арқылы сипатталады.

\* Селективтілік – бірнеше бағыттан тұратын өзгерістердің біреуінің үлесін көрсететін шама (кинетика тақырбында әңгімеленеді)

Селективтілік, негізінен қажетті өнім алуға керекті өзгеріс бағытының, қосымша жүретін өзгерістерден қаншалықты басым екендігін сипаттайды.

Мысалы, селективтілік 100 % болса, онда тек бір түрлі ғана реакция орын алғандығын білдіреді. Енді, бутанды катализатор бетінен өкізелік. Осы жағдайда бутан-бутенге, бутадиенге және изобутанға айналсын.



Келтірілген жағдайда қ-бутан үш түрлі бағытта химиялық өзгеріске ұшырап отыр. Міне, осы өзгерістердің ішінде қажетті өнім түзілу бағытын, селективтілік шамасымен сипаттаған ыңғайлы.

Селективтілікті нақты бір өзгеріс жылдамдығының барлық өзгеріс жылдамдықтарының қосындысына қатынасымен анықтайды, яғни:

$$S = \frac{r_i}{r} \cdot 100$$

Мысалы, бутен түзілу реакциясының жылдамдығы  $r_1$  болсын, ал бутанның жалпы өзгеріс жылдамдығы  $r$ -делік. Енді, бутен бойынша селективтілік төмендегіше анықталады:

Селективтілік - қажетті өнім шығымы (выход) бойынша да сипатталады. Бұл орайда, селективтілік қажетті түзілетін өнім мөлшерінің жалпы өзгеріске ұшыраған өнім мөлшеріне қатынасымен сипатталады:

Демек, конверсияға ұшыраған зат мөлшерін селективтілік шамасына көбейтетін болсақ, онда керекті өнім шығымын анықтауға болады:

Мысалы, бутен бойынша селективтілік

Лекция 8.

### Химико-технологиялық процестердің жылдамдығы

Негізгі өнім алудағы технологиялық процестердің жылдамдығы – тура, кері бағытта және қосалқы жүретін реакциялардың, сонымен қатар реакция аймағында бастапқы заттардың турбулентті және молекулалық диффузиясының нәтижесінің басты құрам бөлігін құрайды.

Химиялық реакциялардың жылдамдығы кесімді уақыт ішінде реакцияласушы заттардың концентрацияларының өзгеруімен сипатталады.

Химико-технологиялық процестің жылдамдығын ( $U$ ) уақыт бойынша түрлі көлемдердің туындылары арқылы өрнектеледі. Қысқа уақыт  $dt$  аралығында процестің жылдамдығын сипаттайтын барлық шамалар:  $dG$ ,  $dG_n$ ,  $-dG_u$ ,  $dx$  сәйкес өзгереді, яғни процесс жылдамдығын  $U$  арқылы былай өрнектеуге болады.

$$U = \frac{dG}{d\tau} = \frac{dG_n}{d\tau} = -\frac{dG_u}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau}$$

Бұл жердегі  $\tau$  процесс басталғандағы уақыт.

## Процестің жылдамдығын жоғарлату жолдары

Техниканың негізгі міндеттерінің бірі процесстің жылдамдығын арттыру үшін барлық жолдарды пайдалану және осыған байланысты аппаратураның өнімділігін арттыру. ХТП қарқындылығы процесс жылдамдығының негізгі формулалары арқылы іске асырылады, осыған сәйкес процесс жылдамдығын арттыру үшін анықтаушы шамаларды арттыру жолдарын табу керек.

Процестің қозғаушы күшін арттыру  $C$  мынадай жағдайларға жетуі мүмкін;

а) бастапқы материалдағы әрекеттесуші компоненттердің концентрациясының өсуіне; б) қысымның өсуіне; в) процесс температурасының реттелуімен; г) тепе теңдікті ауыстырғанда реакция өнімінің реакциялық көлемінен ауытқуына;

Химиялық реакцияның, абсорбция процесінің, адсорбция және конденсацияның қозғаушы күшін әрекеттесуші заттардың тепе теңдік концентрациялардың айырымы арқылы көрсетуге болады. Сондықтан процесстің қозғаушы күшін арттыру мынадай жағдайларға алып келуі мүмкін не  $C$ -ның артуы, не  $C^*$ -ның кемуі, не екі шамалардың бір уақытта сәйкесінше өзгеруі мүмкін.

Шикізаттағы әрекеттесуші заттардың концентрациясын арттыру  $C$ - ны өсіреді, сонымен қатар процесстің жылдамдығыда өседі. Шикізаттағы әрекеттесуші компоненттердің концентрациясының арттыру жолдары материалдың агрегаттық күйіне тәуелді болады.

Қатты шикізаттың құрамын пайдалы заттармен арттыруды- байыту, ал сұйық және газ тәріздіні- концентрлеу дейді. Әрекеттесуші заттардың концентрациясын арттыру бұл процессті қарқындатудың өте маңызды әдісі болып табылады.

Қысымды арттыру процесстің жылдамдығына және тепе-теңдіктің күйіне әсер етеді. Қысым газдың, сұйықтықтың және қатты денелермен әрекеттесуі кезінде немесе газ фазасында жүретін процестердің жылдамдығына әсер етеді. Газ фазасында өтетін гомогенді процестерде немесе газ тәрізді компоненттердің қатысуымен өтетін гетерогенді процестерде қысымды арттыру газ фазасының көлемін кемітеді және әрекеттесуші заттардың концентрациясын жоғарылатады. Осыған орай қысымды арттыру реагенттердің концентрациясының жоғарылауына пара пар. Қысым әсері кинетикалық теңдеулермен анықталады. Газ фазасындағы процестердің

жылдамдығын былай анықтауға болады; 
$$U = \frac{dp_n}{dt} = K\Delta p$$

Мұндағы  $p_n$  -газ қоспасындағы өнімнің парциал қысымы;

$\Delta p$ -процестің қозғаушы күші;

Модельді реакция үшін



егер қысым қайтымсыз реакция немесе тепе теңдік күйден алшақта өтетін реакция болса

$$\Delta p = p_A^a p_B^b$$

Әрбір компоненттің парциал қысымы жалпы қысымға  $P$  және қоспадағы компоненттің мольдік үлесіне  $N_A$  пропорционал:  $P_A = N_A P$  және  $P_B = N_B P$

Сәйкесінше, 
$$U = \frac{dp_n}{dt} = \beta p^n$$

Мұндағы  $\beta$ -реакцияның жылдамдығының константасына және процестің қозғаушы күшіне тәуелді коэффициент.  $P$ -өлшемсіз қысым, яғни фактикалық қысымның қалыпты қысымға қатынасы;  $n = a_1 b_1$ -реакцияның жалпы реті.

Реакцияның реті мынаған тең-газ компоненттерінің әрекеттесу реакциясының жылдамдығы дәрежелі қысымға пропорционал. 1-суретте көрсетілгендей қысым жоғарғы ретті реакцияны мейлінше қарқындылығын арттырады. Алайда қысымның өсуі реакция реті өзгеруіне  $n$  және  $k$  азаюына алып келеді.

Адсорбция, абсорбция, конденсация және де басқада процестер үшін газ компонентінің қатты немесе сұйық фазаға ауысуы мына өрнекпен өрнектеледі:

$$U = \frac{dG}{d\tau} = KF\Delta p$$

Абсорбция қарқындату үшін өндірісте қысымды көтеру кең қолданылады. Газдарды десорбциялау және сұйықтықтарды буландыру процестері үшін процесті жылдамдату және шығысын көбейту қысымды төмендету арқылы жүргізіледі, яғни вакуум қолдану арқылы. Газ фазасында тепе-теңдік күйге жақын өтетін қайтымды процестер үшін қозғаушы күш былай өрнектеледі:

$$\Delta p = (p_A - p_A^*)^{a_1} (p_B - p_B^*)^{b_1}$$

Тепе-теңдіктің қысымға тәуелділігі мына формуламен анықталады:

$$K_N = K_p p^{-\Delta n}$$

$\Delta n$ -реакциядағы газ компонентінің моль санының өзгерісі.

Қозғаушы күшті өсіру құралы ретінде процесс температурасын реттеу негізінен сорбциялық және десорбциялық процестерде қолданылады. Абсорбция, десорбция және конденсация процестерінің қозғаушы күші былай крнектеледі:  $\Delta C = C^* - C$ . Бұл процестердегі тепе-теңдіктің ығысуы және жылдамдықтың өсуі аппаратқа беру алдында сұйықтықтың температурасын жоғарылату арқылы жетеміз.

Реакциялық аймақтан реакция өнімінің шығарылуы қайтымды реакцияның суммалық жылдамдығы  $U = \overrightarrow{U}_1 - \overrightarrow{U}_2$ .  $U_2$ -нің төмендеуінен көбейеді немесе гетерогенді процестің қозғаушы күші ( $\Delta C = C - C^*$ )  $C^*$  шамасының төмендеуі немесе толық жойылуынан артады.

Газ қоспасдан реакция өнімі конденсация, таңдамалы абсорбция немесе адсорбция арқылы шығарылады. Сұйық қоспадан реакция өнімін қасиетіне байланысты тұнуда-крисстал түрінде, десорбцияда (булануда) бүтүрінде немесе адсорбцияда қатты сіңіргіш арқылы шығарылады.

### Процестің жылдамдық константасын арттыру жолдары

Процестің жылдамдық константасын арттыру үшін әрекеттесуші жүйенің температурасын жоғарлату, катализатор қолдану керек.

1. Температура жоғарлату реакцияның жылдамдық константасы өзгерісіне, яғни артуына алып келеді және төменгі дәрежеде диффузиялық коэффициенттің артуы мүмкін.

Кинетикалық теңдеулер, негізінен реакция жылдамдығы және әрекеттесуші заттар концентрациясы арасындағы байлынысты сипаттайды. Реакция жылдамдығына температура өте ықпалды түрде әсер етеді және ол жалпы жағдайда Вант-Гофф ережесімен тұжырымдалады.

Әрекеттесуші жүйе температурасын әрбір 10 градусқа көтеру реакция жылдамдығын 2-4 есе арттырады.

Математикалық түрде өрнектесек, айтқанымыз мына түрде жазылады;

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)10}$$

Мұндағы,  $\gamma$  температуралық коэффициент 2-4 төңірегінде өзгереді;

$W_1(k_1)$ ,  $W_2(k_2)$ ,  $T_2$  және  $T_1$  температураларына сәйкес реакция жылдамдықтары (реакция жылдамдық константалары)

Реакция жылдамдығына температураның әсерін сипаттайтын теңдеуді алғаш рет 1862 ж. Бертелло ұсынады;

$$k = A e^{B/RT}$$

Реацияның жылдамдық константасына әрекеттесуші заттардың температураның әсері кинетикалық аймақта өтетін процестер үшін Аррениус теңдеуімен анықталады.

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

Бұл теңдеу қолдануға ыңғайлы болуы үшін логарифмдейді, сонда теңдеу мынадай күйге ауысады.

$$2.3 \lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$K_1, K_2$ - реакция жылдамдығының константасы;

$K_0$  - экспоненция алдындағы көбейткіштер;

$E$  - активтендіру энергиясы, Дж/ моль;

$R$ - газ тұрақтысы 8,3 Дж/(моль К)

$T$ - термодинамикалық температура;

Процестің жылдамдығына температураның әсері кинетикалық аймаққа қарағанда диффузиялық аймақта әсері аз.

Диффузиял коэффициентінің температуралық тәуелділікті газдар үшін ықшамдатылған формуламен өрнектеуге болады.

$$D_z = B \frac{T^\alpha}{P}$$

Мұндағы,  $B$ -диффузияланушы заттың молекулалық массасына тәуелді коэффициент;  $P$ - газдың жалпы қысымы,  $\alpha$ - 1,5-2,0 аймағында өзгереді.

Сұйықтықтың тұтқырлығына байланысты сұйықтықтарда дистилляция газдарға қарағанда әлде қайда баяу жүреді. Дистилляция коэффициентінің мәні ерітінділерде газдарға қапағанда  $10^4 - 10^5$  есе кіші және  $10^{-4} - 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с құрайды. Ерітінділер үшін.

$$D_{жс} = B' \frac{T}{\mu}$$

$B^1$ - коэффициент;  $\mu$ - тұтқырлықтың динамикалық коэффициенті.

Бұдан төмен (бояу) дистилляция қатты ортада қатты температурада дистилляция коэффициенті см<sup>2</sup>/жыл, см<sup>2</sup>/ғас.

2. Катализаторлар қолдану реакция жылдамдығының концентрациясын әлдеқайда көп жоғарлатады және де бұл кезде процесстің қозғаушы күші  $\Delta C$  өзгермейді.

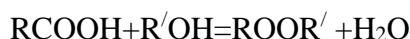
Катализатор химиялық реакцияны жылдамдатады. Өйткені ол екі немесе одан да көп стадиялық реакцияларды бір стадиялық реакция ауыстырады. Катализаторлар диффузиялық

аймақта өтетін процестерге ғана қолданады. Катализаторды барлық өндірісте қолдану шектелінеді, себебі керекті техникалық режимде кейбір катализаторлар тұрақсыз болып келеді, яғни температураны көтергенде немесе төмендеткенде активтіліктің жоғалуы.

Лекция 9 Эфирлену, эфирлену процесстерлену көрсеткіштері. Алкил қышқылды байланысты және олефиндерден тура синтез арқылы эфир алу реакциясы, технологиясы

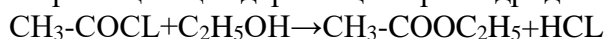
### Эфирлену.

Эфирлену реакциясы деп-барлық күрделі эфирлер түзетін процестерді атаймыз.Эфирленуді қышқылмен спирттің бірге дегидратация процесі деп қарастыруға болады.

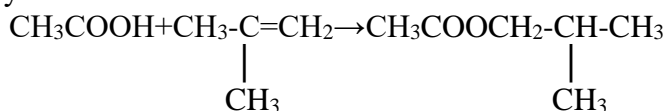


Жалпы әдістерден басқа күрделі эфирлерді алуды келесіден көрсетуге болады:

1.Карбон қышқылдарының хлорангидридiмен спирттердiң әрекеттесуiнен



2.Жоғарғы қысымда,  $H_2SO_4$  қатысында карбон қышқылдарының олефиндермен әрекеттесуiнен.



Карбон қышқылдарының,олефиндердiң спирттермен бiрге эфирленуi келесi жағдайларда жүредi.

а)Олефиндерден спирт алу стадиясы болмайды;

б)Судың бөлінуі қажет емес;

в)Олефиннің мөлшері карбон қышқылына қарағанда көп болса,тазалық дәрежесі жоғары эфир алуға болады;

г)Реакция жылдамдығы жоғарылайды.

### 3.Кейбір эфирлену процесстерінің көрсеткіштері.

Алынатын эфир.	Этилен:қышқыл қатынасы, моль:моль	Температура, °C	Қысым, атм	Реакц
Этилацетат	3,89:1	150	77,3	
Этилпропионат	7,33:1	185	105,5	
Этилбутират	10,20:1	185	133,6	

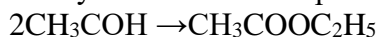
Үшінші кестеден көбіне сірке қышқылының жеңіл эфирленетіні көрінеді.Қышқыл молекуласындағы көміртек атомының көбеюнен,эфирдегі қышқылдың конверциялану дәрежесі төмендейді.

3.CO-нің спирт және олефинмен әрекеттесуінен .



Бұл синтезді екі жолмен жүзеге асыруға болдады.Газ тәрізді CO-н және қышқылдық катализаторды қолданып,процесті 700-1000атм. және 200-300°C-та жүргізеді.Егер көміртегі оксидінің көзі ретінде карбонилдерді қолдансақ мысалы  $Ni(CO)_4$ онда реакция сол температурада қысымды 150 атм-ға дейін төмендеткенде жүреді.

4.Альдегидтің екі молекуласын Тищенко реакциясы бойынша конденсацияланады.



Бұл жолмен зауықтық масштабта этилацетатын алады.Катализатор-алюминий этилаты мен хлористі алюминий қоспасы және кішкене мөлшердегі мырыш этилаты.Процесті 0°C-та этилацетатың этил спиртіндегі қоспасына ацетальдегид және катализатор қосып жүргізеді



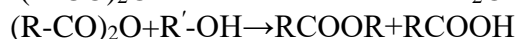
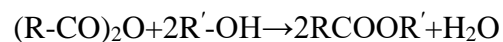
Альдегидтің конверсия дәрежесі 98%-ке жетіп шығын 97-98%-ті құрайды.

5. Кетеннің спиртпен әрекеттесуі.



Реагирлеуші зат массасынан 0,25% мөлшерінде күкірт қышқылын катализатор ретінде қолданып, жоғарғы шығынды эфир алады.

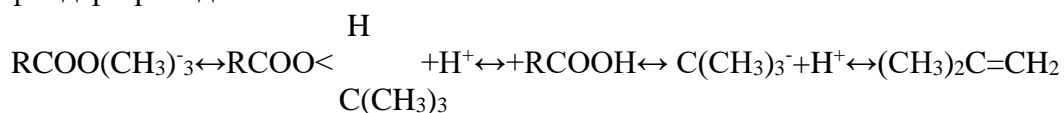
6. Күрделі эфирлерді карбон қышқылының ангидридіне әрекеттесу қабілеті төмен спирттерді қосып алу.



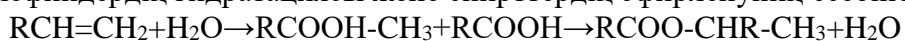
Бұл әдіспен кең қолданылатын ацетат, пропионат және целлюлозаның ацетобутиратын алады.

**Алкил-қышқылды байланысты және олефиндерден тура синтез арқылы эфир алу реакциясы.** Жоғарыда қарастырған ацил-қышқылды байланысты реакциядан басқа алкил-қышқылды байланыстың түзілуі және ыдырауы нәтижесінде эфирлену және күрделі эфир түзілуі мүмкін. Оларда жиі аралық карбокатионның пайда болуы жүреді, және оларға алкил-қышқылды байланыстың поляризациялануы немесе карбокатионның тұрақтылығынан болатын спирттер мен қышқыл компоненттерінің құрылысы тән. Осы себепті кейбір күрделі эфирлер әсіресе күкірт эфирі және арилсульфоқышқылы белгілі алкилдеуші агент болып табылады.

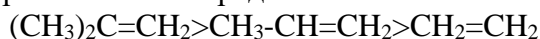
Карбон қышқылдары жағдайында күрделі үшіншілік спирт эфирлері синтезі кезінде изоолефиндер түзіледі.



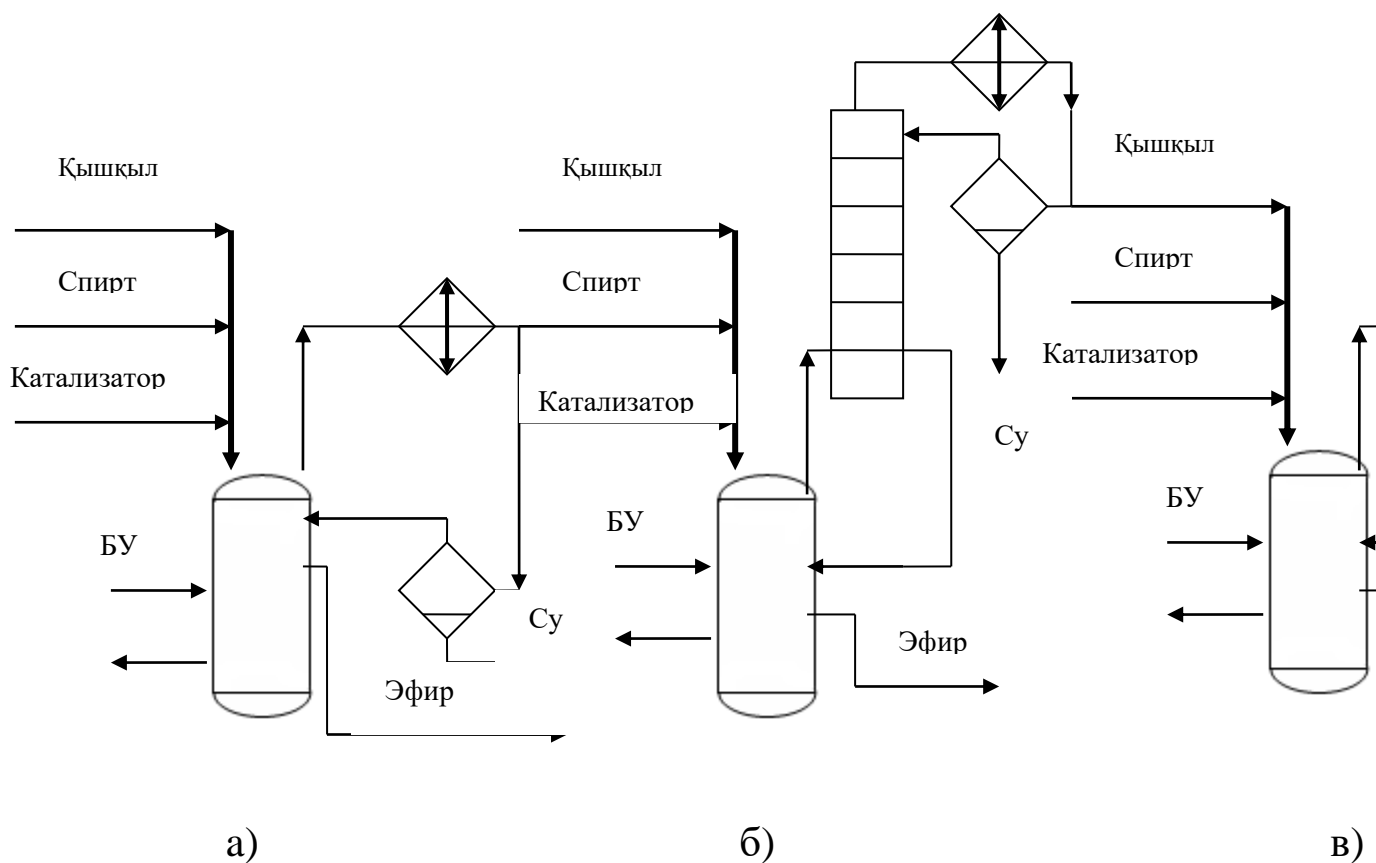
Процестің кері бағыты карбон қышқылдары мен олефиндерден тура синтез арқылы эфир алуға негізделген. Реакция эндотермиялық және экзотермиялық мінездемесін олефиндердің гидратациясы және спирттердің эфирленуінің есебіне қарауға болады:



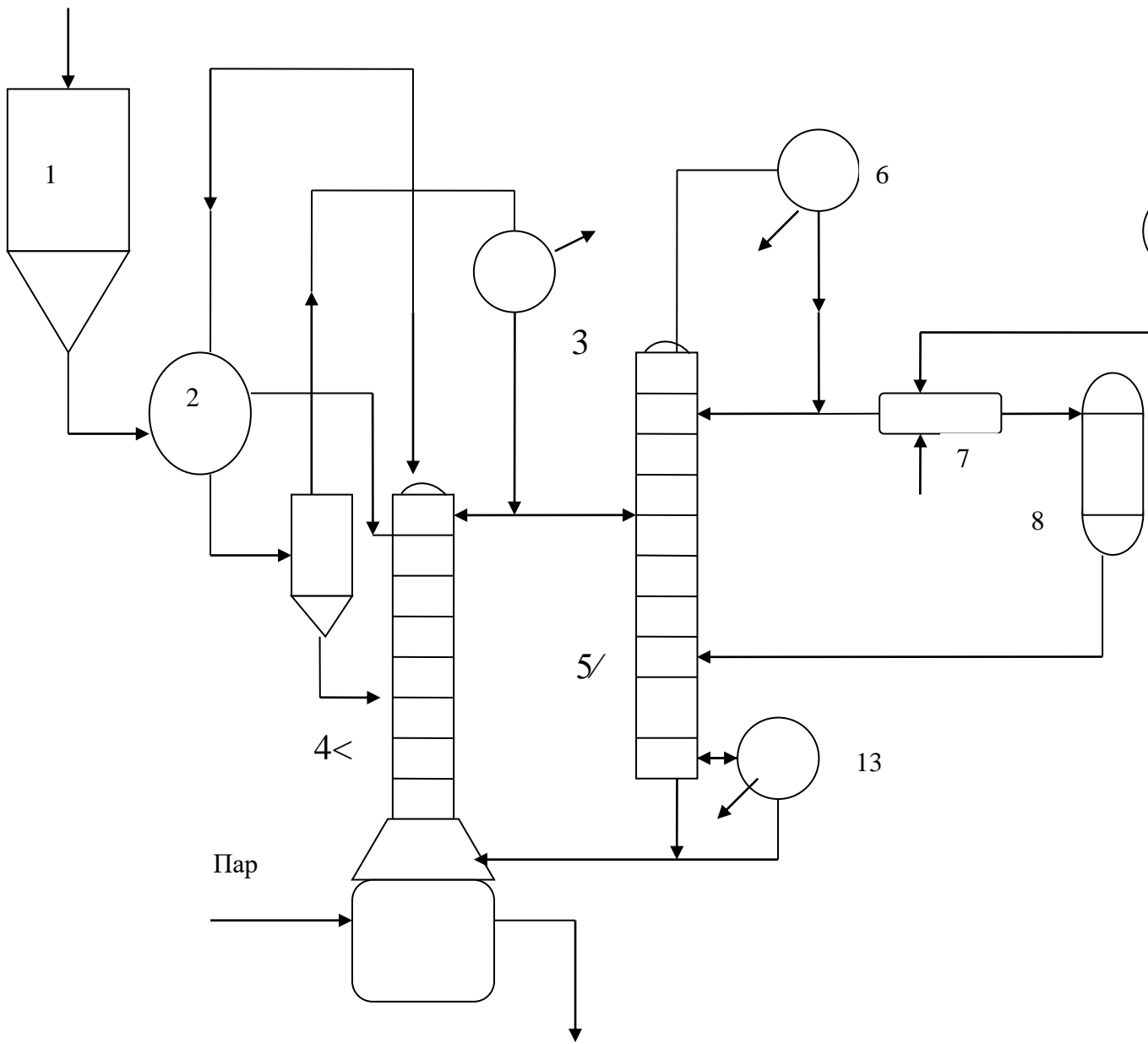
Олефиндердің реакцияласу қабілеті аралық тұрақты карбокатиондарға бағынышты және қатар бойынша өзгереді.



Реакцияласу қабілеті төмен этилен, тепе-теңдік процесс жүруіне сай келмеген жағдайда өте жоғары температура қажет етеді. Сондықтан реакцияны көбіне пропилен және оның гомологтарына қолданылады.



Типтік мысал ретінде жеңіл қайнайтын этилацетат эфирің техникалық схемасын қарастырамыз.(37 суретте берілген).Напорлы бактен 1 сірке қышқылы,этанол және катализатор ретінде күкірт қышқылынан тұратын бастапқы реагенттер қоспасы расходомер арқылы үздіксіз реакцияға түседі.Ол бірінші жылу алмастырғышқа 2 түседі, **сосын** реакциялық колоннадан шығатын бу арқылы қыздырады және сосын жоғары эфиризатор тарелкесіне 4 барады.Куб колонкасының көмегімен этил ацетатпен бірге спирт буынан түзілген өткір бу және су колоннадан айдалады,ал сұйықтық тарелкамен төмен қозғалып сумен молаяды.Реакциялық массаның эфиризаторға келу уақытын және бастапқы реагенттер қатынасын,кубтық сұйықтық аз мөлшерде реагирленбеген сірке қышқылынан тұратындай етіп алады (онда әліде күкірт қышқылы қалады).Бұл сұйықтықты кубтан шығарады және бейтараптап канализацияға жібереді.



### 37. Сурет. Үздіксіз этилацетат өндірісінің техникалық схемасы.

1-напорлы бак; 2-жылу алмастырғыш; 3-конденсатор; 4-эфиризатор; 5, 10-ректификациялық колонналар; 6, 9-дефлегматор-конденсаторлар; 7-араластырғыш; 8-сеператор; 11-тоңазыт

Лекция 10

#### Олефиндер мен ацетиленнің гидротациялануы

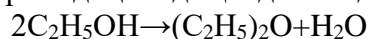
##### Олефиннің гидротациялануынан көптеген өнімдер алынады.

Этанол  $C_2H_5OH$  –  $78,3^{\circ}C$ -да қайнайтын, ауамен қоспасы 3-20% концентрациялық аралықта жарылғыш, сұйықтық болып келеді. Сумен ұоспасы  $78,1^{\circ}C$  қайнайтын 95,6% спирттен тұратын азеотропты қоспа береді. Этанолдың бұндай ректификаты әдетте техникада қолданылады. Этанол органикалық синтезде кең қолданылатын өнімге жатады. Ол жақсы бірақ қте қауіпті ерітінді, көп жағдайда тағамдық және медициналық шаруашылықта, сұйық ракеталық двигателдерде қайнатқыш ретінде, антифриз ретінде және т.б қолданылады. Органикалық синтезде аралық өнім ретінде этанол, күрделі зфирлер, хлороформ, хлраль, диэтил эфирі, ацетальдегид қолданылады. Сірке қышқылын алуда негізгі арлық өнім этанол болып табылады. Соңғы уақытқа дейін этанолды алудың негізгі көзі-крахмал, картоп болды.



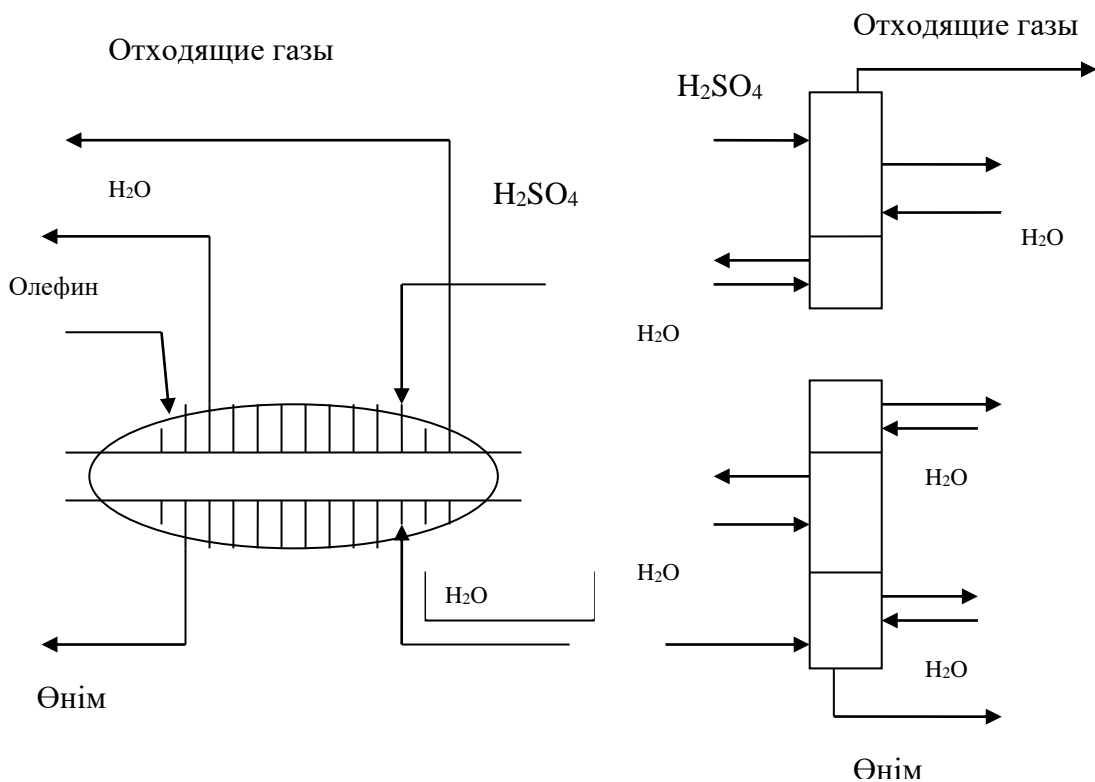
Синтетикалық этанолды этиленді гидротациялап алады.

қолданылады, бірақ оның кемшілігі жоғары өртқауіптілік қасиеті. Диэтил эфирінің шектеулі мөлшері медицинада қолданылады.



**Изопропонол  $CH_3CH(OH)CH_3$**  – сумен араласқан сұйықтық (қайнау температурасы  $82,5^{\circ}C$ ) оның буы ауамен қоспасында 2-12% концентрацияда жарылғыш қауіпті. Сумен қоспасы 88% спирттен тұратын азеотропты қоспа және  $80,3^{\circ}C$ -та қайнайды. Изопропонол еріткіш ретінде көп жағдайда этанолды ауыстырушы болады. Сонымен бірге одан көптеген күрделі эфирлер және ацетон т.б алады, және ол синтетикалық жолмен дәлірек пропиленнің гидротациясымен жүреді.

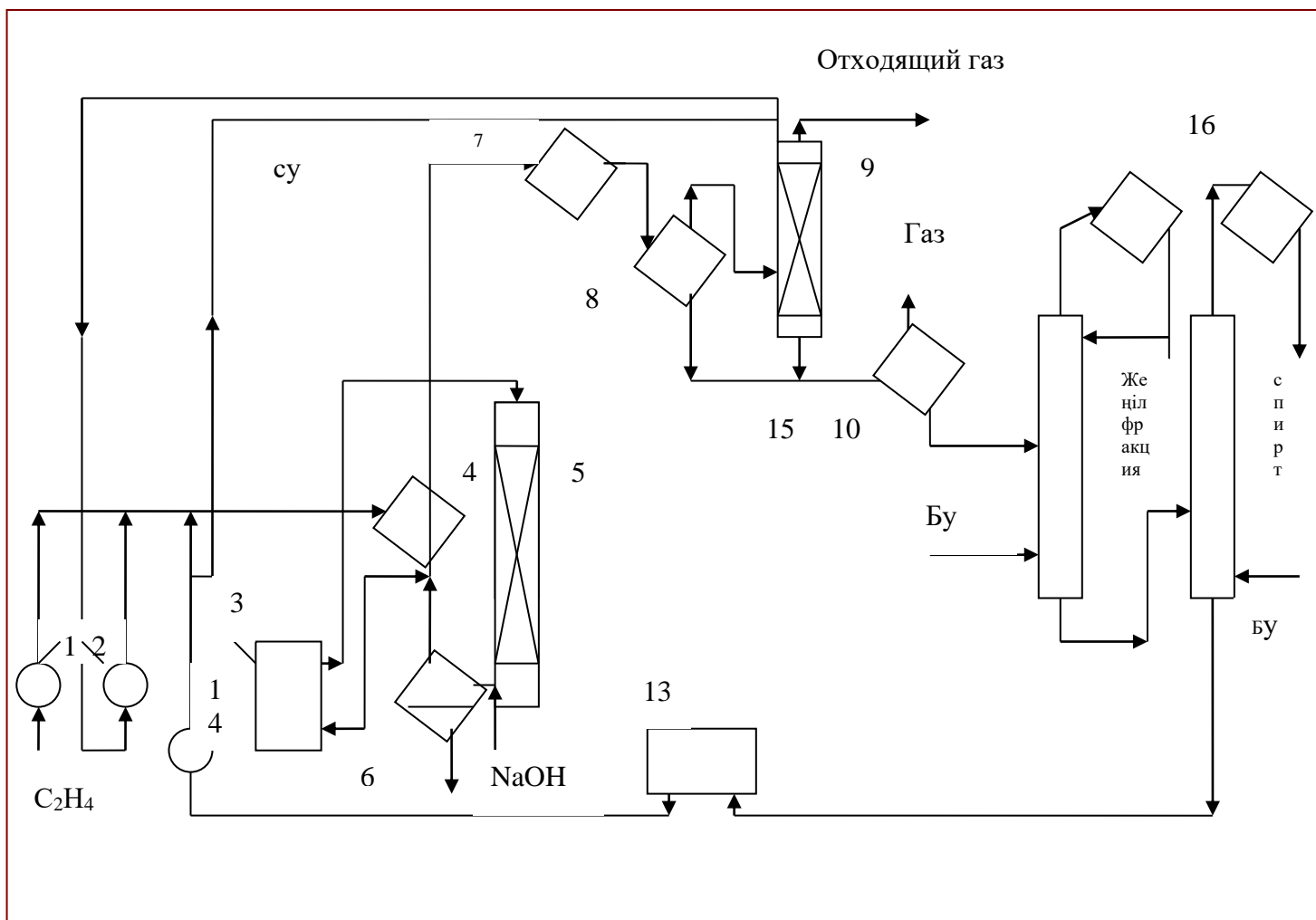
Этилен мен пропиленнің күкірт қышқылымен абсорбциясы 2 типті аппаратта орындалады. Біріншісі (31 сурет, а) валды дискісі көп арластырғышы бар көлденең абсорбер болып табылады. Абсорбердің ішкі кеңістігінің  $1/3$  шамамен  $H_2SO_4$  толған, ол диск айналған кезде тұман түзеді және бұл фазаның контактсын жоғарылатады. Реакция жылуын циркулирленген рубашкеде сумен жояды. Бұл аппарат периодты жұмыс жасайды, бірақ абсорберлердің каскадын қолдану үздіксіз процеске айналдырады.



Прогрессивті үздіксіз жұмыс жасайтын колонна тәрізді 20-25 қалпақшалы тәрелкеде жоғары дәрежелі сұйықтығы бар аппарат (31 сурет, б) әр тарелкедегі сұйықтық қабатында трубалық тоңазытқыш орналасқан, ол шығатын жылуды салқын су арқылы қамтамасыз етеді. Колоннаның жоғары тарелкасына керекті концентрациялы жаңа күкірт қышқылы жіберіледі. Ол кубтан берілген құрамдағы реакциялық массадан шығады.

Бірінші сатыда алынған реакциялық масса сульфаттардың гидролиздену сатысына түседі. Сұйықтықты сумен араластырып, қатты буда ысытады. Оларды суытып бөліп, 90% шығыммен спирт алады. Гидролизден қалған күкірт қышқылының концентрациясы 40-50% болады. Оны амонисульфатын алу үшін қолданады немесе абсорбцияға қайтару үшін коцентрлейді.

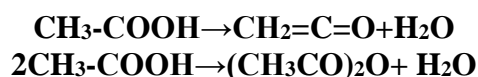
**Этанол өндірісі.** Реагенттің конверсия дәрежесінің төмендігінен, жоғары температурада және этиленнің тура гидротациясының қысымы заттардың айналуы және энергия экономиясы туралы сұрақтарға негізгі мән береді. Берілген процесс схемалары бір-бірінен синтез және барлық өнімді жуу дәрежесі үшін керекті су буының шығуына байланысты ерекшеленеді. Сәйкес параметрлердегі су буын жиірек басқа жақтан немесе осы қондырғының трубалық пешінде алады. Соңғы жағдайда техникалық судың су айналымын ұйымдастыруға болады. Бұндай процесс схемасы 32 суретте көрсетілген.



Жаңа этанол компрессорды 1 8МПа-ға дейін төмендетеді және айналдырғыш компрессорда 2 сулы конденсатпен араластырады және жылу алмастырғышта 4 ыстық реакциялық газдармен қыздырады. Сосын қоспаны қосымша трубалық пеште 3 280-330<sup>0</sup>С-қа дейін қыздырып, реакторға 5 жібереді.

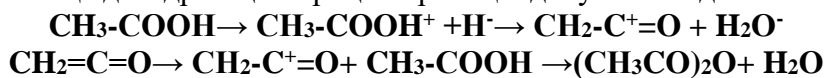
Фосфор қышқылынан тұратын реакциялық газдарды алдымен NaOH-тың сулы ерітіндісінде бейтараптайды. Түзілген фосфорды мұз бөлгіште 6 бөліп алады. Газ жылу алмастырғышқа 4 пайдаланады. Сулы тоңазытқышта 7 қосымша салқындатқаннан кейін, сеператор 8 арқылы жоғары қысымда сұйық және газ фазаларды бір-бірінен айырады. Газ әлі абсорберде 9 сумен ұсталып қалатын спирт буларынан құралады. Спирттен босаған газ компрессор көмегімен айналады, бірақ оны көп инертті қоспаның жинақталуымен құтылу үшін отынды газ жолына тастайды. Сеператордан 8 кейінгі сулы конденсатты және абсорбердегі 9 Сұйықтыты дроссерлеп, төменгі қысымды сеператор 10 арқылы отын ретінде қолданатын газды ерітінділерді бөліп алады. Сеператордан 10 диэтилэфир, ацетальдегид және төмен молекулалы этилен полимерінен тұратын 15%-тік этанолдың сулы ерітіндісі ағып шығады. Бұл ерітінді 11 және 12 колонналарға тазарту үшін салынаы. Біріншісінде ұшқыш диэтилэфирін және ацетальдегидті айдайды. Куб колоннасында 12 ионалмастырғышты 13 тазарту үшін. Этилен гидротациясын ұйымдастыру үшін су қалады.

**Карбон қышқылдарының дегидратациясы.** Бұл процесс басқа дегидратация реакцияларына карағанда ерекше жағдайда жүреді. Осы жағдайда ішкі және молекулааралық дегидратация нәтижесіде өнім ретінде кетен және сірке ангидридi табылады.



Бұл реакциялар экзотермиялық және олардың тепе-теңдігі ангидрид түзген кезде 500-600<sup>0</sup>С-та, ал кетен түзген кезде 700<sup>0</sup>С-та оңға ығысады. кетен түзген кезде тепе-теңдіктің тура бағытқа ығысуына төменгі қысымда әсер етеді. Екі реакцияда қышқыл типті гетерогенді катализатор немесе бөлінген қоспаға қышқылда жеңіл гидролизденетін

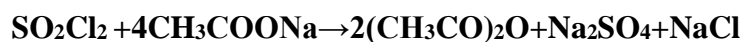
эфир түрінде қосуға болатын фосфор қышқылының булары қатысында жүреді. Реакция механизмін жалпы басқа дегидратация процестеріне қолдануға болады.



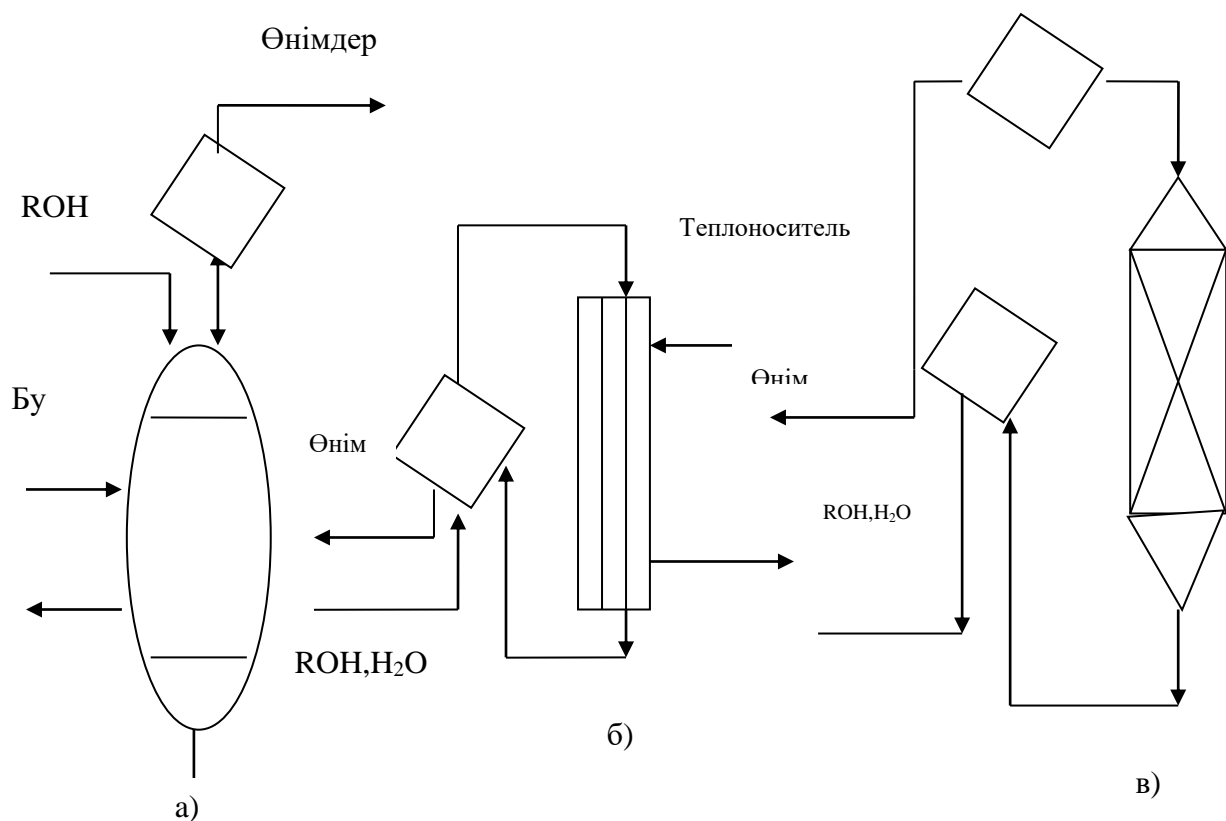
**Кетен**-41<sup>0</sup>С температурада сұйықтыққа конденсирленетін, өткір иісті газ. Жоғары әрекеттесушілік қабілеті бар, сірке қышқылы және оның туындыларымен әрекеттеседі. Көбіне сірке қышқылымен әрекеттесіп, сірке ангидридін береді.



Сірке ангидридін өткір иісті сұйықтық, қайнау температурасы 141<sup>0</sup>С. Ол органикалық синтездің маңызды өнімі болып табылады. Қиын жолмен алынатын – фенол ацеттары үшіншілік спирт ацеттарының, соның ішінде целлюлоза және волокн ацетаттары сонымен қатар, сірке қышқылының эфирінің синтезі кезінде ацетирлеуші зат ретінде кеңінен қолданылады. Сірке ангидридін бұрын сульфурил хлоридпен натрий ацетатынан хлор әдісі бойынша бөліп алады.



**Процесс технологиясы.** Дегидратация процесі екі әдіспен орындалады: сұйық және газ фазада. Газ фазалы процестің температурасын жоғарлатқанда өнім мен бөлінетін реагенттің тұрақтылығы жеткіліксіз болса, сұйық фазалы дегидратация қолданылады. Бұл хлорекс, диоксан, морфолан синтезіне жатады, бірақ сұйық фазаға сәйкес қанықпаған заттарды нитроспирттер, гидроксильдегидтер және гидроксикетондарды газ фазасында да жиі дегидратациялауға болады. Катализатор ретінде күкірт қышқылын (70% концентрлі), фосфор қышқылы, кальций фосфаты немесе магний сульфакатионы болып табылады. Процесті 100<sup>0</sup>С-тан 160-200<sup>0</sup>С-қа дейінгі температурада және қарапайым қысымда жүргізеді.



Сұйық фазалы дегидротацияны (35а суретте) көбіне үздіксіз екі әдіспен жүзеге асырады. Олардың ішінен бірі болып бұл процесті бүтін қанықпаған зат немесе жай эфир және суда жеңіл қайнайтын азеотропты қоспа беретін катализаторлы ерітіндіні қолданбай-ақ үздісіз жүргізеді. Реакторды бумен қыздырып және аппаратқа үздіксіз бөлінетін органикалық реагент салады. Реактордың үстінде конденсатор орналасқан, оның көмегімен катализатор концентрацияны тұрақты ұстап, конденсат қайтымдылығын қалыпына келтіреді.

Екінші әдісті нитроолефиндер, қанықпаған альдегид, және кетон және тағы басқа заттар түзетін жылдам, жеткілікті суды бөлу реакциясына және қайтымсыз тәжірибелік зерттеулерде қолданады. Ол трубалық реакторда төмен температурада жүргізуге негізделген.

#### Лекция 11

#### Химиялық реакция жылдамдығына әсер ететін шарттар

Химиялық реакция жылдамдығына әсер ететін шарт жағдайлар мыналар мұнда ең бастысы әрекеттесетін заттардың табиғатына байланысты. Мұнан сыртай еттесетін заттардың концентрациясы, қысым, температура, катализатор, ортаның әсері бөліп табылады. Әдетте температура өскен сайын химиялық реакция жылдамдығы артады. Температура өскенде Реакция жылдамдығының кемуі өте сирек кездеседі. Температура өскенде реакцияға қатынасқан зат молекуласының энергиясы артып, нәтижесінде



энергиясы төмендеу бір бөлім молекула активтенген молекулаға айналатындықтан, реакцияға қатынасқан зат молекуласындағы активтенген молекуланың проценті артып, өнімді соқтығысудың саны көбейеді де химиялық реакция жылдамдығы артады. Вант – Гофф ережесі төмен температураларда ертінділерде өтетін процестер үшін ғана анықталған жуық ереже температура өскен сайын тұрақты болып қалмайды, ол кеміп, мәні бірге жақындайды реакция жылдамдығына температураның әсерін Вант – Гофф ережесіне қарағанда дәлрек көрсететін Аррениус теңдеуі

### **Температураның реакция жылдамдығына әсері**

Әдетте температура өскен сайын химиялық реакция жылдамдығы артады. Температура өскенде реакция жылдамдығының кемуі өте сирек кездеседі.

Реакция жылдамдығы кинетиканың негізгі заңы бойынша мына формуламен анықталады :  $W = K \cdot C^{n_1}A \cdot C^{n_2}B$

Осыдан температураның жылдамдыққа әсері концентрацияның немесе дәреже көрсеткіштің, немесе жылдамдық константасының  $K$  өзгеруімен байланысты деуге болады. Температураның реакция жылдамдығына әсерін қарастырғанда, оның жылдамдық константасына әсері болатынын есте ұстауымыз қажет.

Реакцияның  $T + 10$  градус температурадағы константасының жылдамдықтың температуралық коэффициенті  $\gamma$  деп аталады.

$$\gamma = K_{T+10} / K_T$$

Температуралық коэффициентінің практика жүзінде анықталған мәні екі мен төрттің арасында жатады, яғни температураны әрбір 10 градусқа көтергенде химиялық реакцияның жылдамдығы 2-4 есе өседі. Бұл Вант – Гофф ережесі деп аталады.

Вант – Гофф ережесі төмен температураларда ертінділерде өтетін процестер үшін ғана анықталған жуық ереже температура өскен сайын тұрақты болып қалмайды, ол кеміп, мәні бірге жақындайды реакция жылдамдығына температураның әсерін Вант – Гофф ережесіне қарағанда дәлірек көрсететін Аррениус теңдеуі :

$$\ln k = -V/T + C$$

мұндағы  $V$  және  $C$  зерттелетін реакцияға тән, температураға тәуелсіз тұрақты шамалар.

Температура өскенде реакцияға қатынасқан зат молекуласының энергиясы артып, нәтижесінде энергиясы төмендеу бір бөлім молекула активтенген молекулаға айналатындықтан, реакцияға қатынасқан зат молекуласындағы активтенген молекуланың проценті артып, өнімді соқтығысудың саны көбейеді де химиялық реакция жылдамдығы артады.

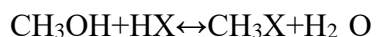
### **Қысымның химиялық реакция жылдамдығына әсері**

Газдар жөнінен айтқанда, температура тұрақты болғанда белгілі мөлшердегі газдың өзіне түскен қысымға кері пропорционал болады. Атап айтқанда, егер газдың қысымы бұрынғыдан екі есе артса, газдың көлемі кішірейіп, бұрынғы көлемнің жартысындай болады. Бірлік көлемдегі молекула саны бұрынғыдан екі есе көбейеді. Сондықтан қысым артса, бірлік көлемдегі реакцияға қатынасқан заттың концентрациясы артқандықтан химиялық реакция жылдамдығы артады. Керісінше қысым кемісе, газдың көлемі ұлғайып, концентрациясы төмендейтіндіктен химиялық реакция жылдамдығы да кемиді.

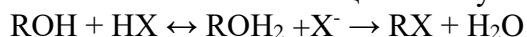
Егер реакцияға қатынасқан зат қатты зат, сұйықтық немесе ерітінді болса, оларға қысымның әсері аз болады. Реакция жылдамдығы өзгермейді деп қарауға болады

Лекция 12

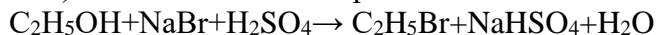
**Спирттердің гидрогалгенденуі** – OH-тобының хлор немесе бром атомдарына араласуынан тұрады Ол спирттерге HCl (HBr) әсерінен, экзотермиялық реакция жүреді.



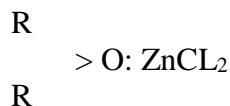
Үшіншілік, екіншілік және жоғары біріншілік спирттер жағдайында, реакцияны сұйық фазада катализатор қатысынсыз, тепе-теңдік судың немесе хлор туындысының айрылуынан жүреді. Реакция механизмі ОН-тобының келесі нуклеофильді араласуынан тұрады.



Басқа жағдайларда әсіресе төменгі біріншілік спирттерде, кейде судың әкету ролін атқаратын тепе-теңдікті оңға ығыстыратын катализаторлар керек етіледі. Этилбромиді алыну үшін  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц) қолданылады. Ол бір мезгілде  $\text{HBr}$ -ды  $\text{NaBr}$ -нен генерирлейді.



Сұйық фазалы процестер үшін кейде  $\text{ZnCl}_2$  тұз қышқылындағы қаныққан ерітіндісі, газ фазалы процестерде  $\text{ZnCl}_2$  ұсақ таратушылары қолданылады.  $\text{ZnCl}_2$  ролі апротонды қышқыл сияқты спирт молекулаларын белсенділеуден немесе күшті қышқыл  $\text{H}_2\text{ZnCl}_4$ -ң спирт түзіуінен тұрады.

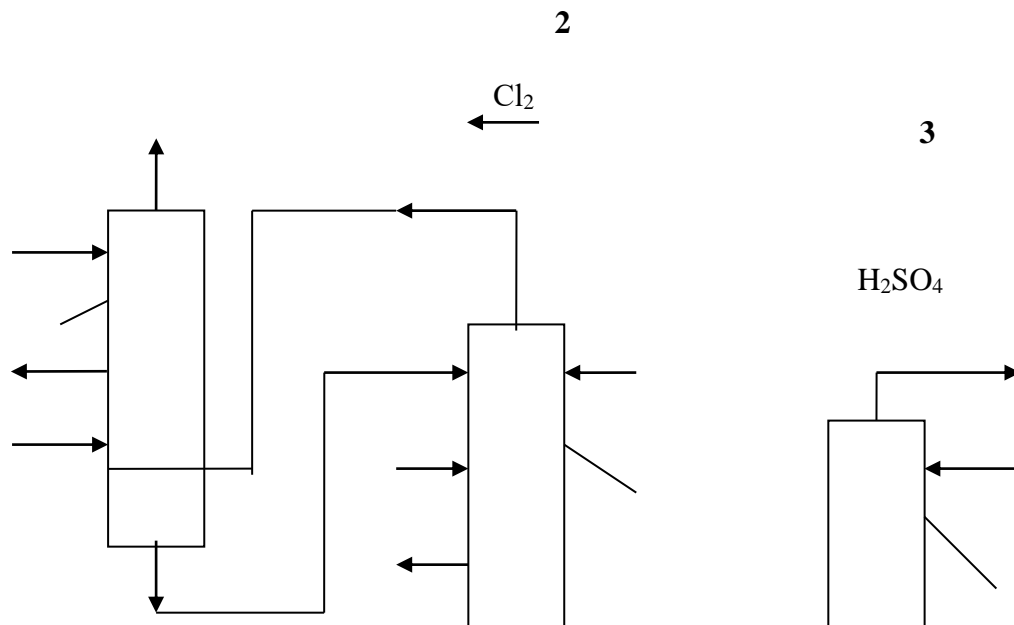


Спирттердің гидрохлорлануынан алынған көптоннажды өнім – *хлорметан*  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Оны сусыз  $\text{HCl}$  және газ фазадағы метанолдың гетерогенді катализатормен  $200-350^\circ\text{C}$  температурасында тепе-теңдік  $\text{HCl}$  артық (20-50%) жағына жылжуымен алады. Реакцияны қозғалмайтын гетерогенді катализаторлы қабаттытрубалық немесе адиабаталық реакторда жүргізеді. Өзгергіштік реогенттен  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  және қосымша диметил эфирінен тұратын реакция өнімін салқындатады: бұл кезде тұз қышқылы мен метанол сұйықтыққа айналады. Соңғысы айдап және реакцияға кері қайтарады. Газ тәрізді қоспаны  $\text{CH}_3\text{OH}$  мен  $\text{HCl}$ -дан сумен және сулы сілтімен тазартады. Сосын хлорметанды диметил эфирінен концентрлі күкірт қышқылымен тазартып, нейтралдап, кептіреді және қысымда конденсирлейді. Хлорметанның синтезі үшін бұл әдіс метанның хлорлануынан басымрақ және экономикалық тиімдірек.

Бірінші (1)  $55-65^\circ\text{C}$  салқындатуды ұстайтын колоннаға спирт және тұз қышқылының хлормен 2 сатыдағы қоспаны жібереді. Хлорацетальдегид олардың ацетолдары мен жартылай ацетолдарынан тұратын сұйық қоспаны 2-ші  $90^\circ\text{C}$ -та жұмыс жасайтын сумен хлор жіберілетін колоннаға ағызады. Суды белгілеу – спирттің толық қолданылуын қамтамасыз ететін ацетол гидролизінен болады.

Екіншілік колоннадан шыққан өнім – хлоральгидрат, жартылай ацетол хлориді, және дихлорацетальдегидтің қоспасынан тұрады. Оны концентрлі  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -да гидраттары мен  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

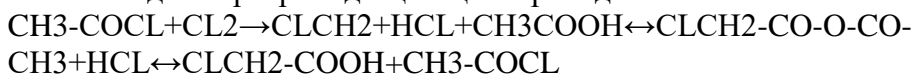
Хлоральды күкірт қышқылынан тұндырады және қайтадан айдап, дихлорацетальдегид хлорлануынан тұратын жеңіл фракцияны алады. Алынған өнім 97-98% тазалықта болады.



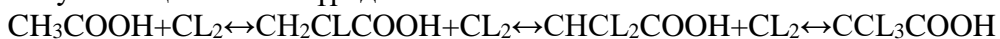
## Сурет1.Хлораль алуға арналған реакциялық тізбек.

1,2-реакциялық колонналар.3-жуғыш колонна.

**Қышқыл туындыларының синтезі.** Алифатты қатардағы хлор карбонды қышқылдарды әдетте карбонды қышқылдардың хлорлануымен алады. Бұл реакция карбонды қышқылдармен ангидридтер және хлорангидридтер беруге қабілетті, катализатор болып табылатын заттармен катализденеді. Олардың әсіресе хлорангидридтердің хлормен тез жеткілікті өзара әрекеттесуінен түсіндіріледі және ангидридтің пайда болуымен айрылуы нәтижесінде хлоркарбонды қышқыл түзіледі.



Реакция жүйелі өнімнің көміртек атомына көршілеш корбоксил тобымен орын басуы пайда болуымен қабаттаса жүреді.



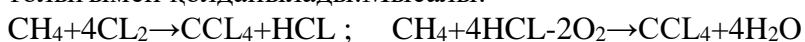
**Тотықтыру арқылы хлорлау.** Бұл процесс негізіне белгілі Дикон реакциясы жатады.  
 $2\text{HCl} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \quad -\Delta H_{298}^0 = 43,5 \text{ кДж/моль}$

Экзотермиялық реакция болғандықтан оның температурасын төмендеткенде тепе-теңдік оңға ығысады, бірақ әзірге белгілі катализаторлар  $\text{SiCl}_2$  негізінде тек 200-4000<sup>0</sup>С-да жұмыс істеуге мүмкіндік береді. Бұл жағдайда хлорлану процестері өтеді, ал екі процесс бір аппаратта жүрсе  $\text{HCl}$  және  $\text{O}_2$  көмегімен бастапқы қалпына келмейтін хлорлы тотықтыру болады.

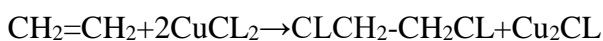


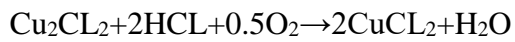
Негізгі реакциядан басқа, қосымша көмірсутектердің тотығуы, хлортуындылардың сулы буда гидролизденуі, гидрохлорлау жүреді. Осы себепті процесті тек қана тұрақты негізгі заттар үшін қолданады. Оларға метан, этилен, бензол аз дәрежеде этан жатады. Бірінші рет оны бензолдың хлорланып тотығу арқылы фенол алуда қолданды, бірақ бұл өзінің мағынасын жоғалтты. Тек соңғы уқытта бұл әдіс төменгі ароматты хлор туындыларының синтезі үшін қолданыла бастады.

Метанның хлорланып тотығуында реагенттердің қатынасымен әртүрлі құрамды қоспа алынады да тек орын басу реакциясы жүреді ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ). Бұл кезде метанның оксихлоридпен тура хлорлануы түзілген  $\text{HCl}$  қатысында комбинирленіп нәтижесінде хлор толығымен қолданылады. Мысалы:

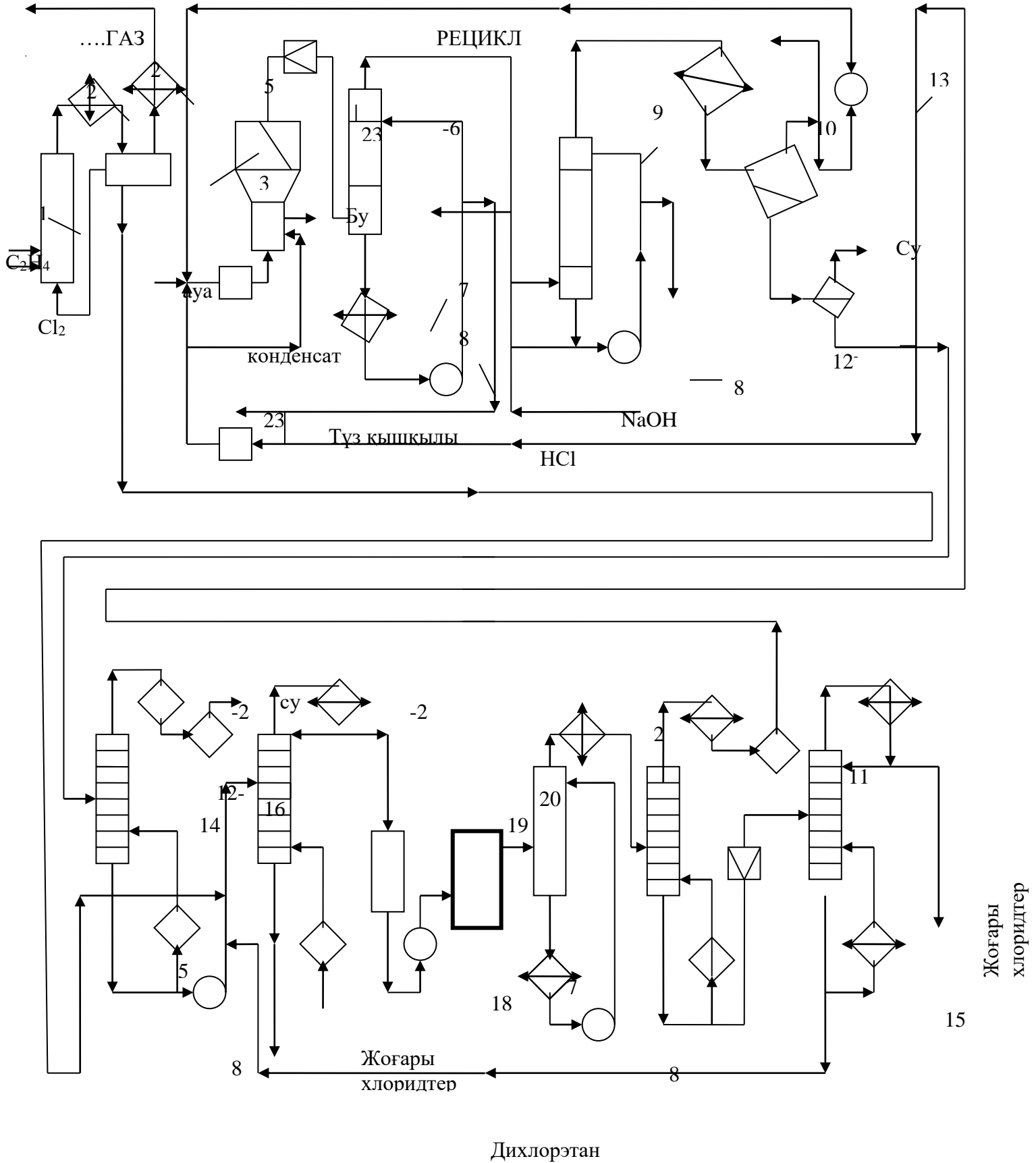


210-280<sup>0</sup>С этиленді хлорлап тотықтырғанда орын басу емес, хлордың екі байланыспен қосылуы жүреді. Бұл жағдайда хлорлануға хлорды емес,  $\text{HCl}$  және  $\text{O}_2$ -нің әсерінен регенериленетін  $\text{SiCl}_2$ -не қолдану керек.





Процестің негізгі ерекшелігі реакторға жылу алмасуды ұйымдастыруы жоғарғы экзотемиялықында. Көбіне жалған сұйылған катализаторлы реакторлар қолданылады: оларға салқын реагенттер түседі, ал артық жылуды ішкі жылу алмастырғыштан алады, және стационарлы қабатты реакторлар қолданылады. Оларды ацителенді гидрохлорлауда суреттелген, қабтамалы құбырлы аппараттарда қолданады.

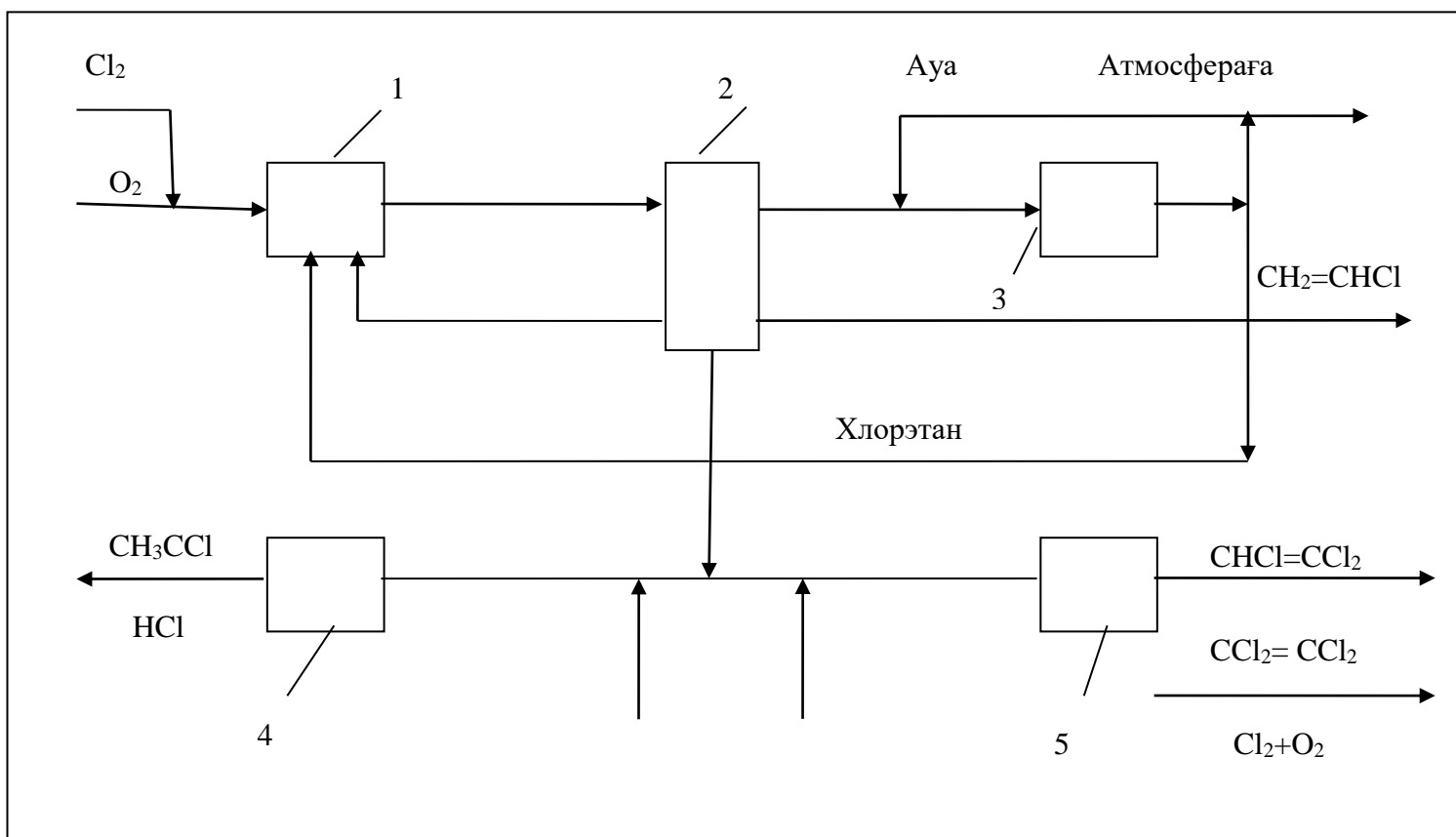


Сурет20. Комбинирлі әдіспен винилхлориді синтезінің техникалық схемасы.

1-хлоратор, 2-конденсатор тоңазытқыш, 3-жинақ, 4,5-реактор, 6,20-үздіксіз араластыратын тоңазтқыш, 7,10-тоңазтқыштар, 8-айналдырғыш, насос, 9-скруббер, 11,12-сеператорлар, 13-компрессор, 14-жүзеге

асыратын колонна,15-су қайнатқыш, 16,21,22-ректификациялық колонналар, 17-сыйымдылық,18-насос,19-трубалық пеш,23-дросселді вентиль.

Көміртектің хлортуындыларын көп арзандату мақсатында шикі зат ретінде этан немесе оның этиленмен қоспасы алынады.Басқа әдістер конбинерлеуге немесе тура және тотықтыру арқылы хлорлауға,түз қышқылын бөліп алуға және басқа реакциялармен қосылып жүруге негізделген.Бір өндірісте жүзеге асырылатын процесс(21-сурет) реакторда этанды тура хлорлау және түз қышқылын хлортуындыларынан бөліп алу қосарланып жүреді.Қондырғыда 2 өнімнен бірінші сатыда мақсатты хлоролифендер(винилхлорид және винилиденхлорид) шығады,ал қалған зат этанға айналмаған этилен және түз қышқылын реакторына бағытталады.Мұнда ауадан ажыратылмаған хлорэтан аынады,және реакторға қайтарылады.Процесс винилхлоридті өндірістік метилхлороформ және барлық мақсатсыз хлорорганикалық заттар три және тетрахлорэтиленді тотықтыру арқылы хлорлауды гидрохлорлап конбинерлейді.



21Сурет.Этанның немесе оның этиленмен қоспасының конбинерлі қайта өңдеу блох-схемасы. 1-термиялық хлорлау немесе дегиидрохлорлау,2-ректификация,3-тотықтыру арқылы хлорлау,4-гидрохлорлау,5-тотықтыру арқылы хлорлау немесе дегиидрохлорлау.

Лекция 13

### Химиялық реакцияның кинетикалық параметрлері

Химиялық реакцияның кинетикалық параметрлері жылдамдық константасы, меншіктік жылдамдық, активтену энергиясы оның жүру механизмімен тығыз байланысты. Бұл кинетикалық параметрлердің термодинамикалық функциялардан (энтальпия, энтропия және Гиббс энергиясының өзгерістері) басты айырмашылығы болып табылады. Химиялық реакциялардың барлығы дерлік, оның ішінде гетерогенді реакциялар, күрделі механизмімен өтетіні белгілі.

Жылдамдыққа әсер факторлардың біреуі ғана өзгеріп, басқалары тұрақты болған жағдайда кинетикалық параметрлерді анықтау жеңілірек. Кинетикалық тәжірибені одан әрі жеделдету үшін ұнтақталған минералдық формасы және көлемі жағынан бірдей түрлерін зерттеген дұрыс. Егер еріткіш минералға қарағанда көп мөлшерде алынған болса, (ергіштің мөлшері стехиометрлік мөлшерінен кемінде он есе артық болуы қажет) жылдамдық константа және жылдамдық параметрлерін тәжірибеден анықтау үшін формальді кинетиканың тесттері қолданылады. Бұл жағдайда реакция барысында еріткіш концентрациясының өзгерісі өте болмашы болатындықтан оны елемеге болады. Сонда еру жылдамдығының еріткіш концентрациясына тәуелділігінің түрі (егер реакцияның реті бірге тең болса) диффузиялық режим деп тәуелдікке ұқсас болады. Процестердің кинетикалық параметрлерін яғни жылдамдық константасын, меншікті жылдамдығын және активтену энергиясын есептеудің практикалық және теориялық маңызы өте зор.

### **Дистиллятты майларды өндіру**

Әр түрлі мақсаттарда қолданылатын минералды мұнай майларын мазуттарды атмосфералық айдау қалдықтарынан алады. Кез келген майды өндіру процесі 3 кезеңнен тұрады: 1) шикізатты дайындау – бастапқы майлы фракцияларды алу; 2) бастапқы майлы фракциялардан компоненттерді алу; 3) компоненттерді араластыру және майлардың тауарлық маркаларын алу үшін қоспалар қосу.

Шикізатты дайындау кезінде мазуттарды вакуумде айдайды. Майларды өндіру үшін пайдаланылатын фракцияларды алыну әдістеріне қарай екі топқа бөледі: дистилляттық – мазутты вакуумде айдау кезінде бөлінетін айдандылар (300-400 °C, 360-420 °C, 420-450 °C) және қалдық – мазуттың вакуумдық айдау қалдығы, яғни гудрон (500° C жоғары). Осыған сәйкес, дистилляттық майлы фракцияларды өңдеу кезінде алынатын майларды – дистилляттық майлар, ал гудроннан алынатын майларды – қалдық майлар деп атайды.

Бастапқы майлы фракциялардан алынатын компоненттерді өндіру – күрделі де, көп сатылы процесс. Әрбір сатының негізгі мақсаты майлардың тұтынушылық қасиеттеріне теріс әсер ететін қосылыстардың белгілі бір топтарынан толық немесе жартылай тазарту. Мұнайлы фракциялардан барлық қышқылдық қосылыстарды, қанықпаған көмірсутектерді, ішінара күкіртті және шайырлы қосылыстарды, қысқа бүйір тізбектері бар полициклді ароматты көмірсутектерді, қатты парафиндерді бөліп алып тастау қажет.

Бастапқы майлы фракциялардан майлардың компоненттерін өндіру негізіне жоғарыда көрсетілген қажетсіз компоненттерді таңдамалы тазарту әдістері жатады. Бұл әдістер физикалық – еріткіштермен экстракциялау, температура төмендегенде ерітіндіден тұнбаға түсіру; физика-химиялық – адсорбция; химиялық – күкірт қышқылымен әрекеттестіру, гидротазалау болуы мүмкін.

Гудронда шайырлы-асфальтенді заттардың мөлшерінің көп болуына байланысты дистиллятты майларды өндіруге қарағанда қалдық майларды өндіру күрделі болып саналады. Вакуумдық айдау кезінде алынған гудронды ең алдымен деасфальтизациялайды, яғни құрамындағы шайырлы-асфальтенді заттарды бөліп тастайды. Деасфальтизат таңдамалы еріткіштер фенол немесе фурфуролмен тазалауға жіберіледі. Таңдамалы тазалау мақсаты – қалдық шайырлы-асфальтенді заттардан және қысқа бүйір тізбектері бар полициклді ароматты көмірсутектерден тазарту болып табылады. Деасфальттау және таңдамалы тазарту орнына жұп еріткіштермен тазалауды қолдануға болады.

Таңдамалы тазалау рафинатынан ацетон, дихлорэтан және т.б. сияқты таңдамалы еріткіштер көмегімен қатты парафиндерді тұнбаға түсіруге болады. Парафинсіздендіру өнімін аяғына дейін адсорбциялау немесе гидротазалау жолымен кондицияға келтіреді.

Дистиллятты майлы фракцияларды, әдетте деасфальттаудың қажеті жоқ. Дистиллятты және қалдық майларды өндірудің қалған жалпы сұлбасы ұқсас.

Жоғары сапалы майларды сонымен қатар, майларды депарафиндеудің жанама өнімдері – парафиндер мен гачтарды гидроизомерлеу арқылы да алуға болады.

Майлы фракцияларды шайырлы заттардан тазалау нәтижесінде майлардың түсі өзгеріп, олар түссіз бола алады. Шайырлы заттардан және қысқа тізбектері бар полициклді ароматты көмірсутектерден тазалау майлардың кокстелуінің кемуіне және тұтқырлық индексінің артуына жағдай жасайды. Шайырлы заттардан және қанықпаған көмірсутектерден тазарту майлардың айтарлықтай термототығуға тұрақтылығын арттырады. Қышқылдық қосылыстардан тазарту коррозиялық активтілігін төмендетеді, ал майлардың құрамынан қатты көмірсутектерді бөлу қату температурасының төмендеуіне алып келеді. Майларды өндірудің технологиялық процестерінің тиімділігі майлардың қажетті сапалық көрсеткіштеріне жетумен және сонымен бірге, мақсатты өнім шығымымен сипатталады.

Тауарлық маркадағы майларды жеке компоненттерге қоспалар қосу арқылы араластырып дайындайды. Мысалы, тауарлық майлардың төрт маркасын үш компоненттен алуға болады:

1-компонент 2-компонент 3-компонент  
(350-420°C) (420-500°C) (500°C жоғ.)

Тұтқырлығы, мм <sup>2</sup> /с	1-компонент	2-компонент	3-компонент
50°C кезінде.....	14,4	42,1	-
100°C кезінде.....	4	7,5-8,1	22-24
Тұтқырлық индексі..	87	83	84
Қату температ., °C....	-30	-30	-23

Бұл компоненттерден алынатын тауарлық майлардың құрамы % (масс.)

1-компонент 2-компонент 3-компонент

Автотрактор майы	1-компонент	2-компонент	3-компонент
АС-6.....	42	68	-
АС-10.....	-	70	30
Авиамай МС-20.....	-	12	88
Ұршықты 2.....	100	-	-

Тауарлық майларды дайындау компаундирлеу қондырғысында жүзеге асырылады. Егер жеңіл, орташа және ауыр дистиллятты, сонымен бірге қалдық компоненттер болса, онда майдың кез келген сорттарын дайындауға болады. Компоненттердің ара қатынастарын мұнай өнімдері қоспасының тұтқырлығы компоненттердің тұтқырлығына және соңғы тауарлық майдың тұтқырлығына байланысты анықтауға арналған номограмма бойынша анықтайды. Әрбір жеке жағдайларда, компоненттердің ара қатынасы дайын майдың лабораториялық анализдеріне сәйкес дәлденеді.

Лекция 14-15

### Парафинді таңдамалы еріткіштер қолдану арқылы майсыздандыру.

Таңдамалы еріткіштерді қолдану арқылы гачтар мен петролатумдарды майсыздандырудың үздіксіз процесі майларды парафинсіздендіру процесіне ұқсас. Айырмашылық тек температуралық режимде болады. Төменде өнімділігі 260 т/тәулік болатын парафинді майсыздандыру қондырғысы жұмысының режимі келтірілген:

Ара қатынасы

еріткіш: сүзгілеуден бұрынғы шикізат (4,5-5):1

еріткіш: I сатыдағы парафин.....4:1

Температура, °C

ерітінді.....80

сүзгілеу.....

I сатыдағы.....0-1

II сатыдағы.....5-6



Ерітінді қысымы,МПа.....	1,2
<b>Гачты майсыздандыру қондырғысының материалдық балансы [% (масс.)]</b>	
Түскен	Алынған
Гач.....100	Парафин ерітіндісі
Еріткіш.....500	парафин тазартылған....56
	еріткіш.....132
	Май ерітіндісі
Барлығы...600	май қалдықтары.....44
	еріткіш.....368
	Барлығы.....600

Майлардың парафинсізденуі мен гачтың майсыздану процестері көбінесе бір қондырғыда жүргізіледі. Майларды парафинсіздендіру қондырғысының I саты сүзгісінде гачты алғаннан соң, оны II және III саты сүзгілерінде майсыздандыруға жібереді. Майларды парафинсіздендіру мен гачтарды майсыздандыру процесін құрамдастыру еріткіштерді регенерациялаудың бір бөлімін ғана жасауға, құрал-жабдықтар мен қызмет көрсетушілердің санын азайтуға мүмкіндік береді.

Майсызданған шикі парафин түсі, иісі, ароматты көмірсутектер мен шайырлы заттарының мөлшері бойынша ГОСТ талаптарын қанағаттандырмайды, сондықтан да оны келесі әдістердің бірімен қосымша тазалау қажет:

3) күкірт қышқылдық тазалау, оны одан ары қарай ағартқыш топырақтармен перколяция әдісімен тазалайды;

4) алюмосиликатты катализатор ұнтағында үздіксіз адсорбциялық тазалау;

5) 4 МПа қысым мен 330°C температура кезінде алюмокобальтмолибден катализаторында гидротазалау.

Тауарлық парафин сапасын жақсарту үшін қоспалар қолданады, мысалы полиэтилендік балауыз.

Дайын парафинді (сұйық, сіріңкелік) арнайы формалағыш машиналардың плиталарына құйған соң, темір жол цистерналары арқылы немесе қағаз қаптарда тасымалдайды. Парафинді автоматты құю және буып-түю линиясы болады.

### **Пластикалық майлағыштар**

Көп жылдар бойы машиналар мен механизмдердегі үйкеліс пен тозуды азайту үшін, сонымен қатар, металдарды коррозиядан қорғау үшін пластикалық майлағыштарды қолданып келеді. Біздің эрамызға дейінгі 3400 жылдардың өзінде ежелгі Египетте қоюланған майлағыштарды қолданғаны белгілі болған. Бірақ та, тек соңғы жылдары пластикалық майлағыштар өндірісі қарқынды дами бастады және олардың ассортименті айтарлықтай ұлғайды, ал олардың әлемдік өндірісі мен тұтынуы 2-3 есеге дейін өсіп, миллион тоннаға жетті. Бұл әрине, айтарлықтай дәрежеде техниканың дамуы мен оның жаңа салаларының пайда болуымен түсіндіріледі.

Пластикалық майлағыштарға деген ерекше қызығушылық майлағыш майлар жұмыс істей алмайтын, күрделі тұтыну жағдайларында жұмыс жасауға жарамды түрлі қасиеттері бар майлағыш композицияларды алу мүмкіндігімен ынталандырылады. Мұндай жағдайларға жоғары динамикалық жүктемесі бар (тісті және шынжырлы берілісті) немесе үйкеліс түйінінде май тұрмайтын, айналу жылдамдығы жоғары механизмдерді, коррозиялайтын орталарды, вакуумды, сонымен қатар, майлағыш майларды жеткізу қиын механизмдердің жұмысын майлағыштар қамтамасыз етуі тиіс жағдайларды жатқызады.

Пластикалық майлағыштар – мазь тәрізді өнімдер, кәдімгі температуралар кезінде аққыштығы жоқ, майлағыш майларға арнайы, негізінен майлардың аққыштығын шектейтін қатты майда дисперсті қоюландырғыштарды қосу жолымен дайындалатын, майлағыш материалдардың ерекше класы болып табылады. Майлағыштар – қоюландырғыш бөлшектерінен түзілген, кеңістіктік құрылымы бар, коллоидтық жүйелер. Сұйық фаза қатты бөлшектердің тартылыс күші әсерінен жартылай қатты күйде ұсталады, сонымен бірге

механикалық түрде қоюландырғыш кристалдардың ішіне кіреді.Электрондық микрофотография,сонымен қатар,рентгеноструктуралық анализ нәтижесінде көпшілік майлағыштардың талшықты құрылымды болатындығы анықталды.Тұрақтандырғыштар (стабилизаторлар) деп аталатын кейбір заттар (су және басқалар) коллоидты құрылымның беріктігін анықтайды.

### **Майлағыштар дайындау үшін қажетті шикізаттар**

Майлағыштарды өндіру үшін сұйық фаза ретінде негізінен мұнай майларын пайдаланады,сонымен қатар,синтетикалық майларды және мұнай мен синтетикалық майлар қоспасын пайдаланады.Синтетикалық майлардан көбінесе,күрделі эфирлерді, полиалкиленгликольдерді,кремнийорганикалық сұйықтарды қолданады.Синтетикалық майлардың кең қолданылуы олардың таптырмайтындығымен және қымбаттылығымен шектеледі. Бензотөзімді майлағыштар үшін сұйық фаза ретінде майсана майы қолданылады.

Пластикалық майлағыштардың қасиеттері қоюландырғыш табиғатына айтарлықтай байланысты болады.Осы белгісі бойынша майлағыштарды 3 негізгі типке бөледі.

1.Қоюландырғыш ретінде қатты заттар болып табылатын,майда балқу температурасына жақын температурада еритін және майлармен балқу температурасы кезінде шын ерітінділер түзетін майлағыштар.Мұндай қоюландырғыштарға қатты көмірсутектер:парафин,церезин,петролатум,балауыз жатады.Негізінен қорғағыш майлағыштар ретінде қолданылатын бұл майлағыштардың пластикалық шегі салыстырмалы түрде аз,қоюландырғыштың балқу температурасы шектелген болып келеді.

2.Қоюландырғыш ретінде қатты заттар қолданылатын, майлармен әрекеттеспейтін,бірақ оларда коллоид түзіп, диспергирленетін майлағыштар.Мұндай қоюландырғыштарға сабын жатады.Бұл типке қазіргі кезде қолданылатын және жасалатын барлық майлағыштардың 85-90%-ы жатады.Сабынның катионына байланысты майлағыштардың бірнеше топтары бар.

Бірнеше топқа сілтілік металдар (Na,Li) сабындарынан дайындалатын майлағыштар жатады.Бұл майлағыштар тіпті қоюландырғыштың жоғары емес концентрацияларында [5-6% (масс.)] да тұрақты.Қоюландырғыш концентрациясына және сабынның органикалық радикалының табиғатына (қаныққан немесе қанықпаған май қышқылдарынан,өсімдік немесе жануар майларынан,синтетикалық май қышқылдарынан) байланысты бұл майлағыштар 100-ден 200°С-ге дейінгі және одан жоғары температуралар кезінде аққыш күйде болады.Балқығаннан соң және салқындағаннан кейін олар қайта пластикалық құрылымына келеді,яғни олар термиялық қайтымды деген сөз.Литийлік майлағыштар аязға төзімді болады.Натрийлік майлағыштардың кемшілігі олардың суға төзімділігінің нашарлығы болып табылады.

Екінші топқа сілтілік-жер металдар (Ca,Ba) сабындары негізінде дайындалатын майлағыштар жатады.Олар сабынның мөлшері 8-10% (масс.) болған кезде аса тұрақты болады.Егер бұл майлағыштардың негізгі тұрақтандырғышы су болса,онда 100°С дейін қыздырғанда, олар суды жоғалтып,бұзылады.Мұндай майлағыштың мысалы,кальцийлік майлағыш – солидол болып табылады.Бұл майлағыш суға төзімді,оны ылғал ортада қолдануға болады.

Алюминийлік,қорғасындық және мырышты сабындардан жасалған майлағыштар өте сирек қолданылады.Сабындық майлағыштар негізінен антифрикциялық майлағыштар ретінде,сопымен бірге қорғағыш қасиеттері де бар.

Майлағыштардың қасиеттерін жақсарту үшін бір уақытта сілтілік және сілтілік-жер металдар (Na,Ca) катиондарында дайындалған сабындарды қолдануға болады.Сонымен қатар,құрамында бір түрлі катионы бар жоғары және төмен молекулалық май қышқылдарының комплексті сабындары да қолданылады.Мысалы,комплексті кальцийлік майлағышты минералды майларды стеарин және сірке қышқылдарының кальцийлік сабындарымен қоюландыру арқылы алады.

Қоюландырғыштар ретінде термиялық тұрақты және бейорганикалық өте майланған заттар болып табылатын майлағыштар. Мұндай заттарға мочеви́на, кү́йе, слюда, силикагель, күкіртті молибден жатады. Бұл майлағыштар қазіргі уақытта сабындық және көмірсутектік майлағыштарға қарағанда, айтарлықтай қымбат және сабындық майлағыштар қолданылмайтын жағдайларда, мысалы, агрессивті орталарда, қолданылады.

Майлағыштардың сапасы қоюландырғыштың қасиеттері мен концентрациясына, сонымен қатар, қоюландырылатын майдың қасиеттеріне: оның тұтқырлығы мен химиялық құрамына байланысты. Майлағыштардың коллоидтық құрылымының беріктігін тұрақтандырғыштар – су, сілтілер, жоғарғы және төменгі молекулалық органикалық қышқылдар және олардың тұздары, спирттер, эфирлермен жақсартуға болады. Майлағыштардың қасиеттерін жақсарту үшін сонымен қатар, қоспалар да пайдаланылады.

Майлағыштарды өндіру процесі периодты немесе үздіксіз болуы мүмкін. Майлағыштарды көп ассортиментте, бірақ ірі емес партиялармен шығаратын зауыттарға периодты, яғни кезеңді қондырғылары болғаны тиімді; майлағыштардың бір сортын ірі партиялармен өндіруді үздіксіз етіп жасағаны тиімді.

Жұмыс жағдайындағы майлағыштардың жұмыс істеу жағдайы туралы жақсы мәліметтерді құрылымдық-механикалық қасиеттері береді: шекті жылу кернеуі немесе аққыштық шегі – майлағыштың пластикалық деформациясын, яғни оның аққыштығын тудыруға қажетті күш. Шекті жылу кернеуі температураға тәуелді және жоғарғы температуралар кезінде майлағыштардың жұмыс қабілетін, тамшы таму температурасына қарағанда дәл сипаттайды.

Ауа оттегісінің, қыздырудың және басқа да факторлардың әсері қоюландырғыштың да, майдың да тотығуын және бұзылуын тудырады. Сабындық майлағыштарда тұрақтылығы аз компонент сабын, ал қорғағыш майлағыштарда – май болып табылады. Майлағыштарда металды коррозиялайтын қышқылдар, сонымен қатар шайырлы және көмірлі шөгінділер пайда болады.