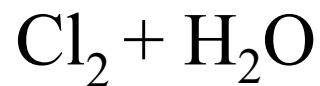
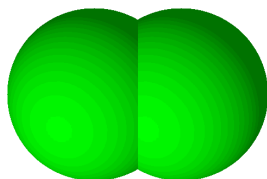
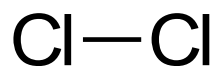


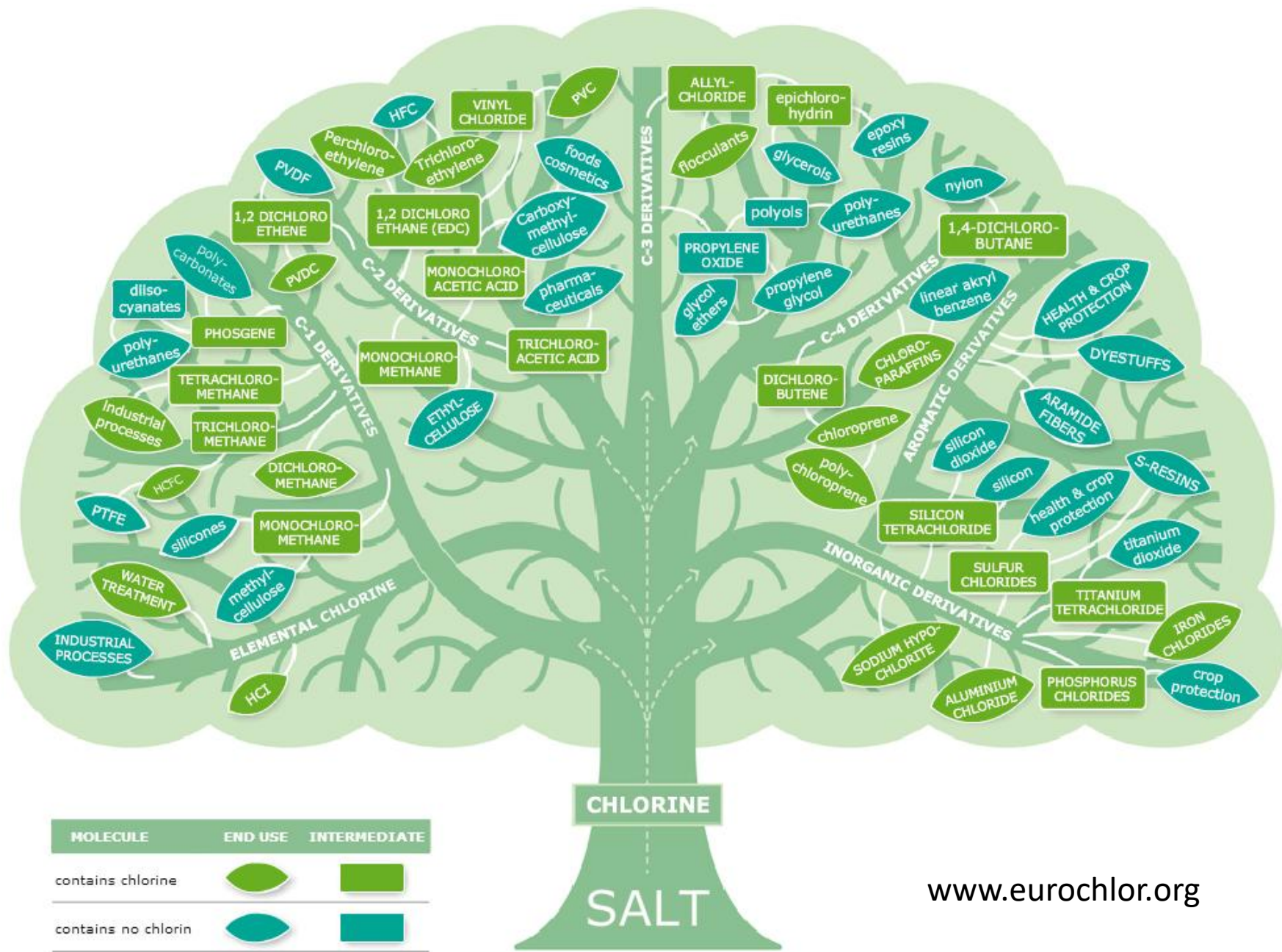
HALOGENOWANIE

Halogenowanie - wprowadzenie atomów chlorowca (chloru, fluoru, bromu i jodu) do cząsteczek węglowodorów lub innych związków organicznych.

CHLOROWANIE

wprowadzenie atomów chloru do cząsteczek węglowodorów lub innych związków organicznych





European chlorine applications

EUR. CHLORINE APPLICATIONS 2012	KTONNES	%
SOLVENTS	279	3.1%
EPICHLOROHYDRIN	510	5.2%
CHLOROMETHANES	453	5.4%
OTHER ORGANICS	911	9.2%
PVC	3,245	33.6%
INORGANICS	1,398	14.1%
ISOCYANATES & OXYGENATES	2,951	29.4%
TOTAL	9,747	100.0%

www.eurochlor.org/the-chlorine-universe/what-is-chlorine-used-for/european-chlorine-applications.aspx

Pierwsza synteza chloru – (Scheele 1774 r.)



braunsztyn

Obecnie głównym źródłem chloru jest elektroliza solanki.

Ważniejsze procesy chlorowcowania realizowane w przemyśle

Substrat	Czynnik chlorujący	Warunki reakcji	Produkt
Metan	Cl₂	400-500°C	chlorek metylu, chlorek metylenu, chloroform, tetrachlorek węgla
Etan	Cl ₂	350-400°C	chlorek etylu,
Propan	Cl ₂	300-350°C	1-,2-chloropropan,
Propan+propylen	nadmiar Cl ₂	450-550°C (chloroliza)	tetrachlorek węgla, perchloroetylen
Pentany	Cl ₂	250-300°C	monochloropentany
Parafina	Cl ₂	60-90°C	monochloroparafina (15% Cl) lub wielochloropochodne o zawartości do 75% chloru

Etylen	Cl₂	FeCl₃, 40-120°C	1,2-dichloroetan
Etylen	HCl+O₂	CuCl₂, 220-240°C	1,2-dichloroetan
Etylen	HCl	AlCl₃, 30-90°C	chlorek etylu
Etylen	Cl ₂ +H ₂ O	20-40°C	wodny r-r chlorohydryny etylenowej
Propylen	Cl₂+H₂O	25-35°C	wodny r-r chlorohydryny propylenowej
Propylen	Cl₂	450-500°C	chlorek allilu
Propylen	HCl	FeCl₃, 120°C	2-chloropropan
Propylen	Cl₂	FeCl₃, 50°C	1,2-dichloropropan
n-Buteny	Cl₂+H₂O	30-40°C	wodny r-r chlorohydryn butylenowych
Chlorek allilu	Cl₂+H₂O	30-50°C	wodny r-r dichlorohydryn gliceryny

Alkohol allilowy	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	20-30°C	wodny r-r monochlorohydryn gliceryny
Acetylen	HCl	HgCl_2 , 110-210°C	chlerek winylu
Acetylen	Cl_2	FeCl_3 , 80°C	tetrachloroetan
Acetylen	Cl_2	40°C	1,2-dichloroetylen
Winyloacetylen	HCl	CuCl_2 , 60°C	chloropren
Benzen	Cl_2	FeCl_3 , 80°C	chlorobenzen, wielochlorobenzeny
Benzen	Cl_2	UV, 20-40°C	heksachlorocykloheksan
Toluen	Cl_2	UV, 100°C	chlerek benzylu
Toluen	Cl_2	FeCl_3 , 100°C	60% o-chlorotoluen, 40% p-chlorotoluen
Fenol	NaOCl	20-40°C	mieszanina o- i p-chlorofenolu

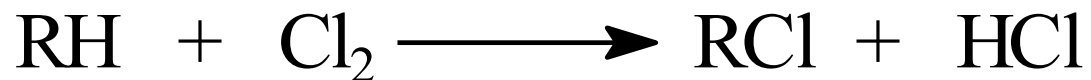
Fenol	Cl_2	150-180°C	o-chlorofenol
Fenol	SO_2Cl_2	25°C	p-chlorofenol
Fenol	Cl_2	AlCl_3 , 60-180°C	pentachlorofenol
Difenyl	Cl_2	FeCl_3 , 60-220°C	wielochloropochodne o zawartości do 65% wag. Cl_2
Naftalen	Cl_2	FeCl_3 , 100°C	1-chloronaftalen
Naftalen	Cl_2	AlCl_3 , 100-200°C	wielochloropochodne o zawartości do 60% wag. Cl_2
Metanol	HCl	ZnCl_2 , 100°C	chlorek metylu
Etanol	HCl	ZnCl_2 , 100°C	chlorek etylu
Etanol	Cl_2	60-90°C	wodzian chloralu
Propanol	HCl	ZnCl_2 , 100°C	chlorek n-propylu
Alkohol izopropylowy	HCl	ZnCl_2 , 100°C	chlorek izopropylu

Alkohole amyłowe	HCl	ZnCl₂, 100°C	chlorki amyłowe
Kwas octowy	PCl₃	100°C	chlorek acetylu
Aceton	Cl₂	60°C	chloroaceton
Kwas benzoesowy	PCl₃	70°C	chlorek benzoilu
p-tolueno-sulfonamid	NaOCl	20-40°C	chloramina T

Sposoby chlorowcowania:

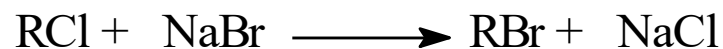
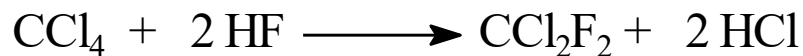
- przez podstawienie (S_R , S_E)
- przez przyłączenie (A_R , A_E)
- przez rozszczepienie (np. dehydrochlorowanie, dechlorowanie, chloroliza)

Halogenowanie substytucyjne

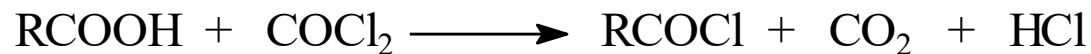
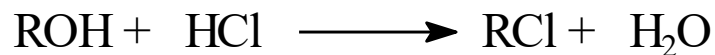


polega na podstawieniu atomu chlorowca najczęściej za atom wodoru i może zachodzić przy nasyconych i nienasyconych atomach węgla lub w pierścieniu aromatycznym.

Podstawienie służy do otrzymywania fluoro-, bromo- i jodopochodnych z bardziej dostępnych związków chloroorganicznych

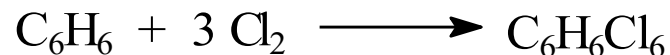
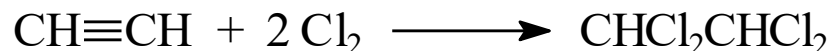
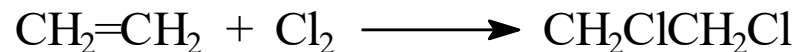


Podstawienie grupy OH

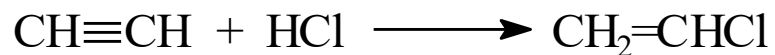
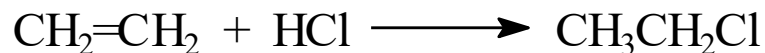


Reakcje addycji

Przyłączenie halogenu

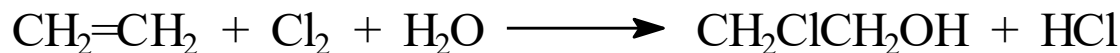


Przyłączenie halogenowodorów

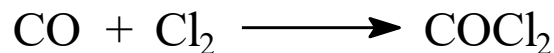


Obecnie ok. 20% światowej produkcji chlorku winylu

Przyłączenie HClO (chloru w wodzie)

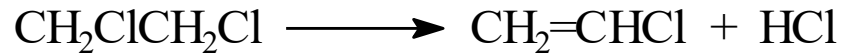


Synteza fosgenu

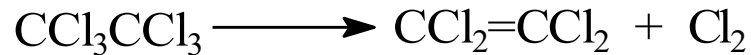


Reakcje odszczepienia atomu chlorowca i rozerwania chlorowcopochodnych

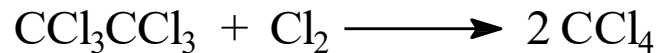
☐ dehydrochlorowanie



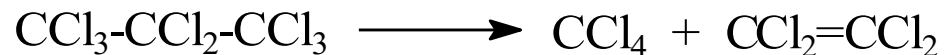
☐ dechlorowanie



☐ chloroliza



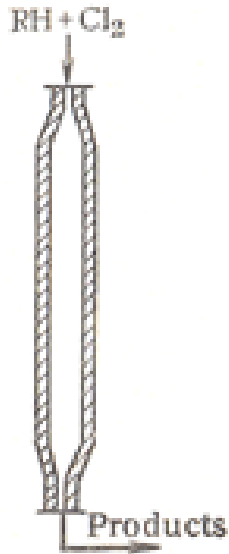
☐ piroliza w podwyższonej temperaturze



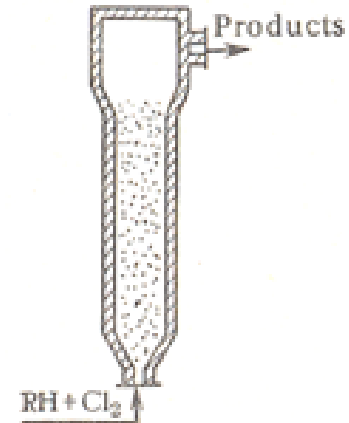
Czynniki chlorujące:

- Chlor i bezwodny chlorowódór** (dużo rzadziej brom, jod, fluor i halogenowodory); rozpuszczalne w cieczach organicznych ($\text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$ i $\text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$), co umożliwia przeprowadzenie procesów w fazie ciekłej.
- Mieszanina chlorowodoru z tlenem lub powietrzem** w obecności katalizatora miedziowego - tzw. proces oksychlorowania.
- Związki chloru – PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , SOCl_2 (chlorek tionylu), SO_2Cl_2 (chlorek sulfurylu), COCl_2 (fosgen) - stosowane są bardzo rzadko w przemysłowych procesach halogenowania.
- Kwas chlorowy(I) (HClO) i jego sole - NaOCl , Ca(OCl)Cl .

Reaktory dla procesów chlorowania w fazie gazowej

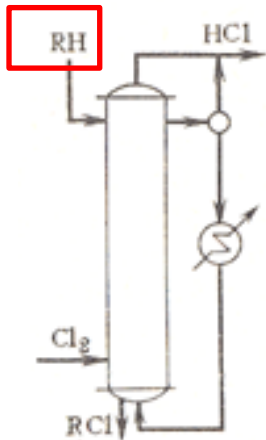


reaktor adiabatyczny; dla procesów ze wstępnym ogrzaniem substratów

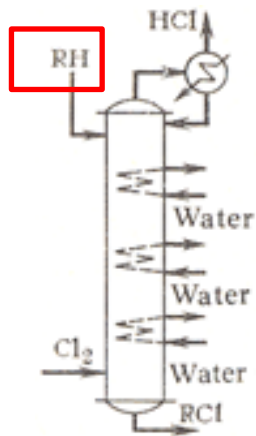


Reaktor fluidalny; gdy niezbędny odbiór ciepła

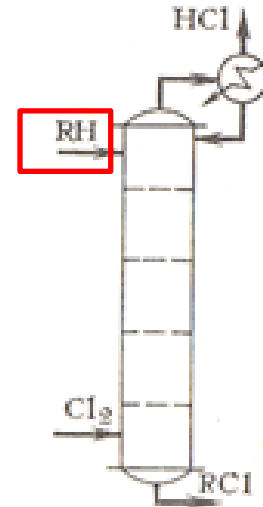
Węzły reakcyjne dla procesów chlorowania w fazie ciekłej



reaktor wieżowy
barbotażowy z
zewnątrznym
chłodzeniem

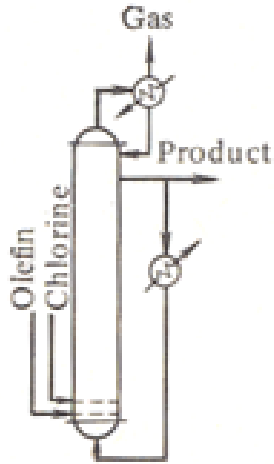


reaktor wieżowy
barbotażowy z
wewnętrznym
chłodzeniem

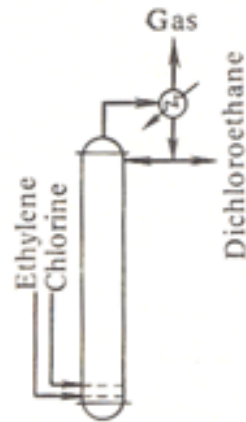


reaktor wieżowy
barbotażowy z
chłodzeniem par

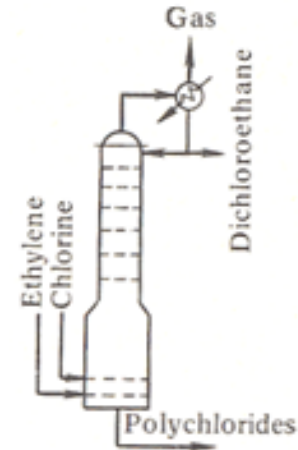
Reaktory dla procesów chlorowania katalitycznego olefin w fazie ciekłej



reaktor wieżowy z
zewnętrznym
chłodzeniem

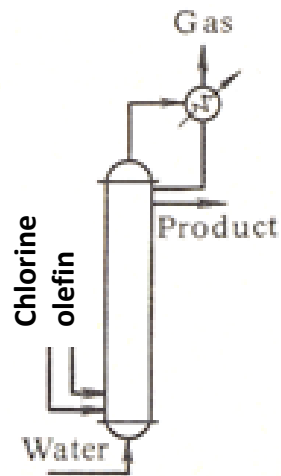


reaktor wieżowy z
chłodzeniem par

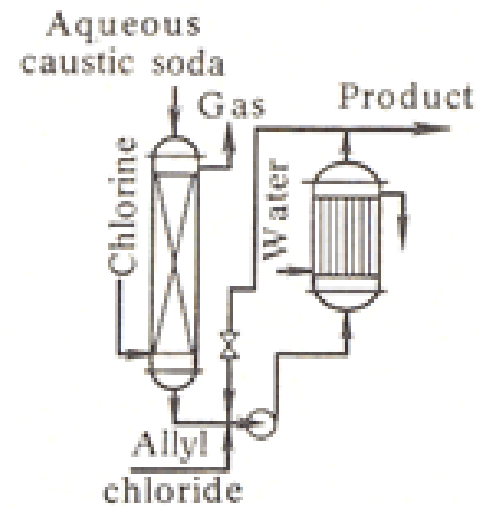


chlorowanie połączone z
destylacją frakcyjowaną

Reaktory dla procesów hydroksychlorowania

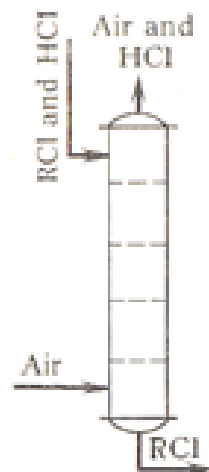


reaktor wieżowy
barbotażowy z
kondensatorem par

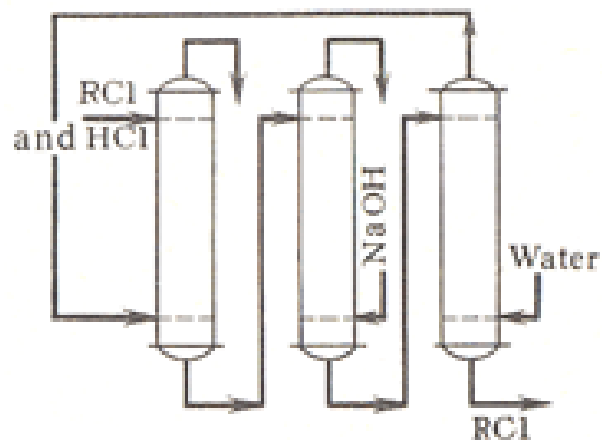


Układ ze wstępnym
wytwarzaniem chloranu(II) i
chlorowaniem w reaktorze
płaszczowo-rurowym

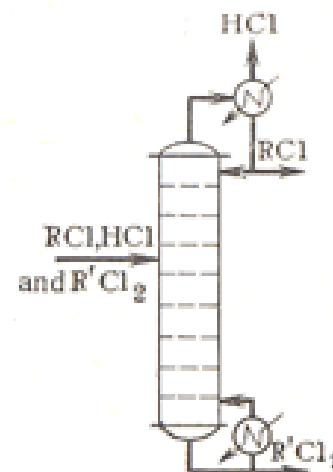
Oczyszczanie produktów chlorowania z chlorowodoru



przedmuch HCl
powietrzem (sucha
neutralizacja)

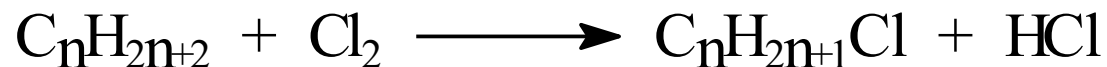


ekstrakcja HCl wodą i
wodnym roztworem
wodorotlenku (mokra
neutralizacja)



destylacja HCl z
nadmiarem reagentów
(sucha neutralizacja)

Chlorowanie alkanów



Proces o charakterze następczo-równoległym; obok monochloropochodnych tworzą się również polichloropochodne.

Sposoby chlorowania alkanów:

1. **termiczny,**
2. **fotocemiczny,**
3. **w obecności katalizatorów.**

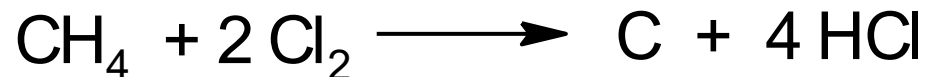
W skali przemysłowej chlorowanie alkanów najczęściej prowadzi się metodą termiczną.

Chlorowanie termiczne

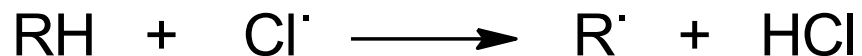
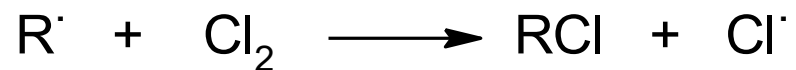
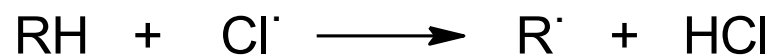
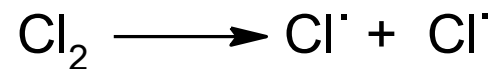
Typowe warunki:

- Chlorowanie metanu w temp. ok. 425-500°C
- Chlorowanie homologów metanu
 - etanu w temp. 375-450°C,
 - frakcji naftowej w ok. 100°C.

W temperaturach niższych od optymalnych, reakcje chlorowania nie zachodzą, zaś w wyższych następuje odsczepienie wodoru z utworzeniem chlorowodoru, smoły i koksu, np.



Mechanizm chlorowania termicznego



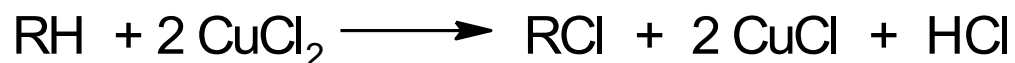
Chlorowanie fotochemiczne

- ❑ chlorowanie węglowodorów gazowych w niskich temperaturach (ok. 20°C) przy naświetlaniu UV i w obecności rozpuszczalników, które nie ulegają chlorowaniu, np. CCl_4 ;
- ❑ chlor i węglowódor poddawany reakcji chlorowania równocześnie.

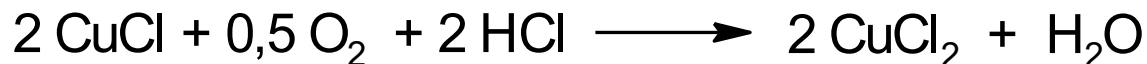
Chlorowanie katalityczne

- Najczęściej wobec związków **miedzi** naniesionych na porowate nośniki, jak węgiel aktywny, pumeks. **Szczególnie aktywnym katalizatorem jest chlorek miedzi(II).**

Przykład: wobec CuCl_2 gazowe alkany chloruje się w temp. 400°C



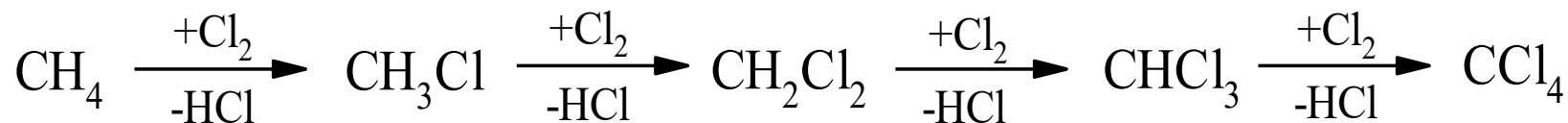
Regeneracja powietrzem i chlorowodorem w temp. $325\text{-}400^\circ\text{C}$



Inne możliwości chlorowania alkanów

- Chlorkiem sulfurylu SO_2Cl_2
- fosgenem COCl_2
- PCl_5

Chlorowanie metanu



Proces następczo-równoległy - reakcja nie zatrzymuje się na etapie chlorometanu!

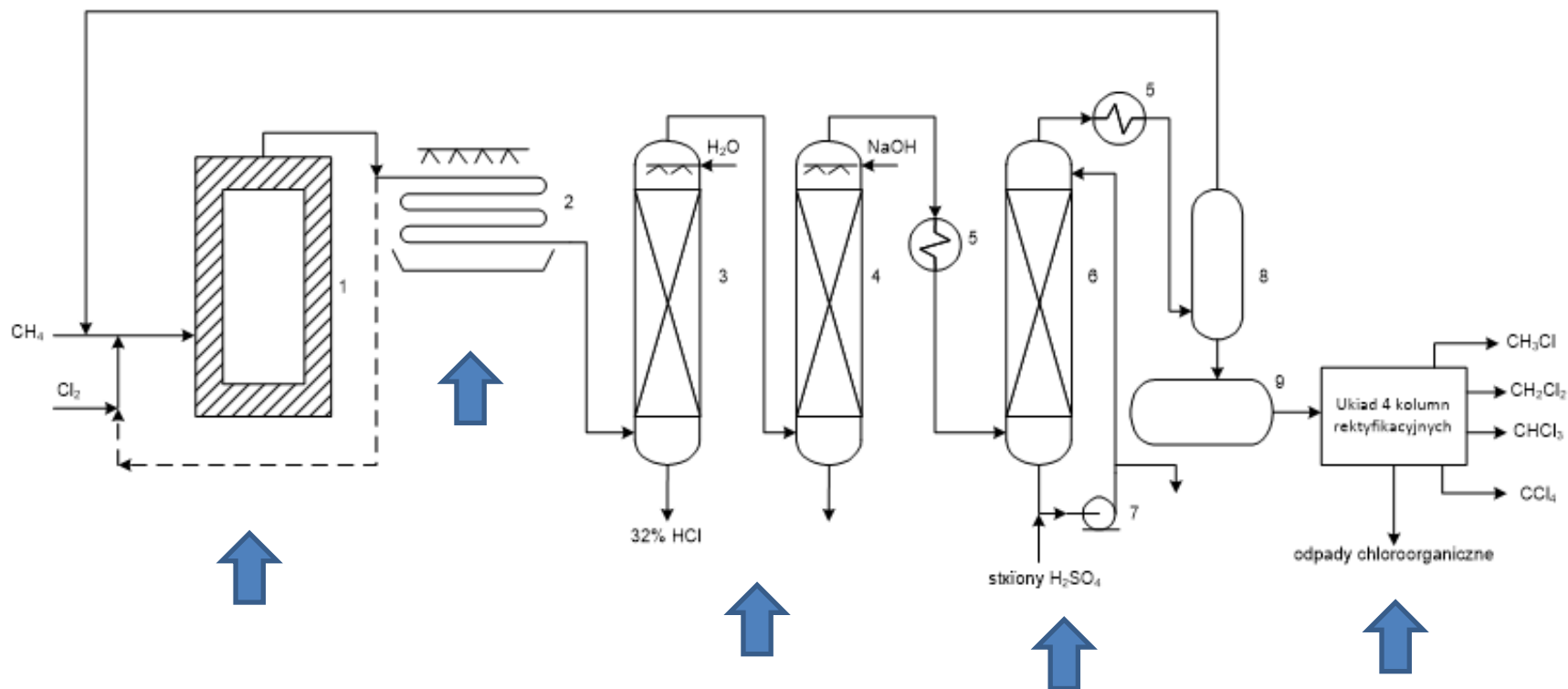
- Metoda jednostopniowa – chlorowanie termiczne z fazy gazowej w wysokiej temperaturze.
- Metoda dwustopniowa – chlorowanie termiczne (I stopień) i fotochemiczne w fazie ciekłej w niskiej temperaturze (II stopień).

Chlorowanie termiczne

Warunki procesu:

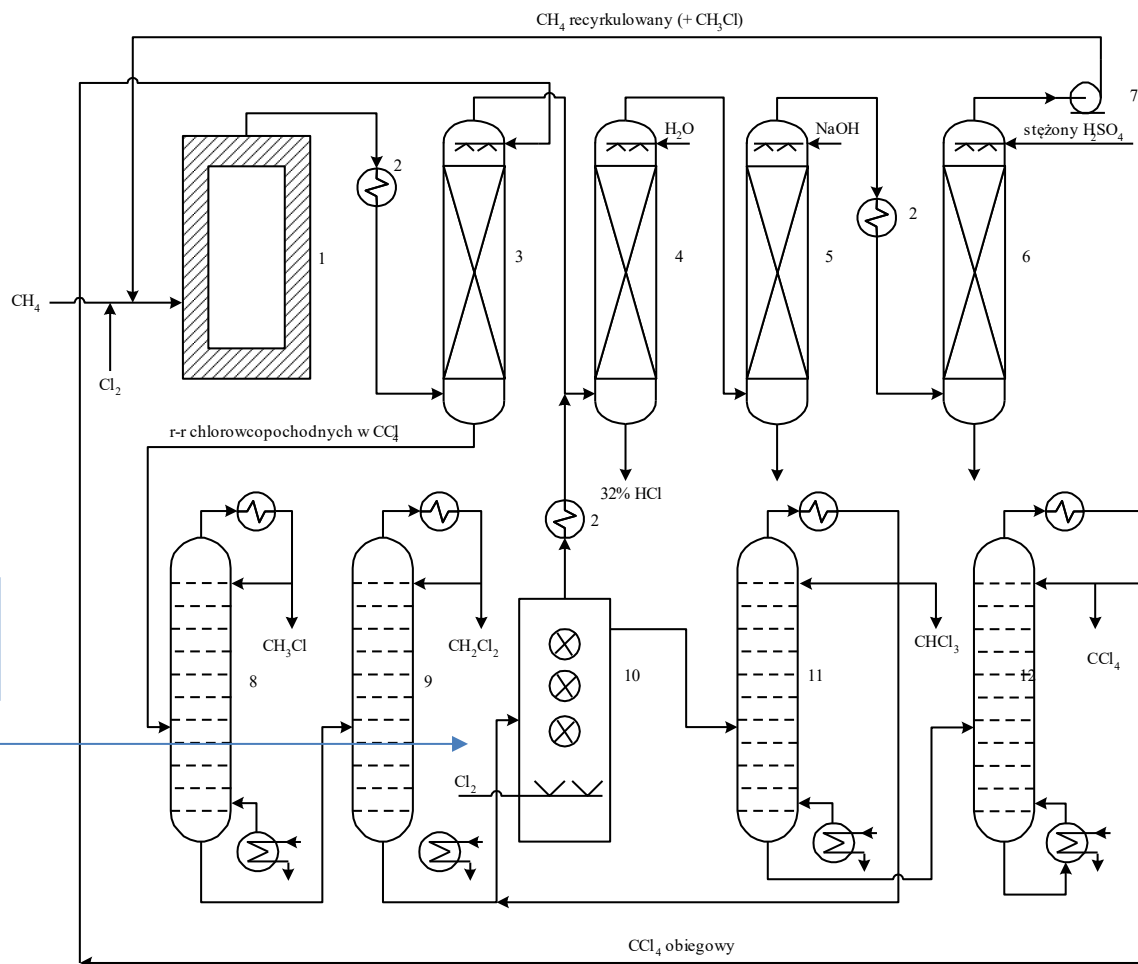
- Aparatura odporna na chlor,
- Surowce pozbawione wilgoci,
- Temperatura – ok. 500°C,
- Reaktor adiabatyczny,
- Proces egzotermiczny - ciepło odprowadzane z kilkakrotnym nadmiarem CH_4 ,
- Selektowność przereagowania CH_4 na chlorometany 85-90%.

Schemat instalacji chlorowania metanu metodą jednostopniową



1 – reaktor (chlorator termiczny), 2 – chłodnica ociekowa, 3 – absorber HCl, 4 – absorber alkaliczny (do absorpcji resztek HCl), 5 – chłodnice wodne, 6 – wieża susząca, 7 – pompa, 8 – separator, 9 – zbiornik przejściowy

Schemat instalacji chlorowania metanu metodą dwustopniową

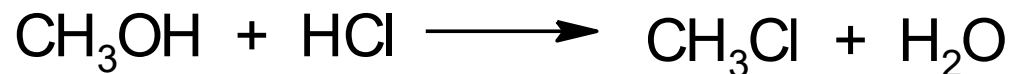


Chlorowanie
fotochemiczne

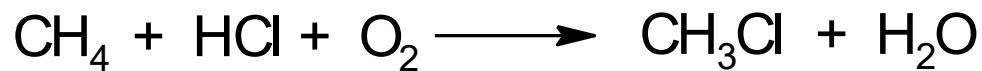
1 – chlorator termiczny, 2 – chłodnice wodne, 3 - 3 – absorber HCl , 4 – absorber alkaliczny (do absorpcji resztek HCl), 5 – chłodnice wodne, 6 – wieża susząca, 7 – pompa, 8, 9, 11, 12 – kolumny rektyfikacyjne, 10 – chlorator fotochemiczny

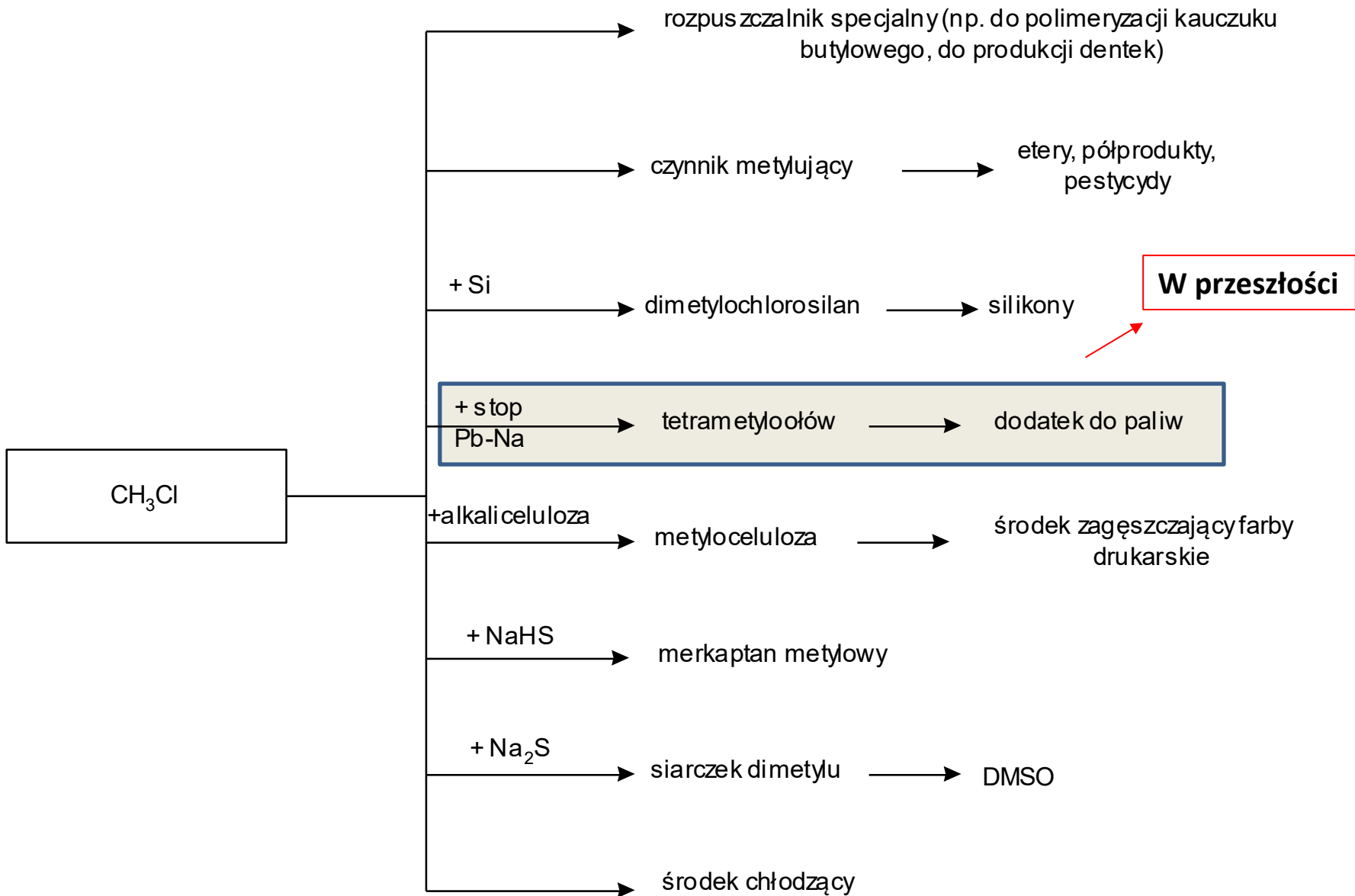
Inne możliwości wytworzenia chlorometanu

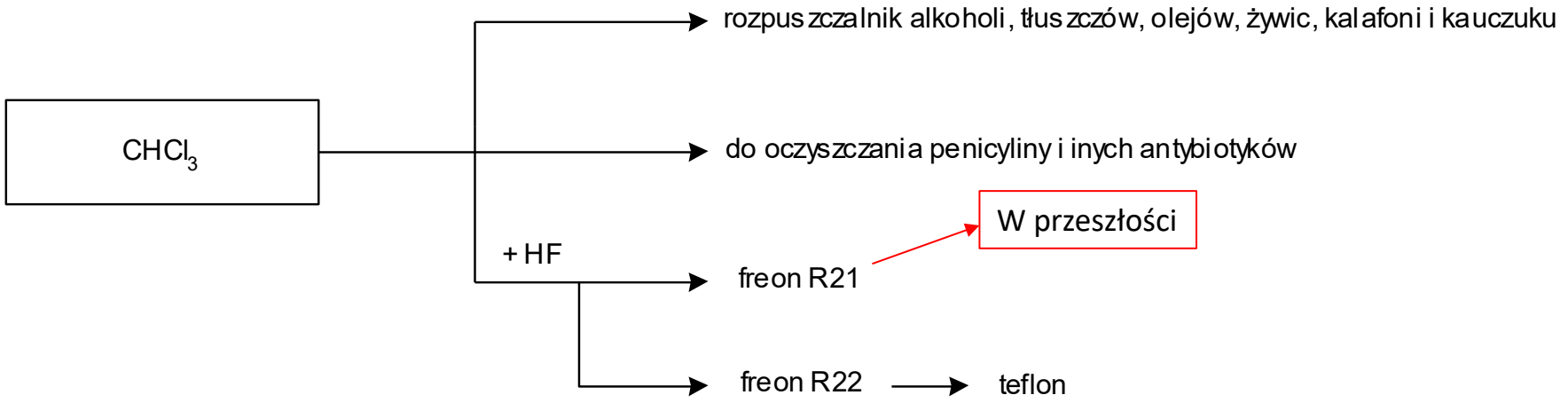
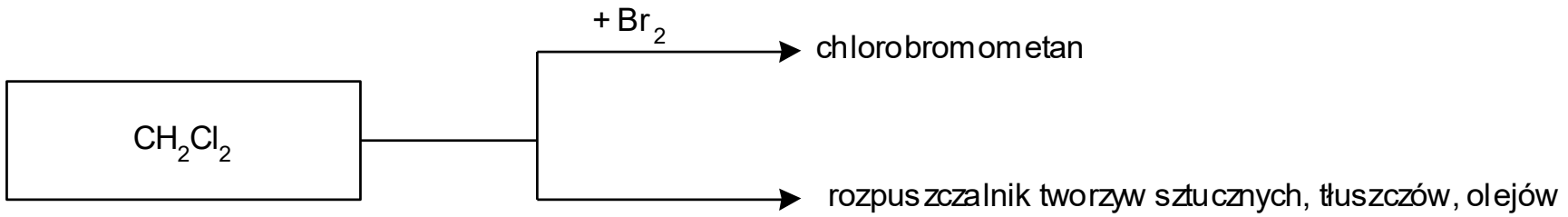
- Działanie chlorowodem na metanol wobec kwasu Lewisa jako katalizatora



- Katalityczne oksychlorowanie metanu (np. proces Transcat)

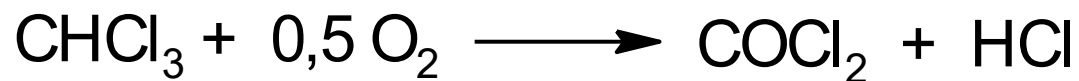


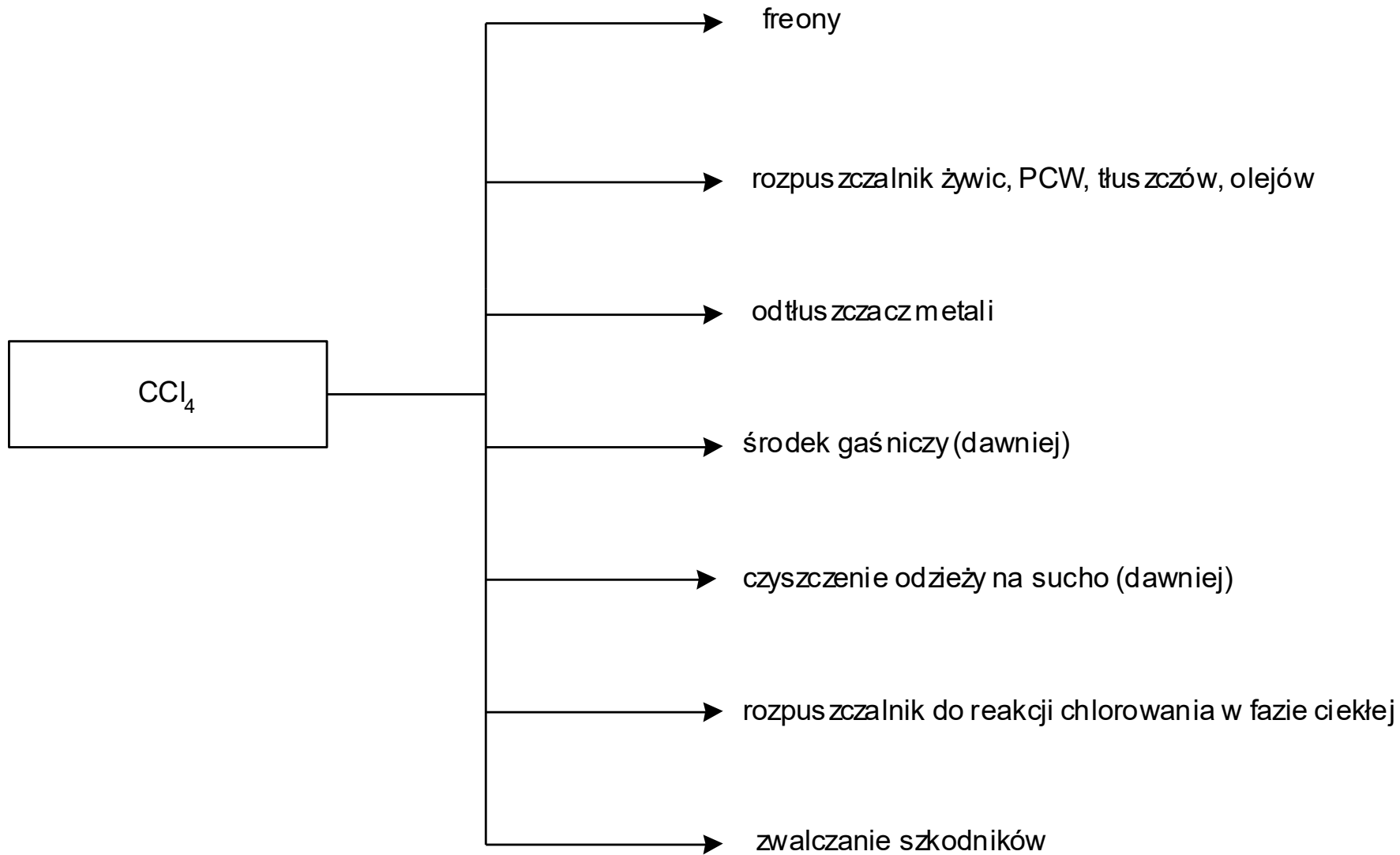




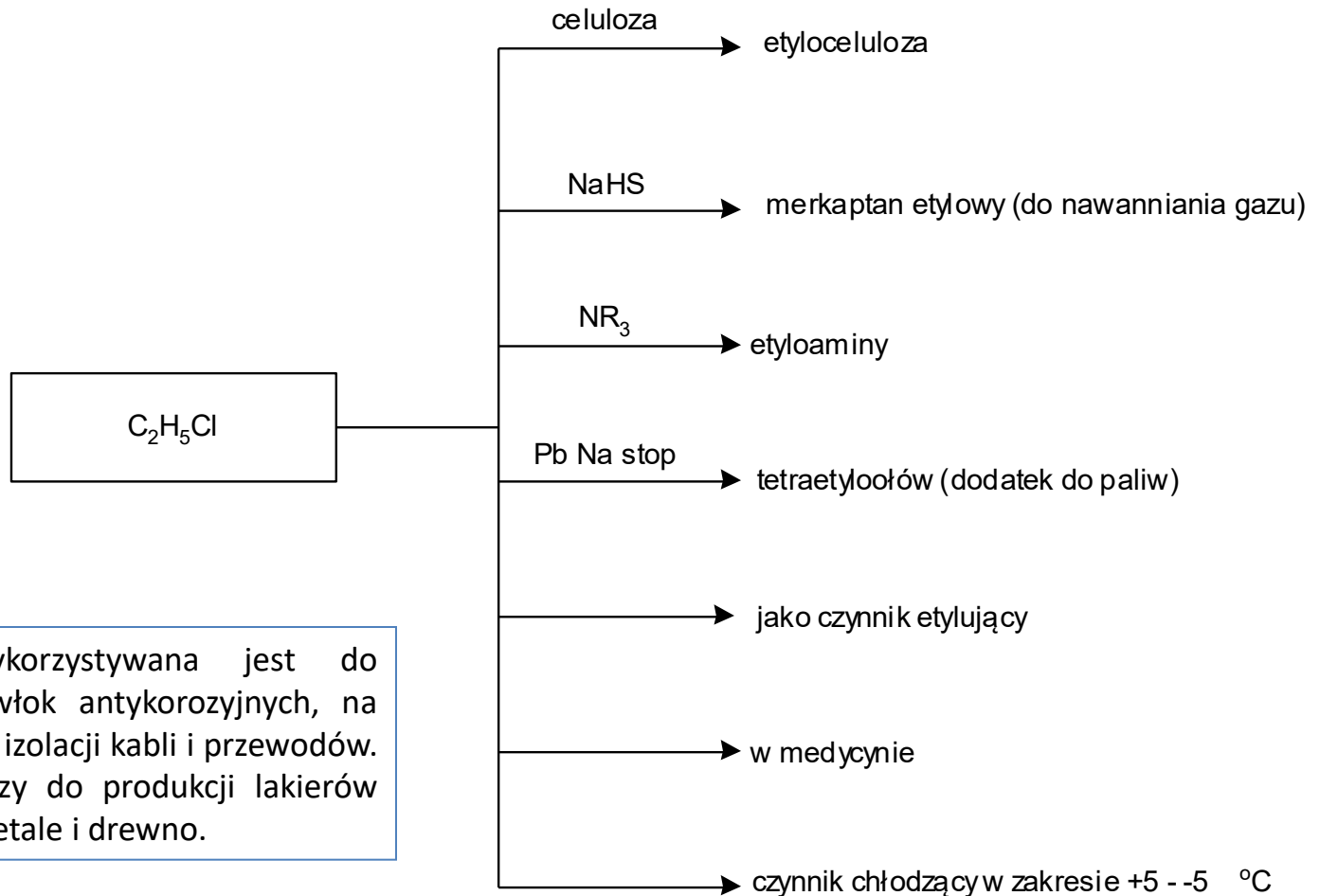
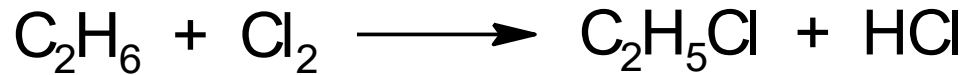
Chloroform

Przechowuje się go w butelkach ze szkła ciemnego, gdyż pod wpływem światła i tlenu atmosferycznego w wyniku rozkładu może tworzyć się silnie trujący fosgen.





Chlorowanie etanu metodą termiczną



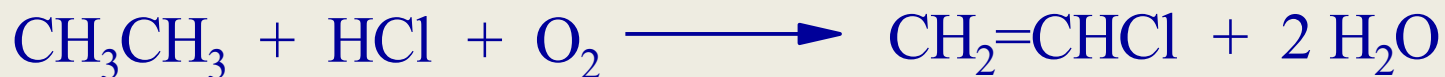
Etyloceluloza wykorzystywana jest do otrzymywania powłok antykorozyjnych, na części maszyn oraz izolacji kabli i przewodów. Surowiec lakierniczy do produkcji lakierów nanoszonych na metale i drewno.

Inne możliwości chlorowania etanu

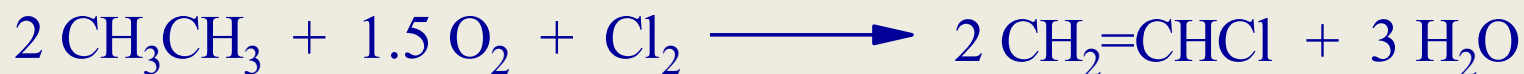
- ❑ *wysokotemperaturowe chlorowanie*

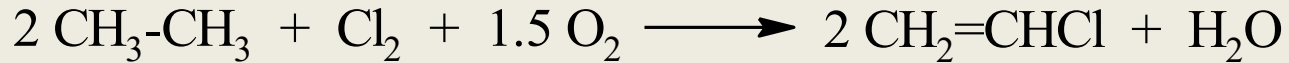


- ❑ *wysokotemperaturowe oksychlorowanie*



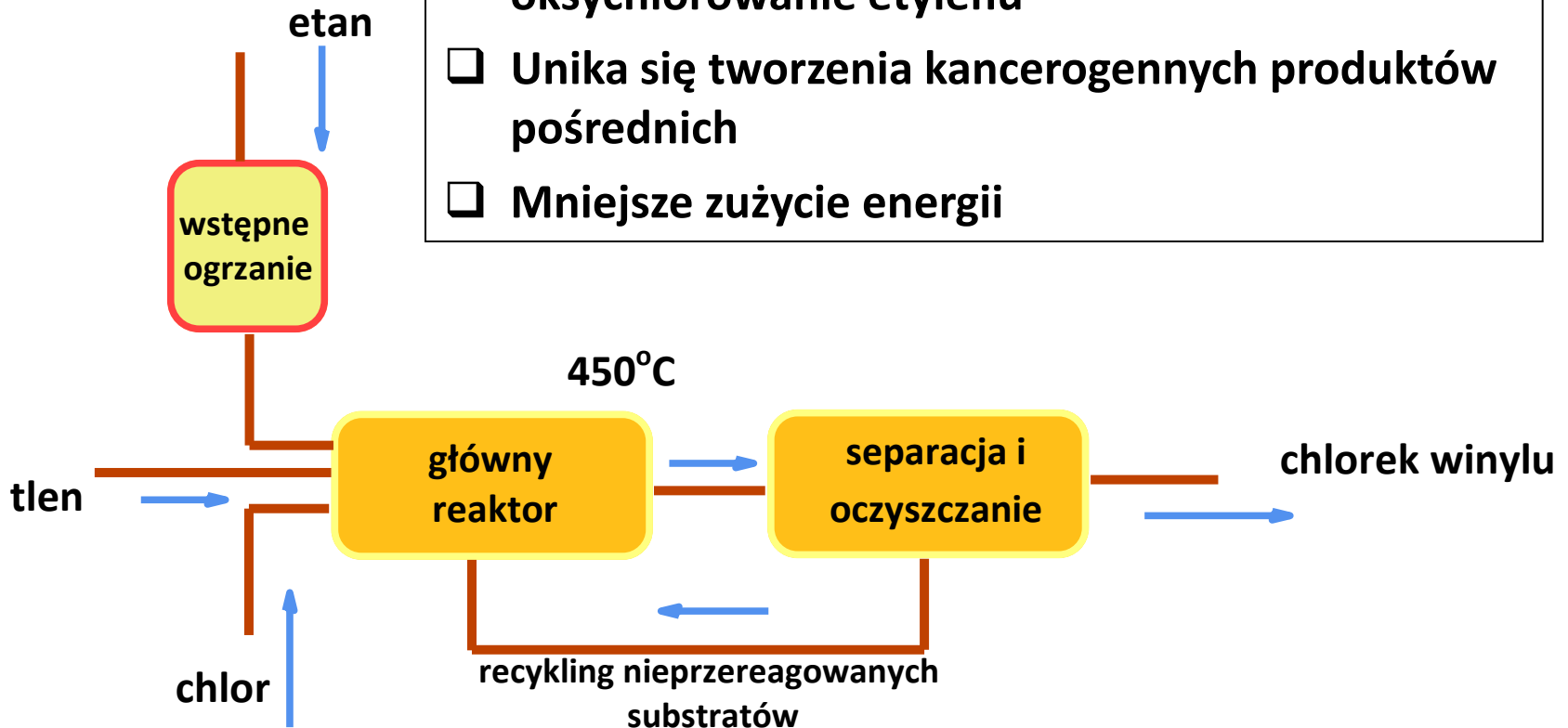
- ❑ *wysokotemperaturowe utleniające chlorowanie, będące kompilacją dwóch poprzednich przemian*





Zalety:

- Proces ok. 20% tańszy niż tradycyjne oksychlorowanie etylenu
- Unika się tworzenia kancerogennych produktów pośrednich
- Mniejsze zużycie energii

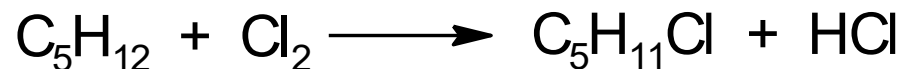




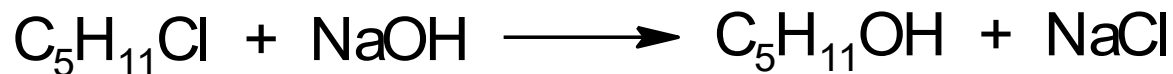
Najnowszy proces otrzymywania chlorku winylu – EVC (European Vinyls Corporation) – instalacja pilotowa 1000 t/r w Wilhelmshaven w Niemczech.



Chlorowanie pentanów (frakcji pentanowej z destylacji benzyny)



Hydroliza mieszaniny chloropentanów 10% roztworem NaOH (180-200°C, 1 MPa)
do mieszaniny alkoholi pentyłowych,



które wykorzystuje się do otrzymywania technicznego octanu pentylu,
rozpuszczalnika stosowanego w przemyśle lakierniczym do lakierów opartych na
estrach celulozy.

Chlorowanie ciekłych n-parafin (np. C_{10} - C_{18})

Przykładowe warunki chlorowania

- Reakcja w fazie ciekłej
- temperatura ok. 100°C (utrzymywana dzięki cyrkulowaniu części produktu).
- proces ciągły, w reaktorach kolumnowych,
- przeciwprąd materiałowy (od dołu gazowy chlor),

Chloroparafiny

- ❑ **Chloroparafina-13** - zawiera 12-15% wag. Chloru. Jest **czynnikiem alkilującym benzen** w procesie wytwarzania tzw. **kerylobenzenu** (C_{10} - C_{14}), półproduktu w **syntezie środków powierzchniowo-czynnych typu alkiloarylosulfonianów**.
- ❑ **Chloroparafiny ciekłe (40-49% Cl)** - dodatki modyfikujące właściwości farb i lakierów oraz olejów smarowych, oraz do produkcji plastyfikatorów (szczególnie poli(chlorku winylu)).
- ❑ **Stałe chloroparafiny (70-72% Cl)** - dodatki do mas plastycznych i kauczuków w celu „uodpornienia” ich na działanie ognia, czyli ognioodporne masy plastyczne.

Produkty chlorowania ciekłych i stałych mieszanin (frakcji) węglowodorów n-parafinowych, nie rozpuszczają się w wodzie i są dobrze rozpuszczalne w olejach naftowych i wielu rozpuszczalnikach aromatycznych.

Chlorowanie etylenu do 1,2-dichloroetanu

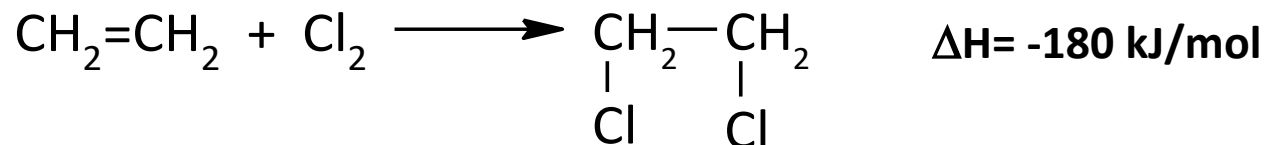
(największe tonażowo proces chlorowania)

- addycja chloru
- oksychlorowanie

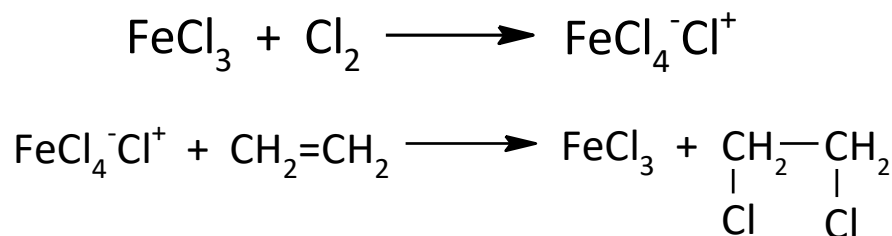
Zwykle oba procesy prowadzone są równolegle jako pierwszy etap otrzymywania chlorku winylu z etylenu.

1,2-Dichloroetan (EDC) - bezbarwna, trudno palna ciecz o temperaturze wrzenia 84°C. Dobrze rozpuszcza oleje, tłuszcze, asfalty, żywice, bitumy i kauczuki.

Chlorowanie



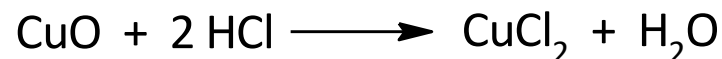
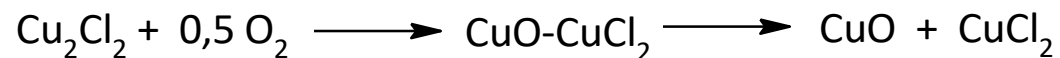
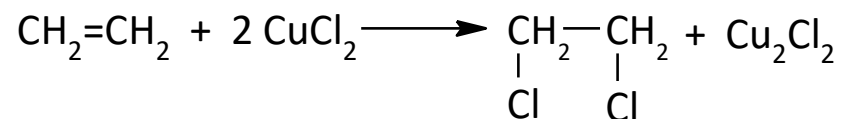
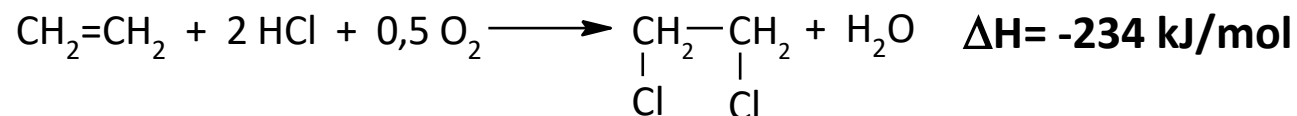
Aktywacja chloru katalizatorem Lewis'a



Warunki reakcji:

- faza ciekła,
- reaktor wieżowy barbotażowy,
- katalizator - **FeCl₃**, ZnCl₂ lub SbCl₃,
- temperatura - 40-70°C lub 120-130°C (wariant wysokotemperaturowy),
- ciśnienie - 0,4-0,5 MPa (wariant niskotemperaturowy),
- Selektywność tworzenia 1,2-dichloroetanu - 98% w przeliczeniu na etylen i 99% w przeliczeniu na chlor

Oksychlorowanie etylenu



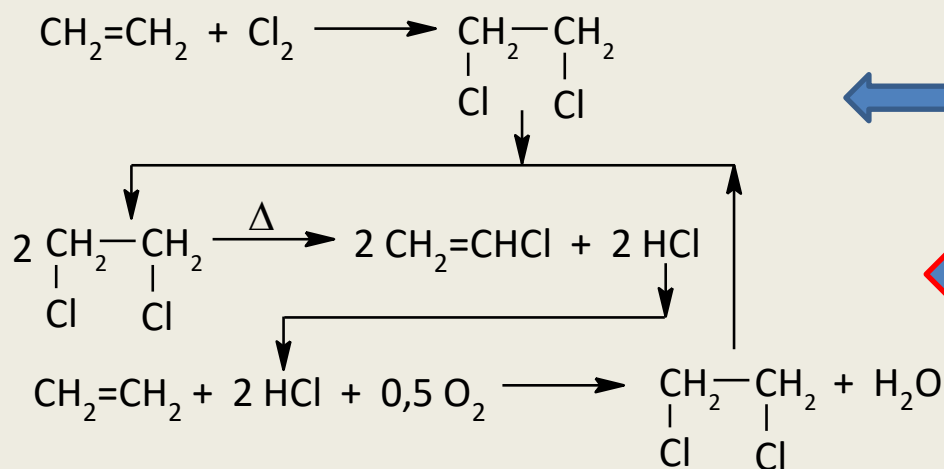
Do firm, które jako pierwsze przeprowadziły technicznie proces oksychlorowania należały *Gododrich, Dow i Monsanto* (w USA w 1964 r.).

Warunki procesu:

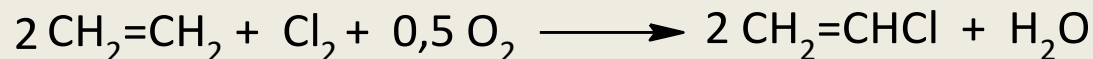
- faza gazowa,
- temperatura - 220-240°C,
- ciśnienie - 0,2-0,4 MPa,
- reaktor z fluidalnym złożem katalizatora (możliwy reaktor płaszczowo-rurowy),
- ciepło odbierane za pomocą węzownic "zanurzonych" w warstwie fluidalnej,
- przy 94-97% konwersji etylenu i 95-97% konwersji HCl, selektywność tworzenia 1,2-dichloroetanu dochodzi do 97%.
- Dla katalizatora w złożu stacjonarnym (reaktor płaszczowo-rurowy) - 93-97% konwersja etylenu i 94-95% HCl, selektywność tworzenia EDC 94%.

Produkty uboczne - chlorek winylu, chlorek etylu, 1,1-dichloroetan, chlorek winylidenu, *cis*- i *trans*-1,2-dichloroetyleny, trichloroetylen, chloral i wysokowrzące składniki.

Zbilansowane chlorowanie i oksychlorowanie etylenu do chlorku winylu

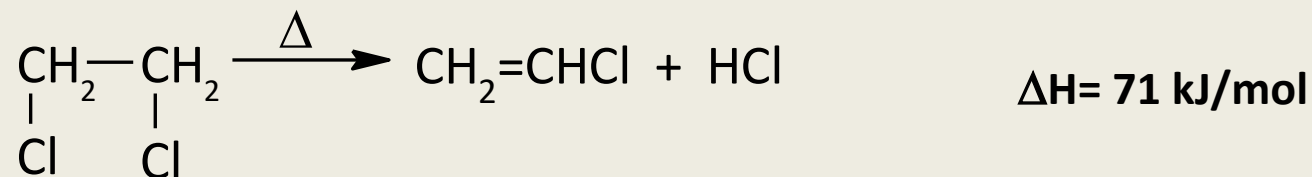


Sumarycznie:



Jest to najważniejsza metoda wytwarzania chlorku winylu

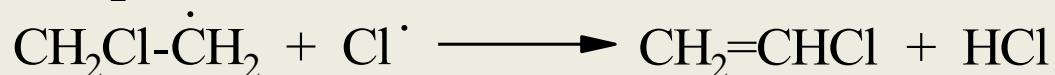
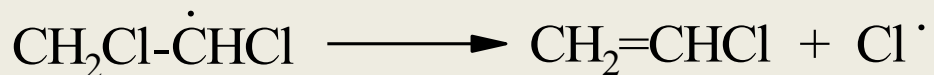
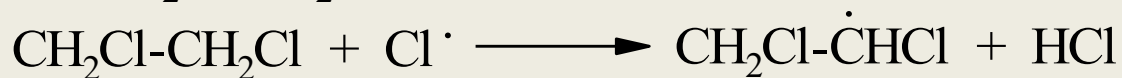
Termiczne dehydrochlorowanie 1,2-dichloroetanu



Dehydrochlorowanie alkaliczne EDC nie ma żadnego znaczenia przemysłowego!

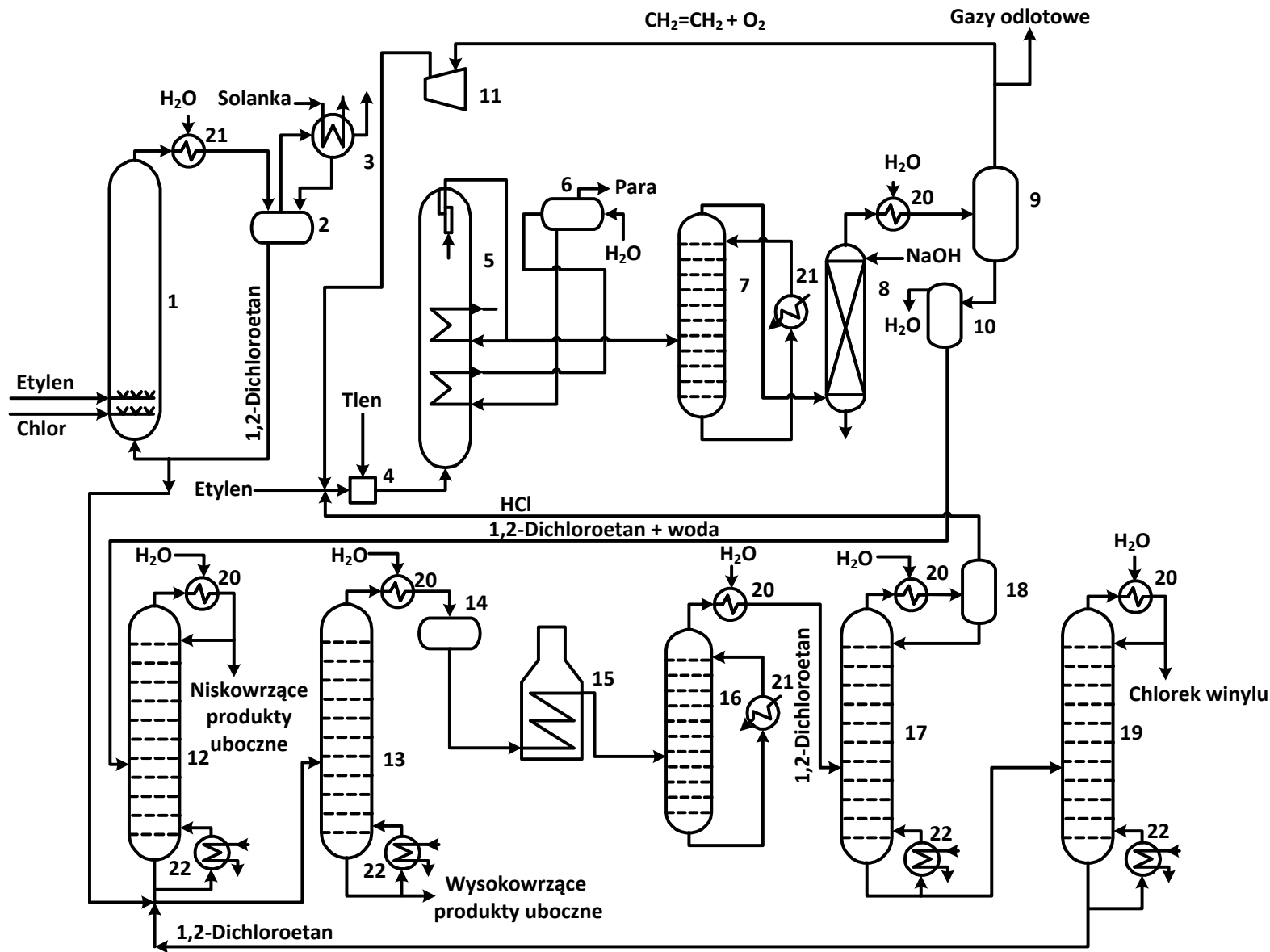


Mechanizm reakcji



Warunki dehydrochlorowania:

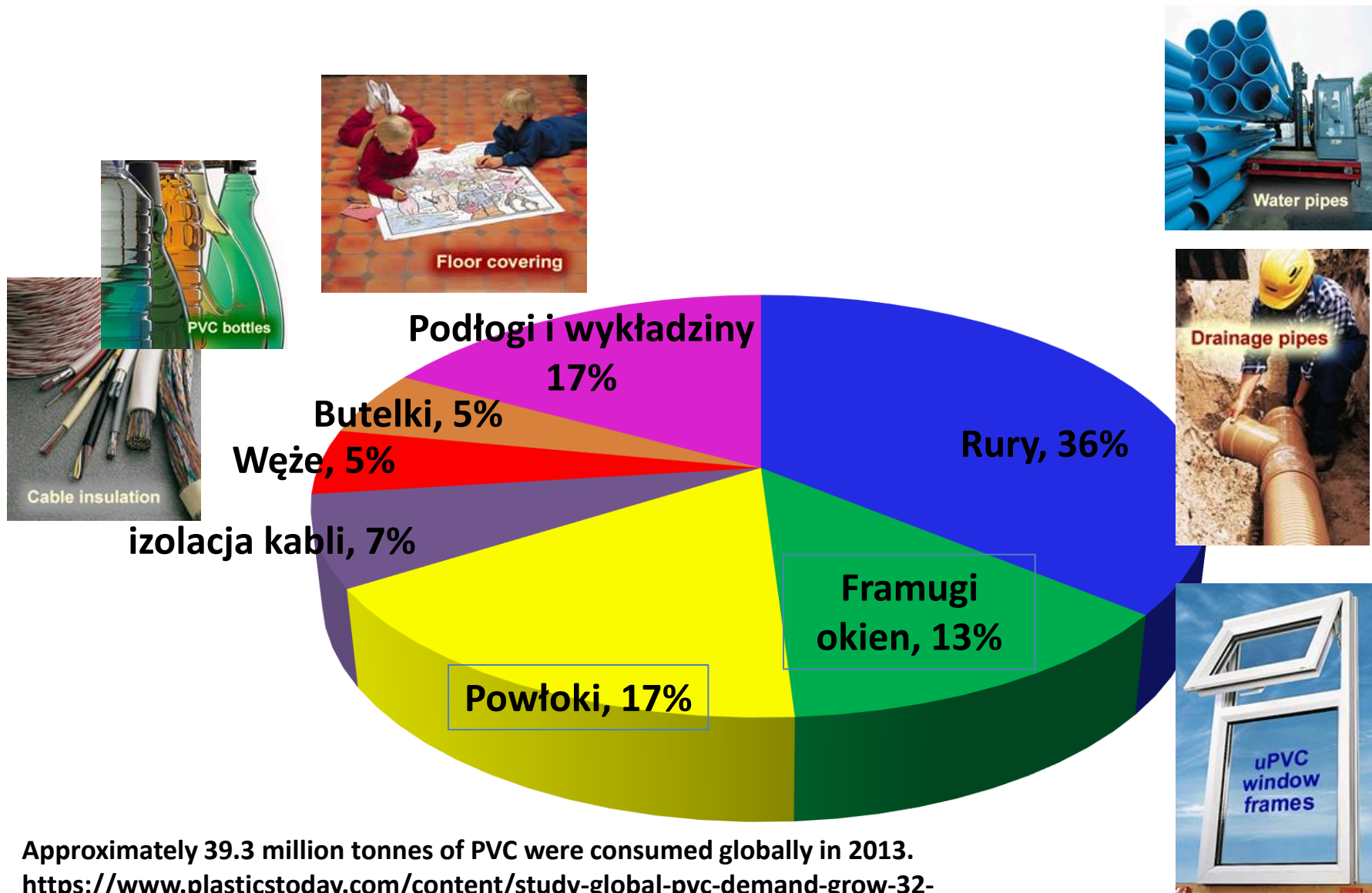
- reaktor rurowy
- Temperatura - 400-600°C (**preferowana 500-550°C**),
- Ciśnienie - 0,1-4 MPa.
- Średni czas przebywania reagentów w reaktorze - 10-20 s.
- Konwersja EDC - 50-60%; 98% selektywności.**



1 – reaktor chlorowania etylenu, 2, 9, 18 – separatory, 3 – chłodnica solankowa, 4 – mieszalnik, 5 – reaktor oksychlorowania etylenu, 6 – zbiornik para-kondensat, 7, 16 – chłodnice kolumnowe, 8 – absorber, 10 – oddzielacz, 11 – sprężarka, 12, 13, 17, 19 – kolumny rektyfikacyjne, 14 – zbiornik 1,2-dichloroetanu, 15 – piec rurowy, 20 – skraplacze, 21 – wymienniki ciepła, 22 – kotły parowe

The global VCM industry capacity was valued at 50.67 mtpa in 2021.

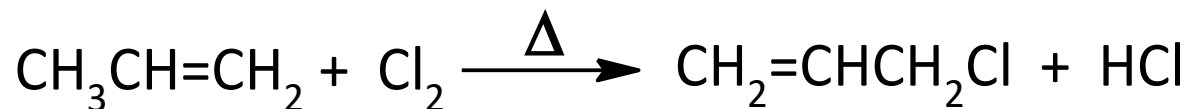
<https://www.globaldata.com/store/report/vinyl-chloride-monomer-market-analysis/>



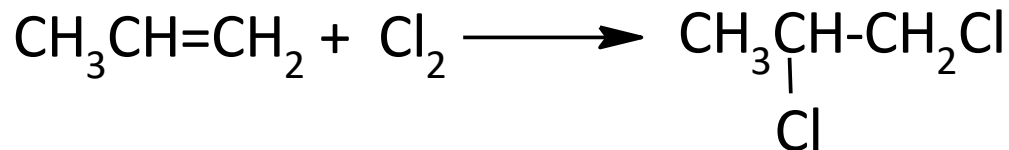
Approximately 39.3 million tonnes of PVC were consumed globally in 2013.
<https://www.plasticstoday.com/content/study-global-pvc-demand-grow-32-annually-through-2021/17670326321043>

Chlorowanie propylenu do chlorku allilu

Chlorek allilu jest bezbarwną, łatwopalną cieczą o charakterystycznym, ostrym zapachu, o temperaturze wrzenia 45°C. Jest wchłaniany do organizmu przez skórę, układ oddechowy i pokarmowy. Wykazuje działanie narkotyczne. Powoduje podrażnienia śluzówek, skóry. Przez skórę wchłania się szybko, powodując poparzenia.



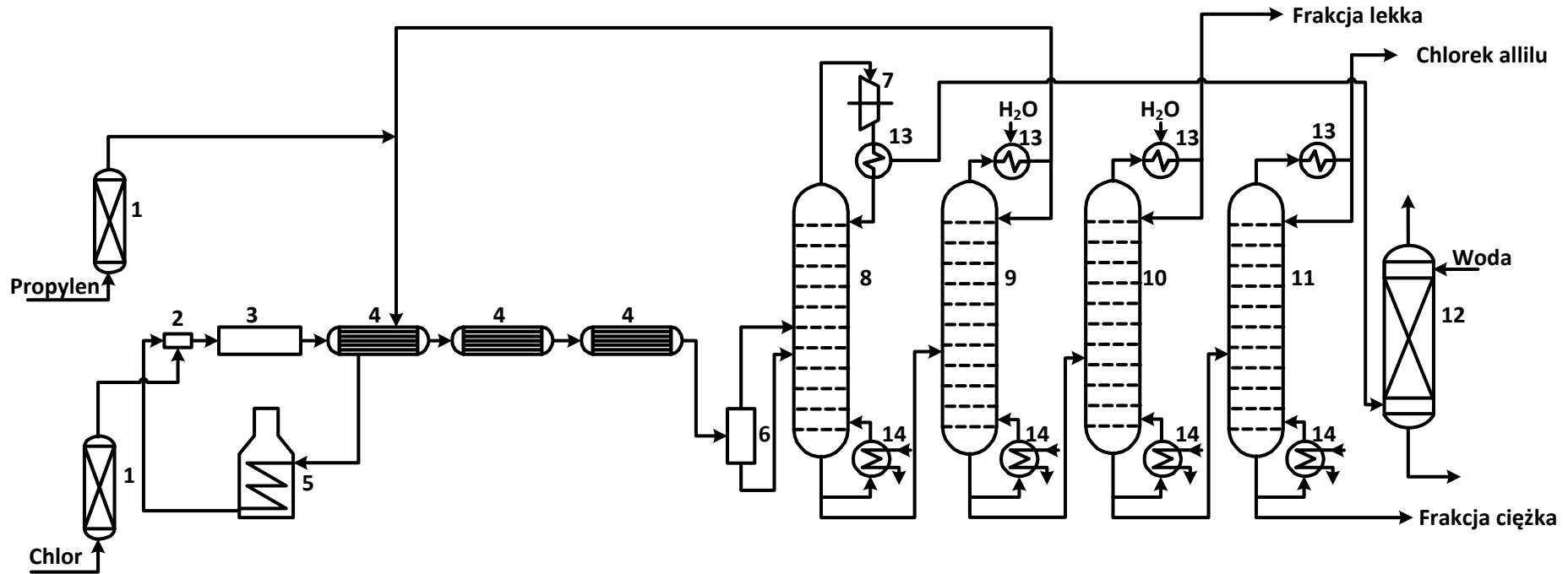
Reakcja uboczna:



Warunki procesu:

- Temperatura - > 350°C (ok. 500°C)
- Surowiec - 95% propylen, dobrze oczyszczony od propanu i innych węglowodorów,
- 5-6 moli propylenu na 1 mol chloru,
- Konwersja propylenu 24%, chloru 100%,
- Selektywność do chlorku allilu 86%,
- Wydajność chlorku allilu - 80%.
- Produkty uboczne - 1,2-dichloropropan, 2-chloropropen, i 1,3-dichloropropen.

Schemat instalacji chlorku allilu wg technologii opracowanej w Zakładach Chemicznych „Organika-Zachem” w Bydgoszczy (instalację zlikwidowano kilka lat temu)



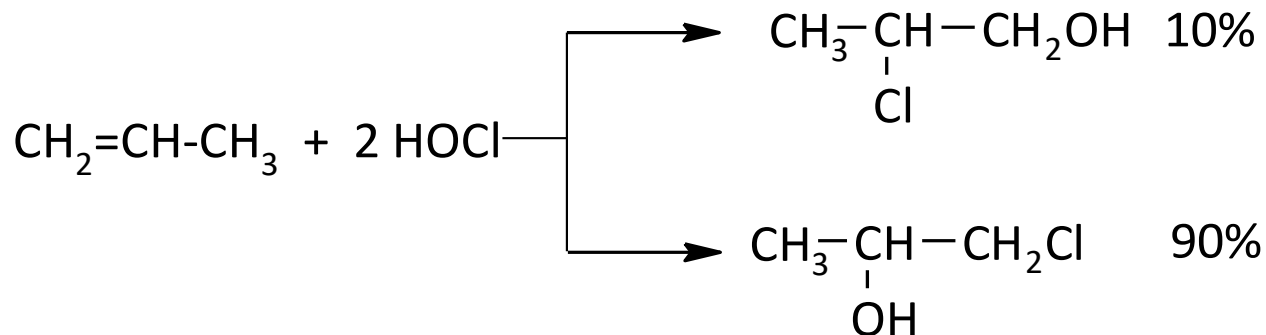
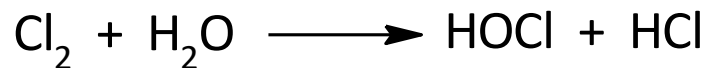
1 – adsorbery, 2 – mieszalnik, 3 – chlorator, 4 – przeponowe wymienniki ciepła, 5 – piec rurowy, 6 – zbiornik, 7 – sprężarka, 8-11 – kolumny rektyfikacyjne, 12 – absorber, 13 – chłodnice, 14 – kotły parowe

Zastosowanie chlorku allilu

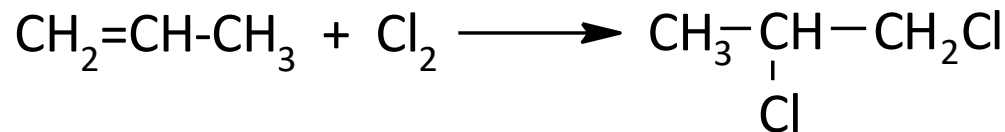
- ❑ **epichlorohydryna (najważniejszy kierunek przerobu chlorku allilu),**
- ❑ **alkohol allilowy,**
- ❑ **czynnik allilujący, np. skrobia allilowa, ftalan diallilu, silikony allilowe i aletryna (środek ochrony roślin).**
- ❑ **polimeryzuje w obecności katalizatorów typu Friedla-Craftsa, tworząc polimery wykorzystywane do impregnacji papieru i drewna oraz jako kleje, smary i lakiery.**

CHLOROHYDROKSYLOWANIE

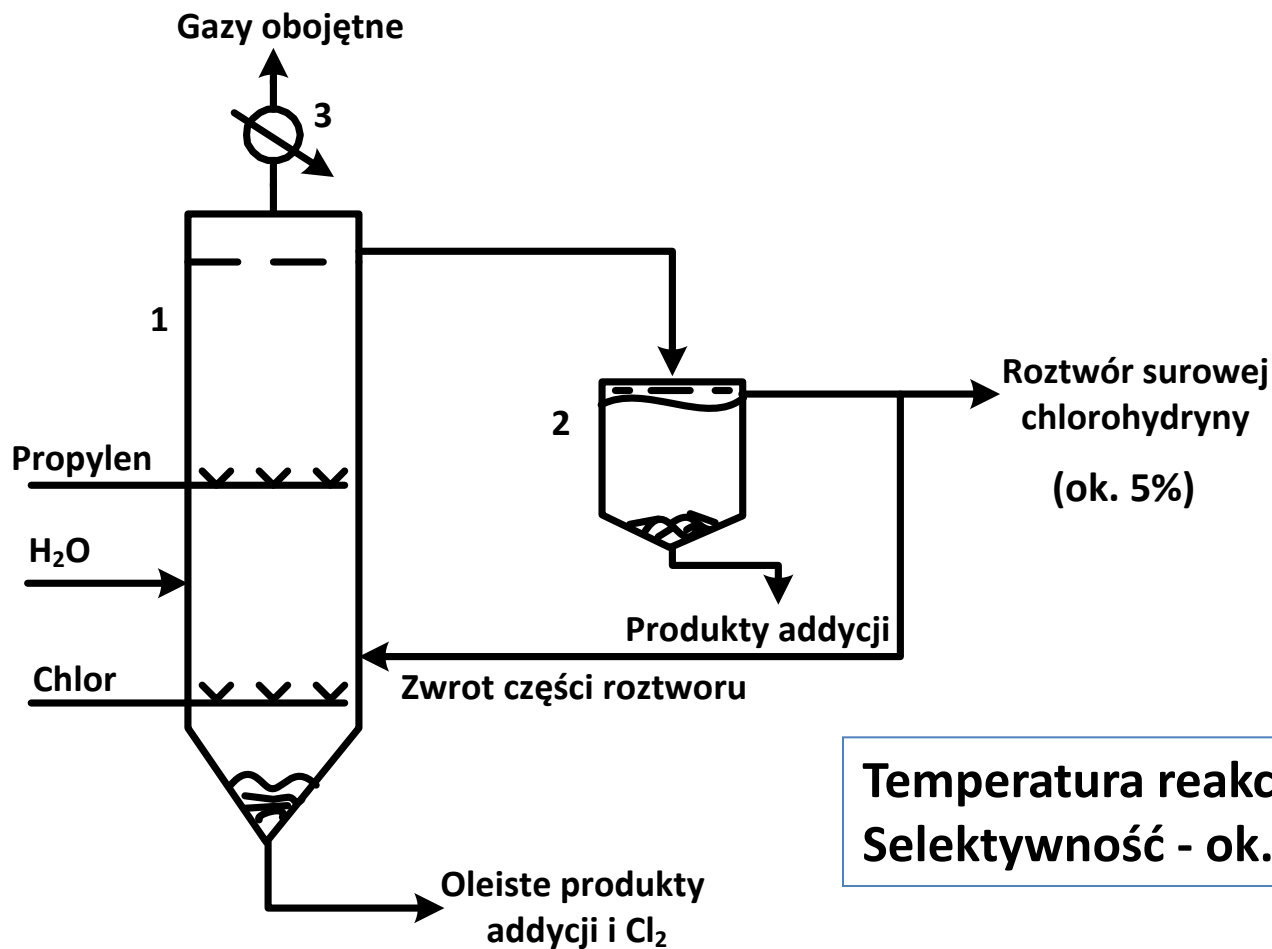
CHLOROHYDRYNA PROPYLENU Z PROPYLENU (etap I w syntezie tlenku propylenu metodą chlorową)



Reakcja uboczna:



Schemat węzła chlorohydroksylowania

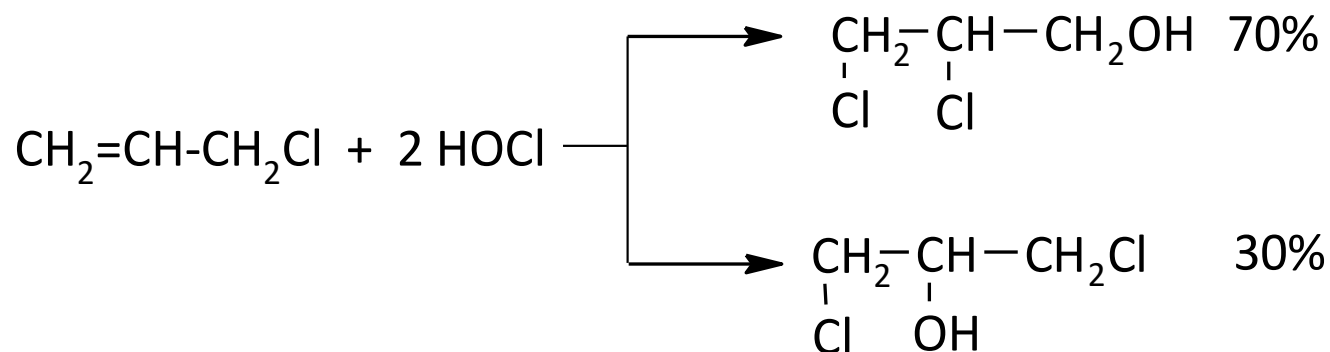


1 – reaktor chlorohydroksylowania, 2 – separator-łapacz kropeł produktów oleistych, 3 – chłodnica zwrotna

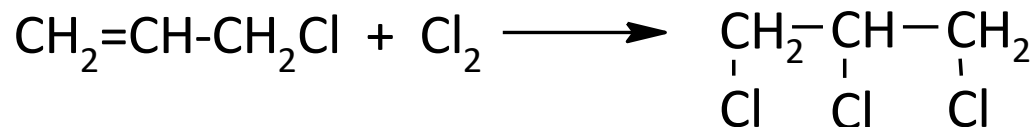
CHLOROHYDROKSYLOWANIE

CHLOROHYDROKSYLOWANIE CHLORKU ALLILU

(etap I w syntezie epichlorohydryny)

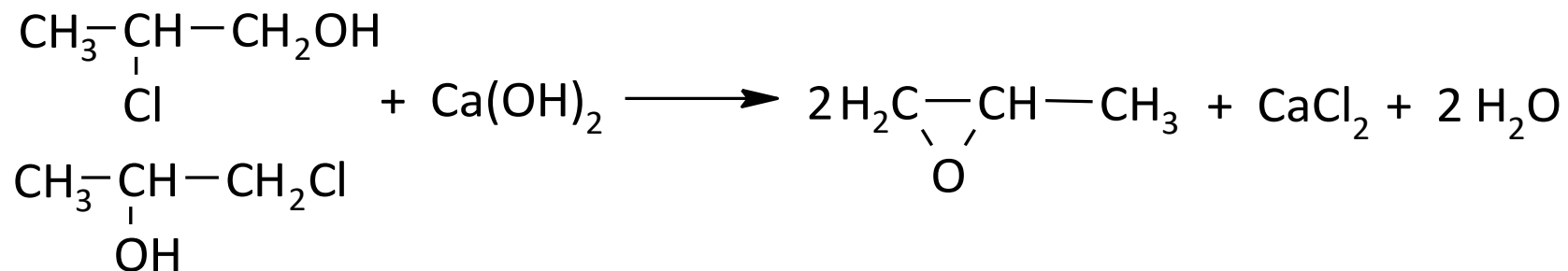


Reakcja uboczna:



Temperatura procesu – 35-40°C

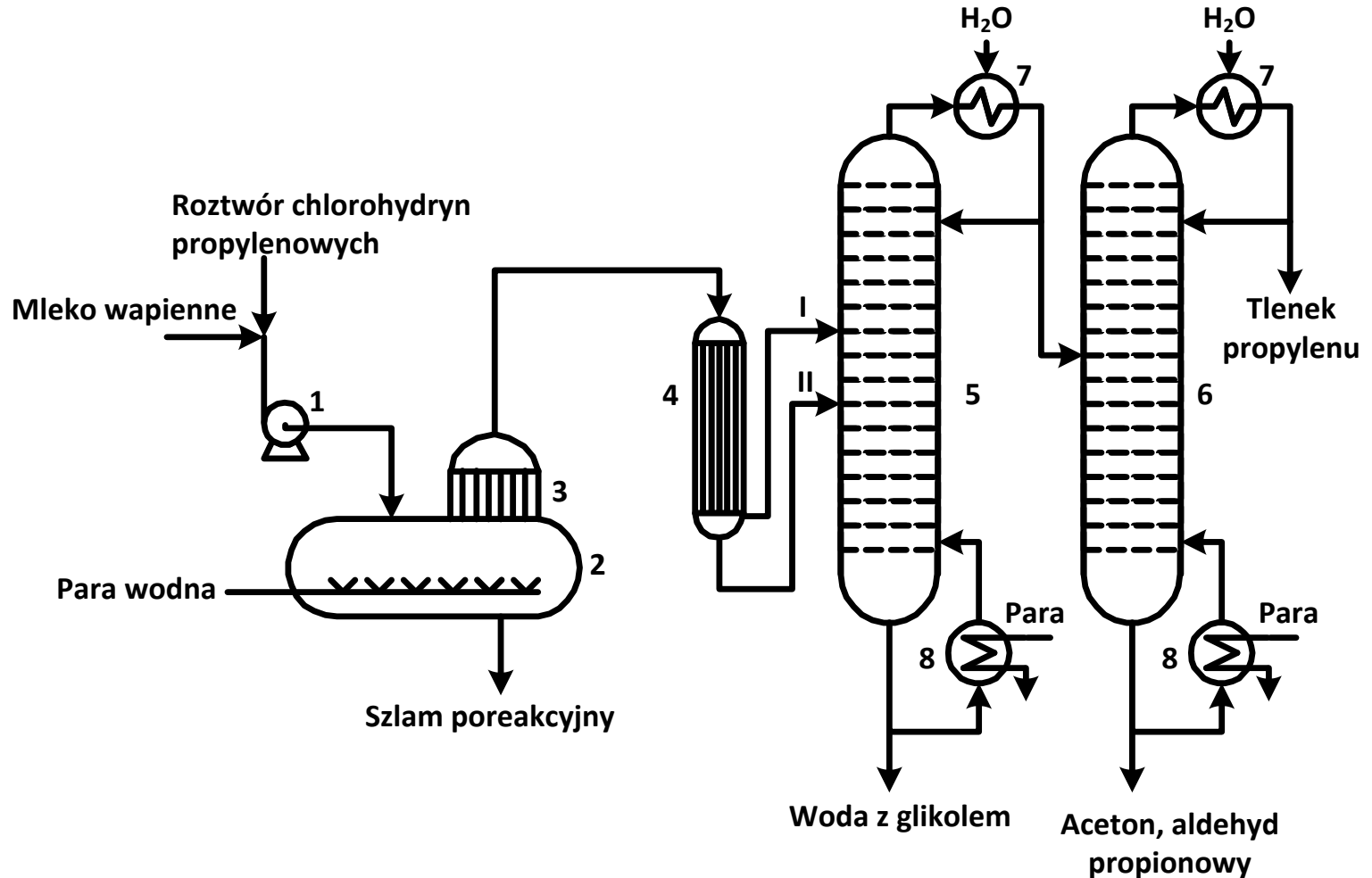
DEHYDROCHLOROWANIE CHLOROHYDRYNY PROPYLENU



Warunki:

- nadmiar Ca(OH)_2 do 20%,
- temperatura procesu na poziomie 100°C .
- intensywne ogrzewanie za pomocą żywej pary wodnej,
- wydajność procesu wynosi ok. 92-93%.

Schemat instalacji produkcji tlenku propylenu metodą chlorohydrynową (węzeł dehydrochlorowania)



1 – pompa mieszająca, 2 – reaktor, 3 – deflegmator, 4 – chłodnica, 5, 6 – kolumny rektyfikacyjne, 7 – chłodnice wodne, 8 – kotły parowe, I – surowy produkt reakcji w postaci par, II – surowy produkt reakcji w postaci skroplonej

PRODUKCJA I ZASTOSOWANIE TLENKU PROPYLENU

The global Propylene Oxide (PO) market demand stood at 11.9 million tonnes in 2022 and is expected to grow at a CAGR of 5.63% during the forecast period until 2032.

<https://www.chemanalyst.com/industry-report/propylene-oxide-po-market-755>

Metoda chlorohydrynowa – ok. 40%

Najwięksi producenci TP:

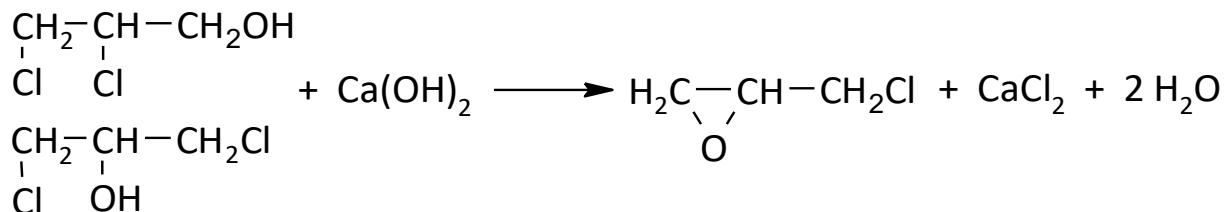
- ❑ **ARCO Chemical Company** (40% światowej produkcji), wykorzystuje metody nadtlenkowe,
- ❑ **Dow (31%) – TP metodą chlorohydrynową,**
- ❑ **Shell** – ok. 4% światowej produkcji

-
- ❑ tworzywa sztuczne (głównie elastyczne pianki poliuretanowe) (60%).
 - ❑ glikol propylenowy (20%).
$$\text{HO}-\left(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{O}\right)_n-\text{H}$$
 - ❑ eter glikolowy, polietery, poliole, niejonowe związki powierzchniowo-czynne, alkohol allilowy, aldehyd propionowy, węglan propylenu oraz izopropanoloaminy (stosowane w syntezie środków zwilżających).
 - ❑ płyny hydrauliczne, kauczuki propylenowe, specjalne oleje smarowe i zmiękczające, a także ciecze hydraulicznych, nośniki ciepła, produkty farmaceutyczne i kosmetyczne.

ZASTOSOWANIE TLENKU PROPYLENU

- Glikole polipropylenowe; tworzywa sztuczne (głównie elastyczne pianki poliuretanowe) (60%).
- glikol propylenowy (20%).
- eter glikolowy, polieter, poliole, niejonowe związki powierzchniowo-czynne, alkohol alilowy, aldehyd propionowy, węglan propyleny oraz izopropanoloaminy (stosowane w syntezie środków zwilżających).
- płyny hydrauliczne, kauczuki propylenowe, specjalne oleje smarowe i zmiękczające, a także cieczy hydraulicznych, nośniki ciepła, produkty farmaceutyczne i kosmetyczne.

DEHYDROCHLOROWANIE DICHLOROHYDRYNY GLICERYNY

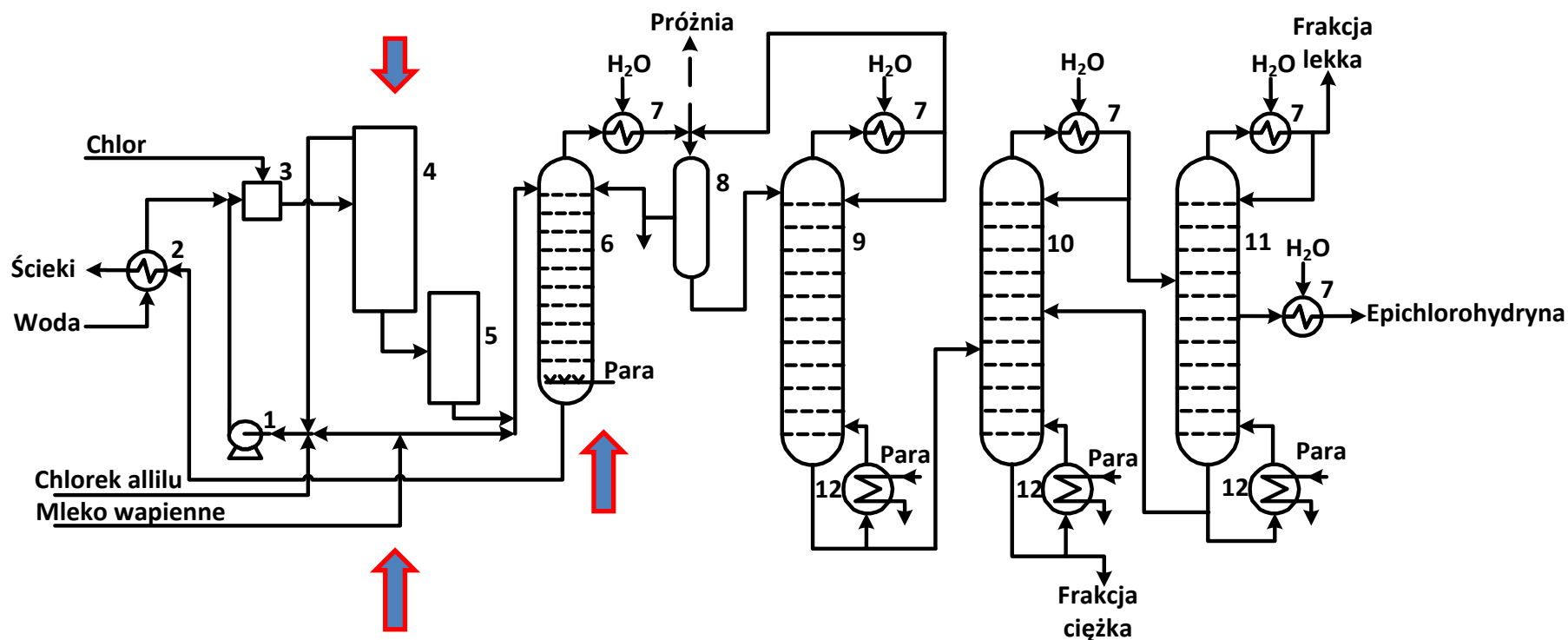


☐ temperatura 50-70°C

EPICHLOROHYDRYNA (1-chloro-2,3-epoksypropan)

1. ciecz o temperaturze wrzenia 117°C. Stwarza zagrożenie pożarowe.
2. przenika do organizmu drogami oddechowymi, przewodem pokarmowym i przez skórę kumulując się w organizmie. Pary działają drażniąco na błony śluzowe oczu powodując zmętnienie, a nawet martwicę rogówki. Działając na skórę wywołują jej podrażnienie i zmiany uczuleniowe. Bezpośredni kontakt cieczy ze skórą powoduje pieczenie, silny ból, stany zapalne skóry i występowanie pęcherzy.
3. jest zaliczana do substancji prawdopodobnie rakotwórczych.
4. gwałtownie polimeryzuje w podwyższonej temperaturze lub w wyniku kontaktu z inicjatorami typu nadtlenuków, kwasów i zasad i halogenków metali. Energicznie reaguje z alkoholem etylowym. W stanie bezwodnym nadżera glin, a w obecności wilgoci powoduje silną korozję stali z wydzieleniem wodoru.

Schemat instalacji produkcji epichlorohydryny z chlorku allilu



1 - pompa, 2 - wymiennik ciepła, 3 - mieszalnik, 4 – reaktor chlorohydroksylowania, 5 - zbiornik, 6 - kolumnowy reaktor dehydrochlorowania, 7 - chłodnice wodne, 8 - separator, 9, 10, 11 - kolumny rektyfikacyjne, 12 - kotły parowe

ZASTOSOWANIE EPICHLOROHDYDRYNY

- do produkcji żywic epoksydowych,
- syntetycznej gliceryny (dawniej),
- kauczuków epichlorohydrynowych,
- wymiennicy jonowych,
- rozpuszczalników reaktywnych
- stabilizator polimerów, zawierających chlor

Główni producenci epichlorohydryny: *Dow Chemical, Shell, Ciba Geigy, Kashima Chemical, Showa Denko, Asahi Glass, Solvay.*

Tetrachloroetan z acetylenu – chlorowanie acetylenu

Chlorowanie acetylenu w fazie ciekłej:



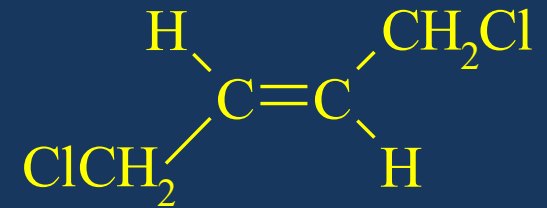
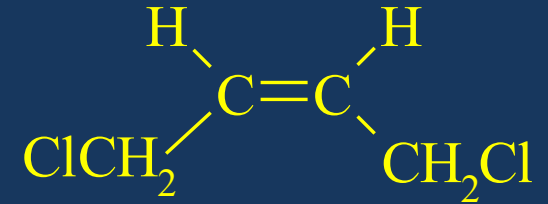
Bezpośrednie zetknięcie acetylenu z chlorem



Trichloroetylen z tetrachloroetanu



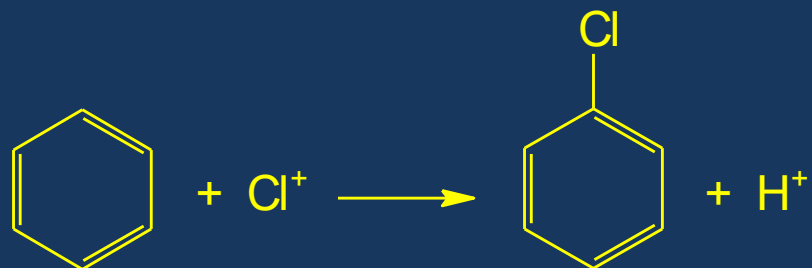
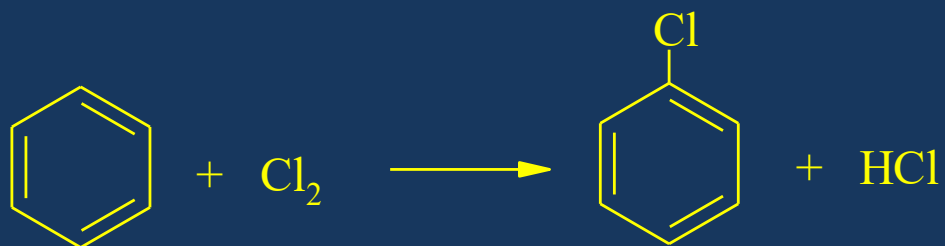
Chlorowanie butadienu



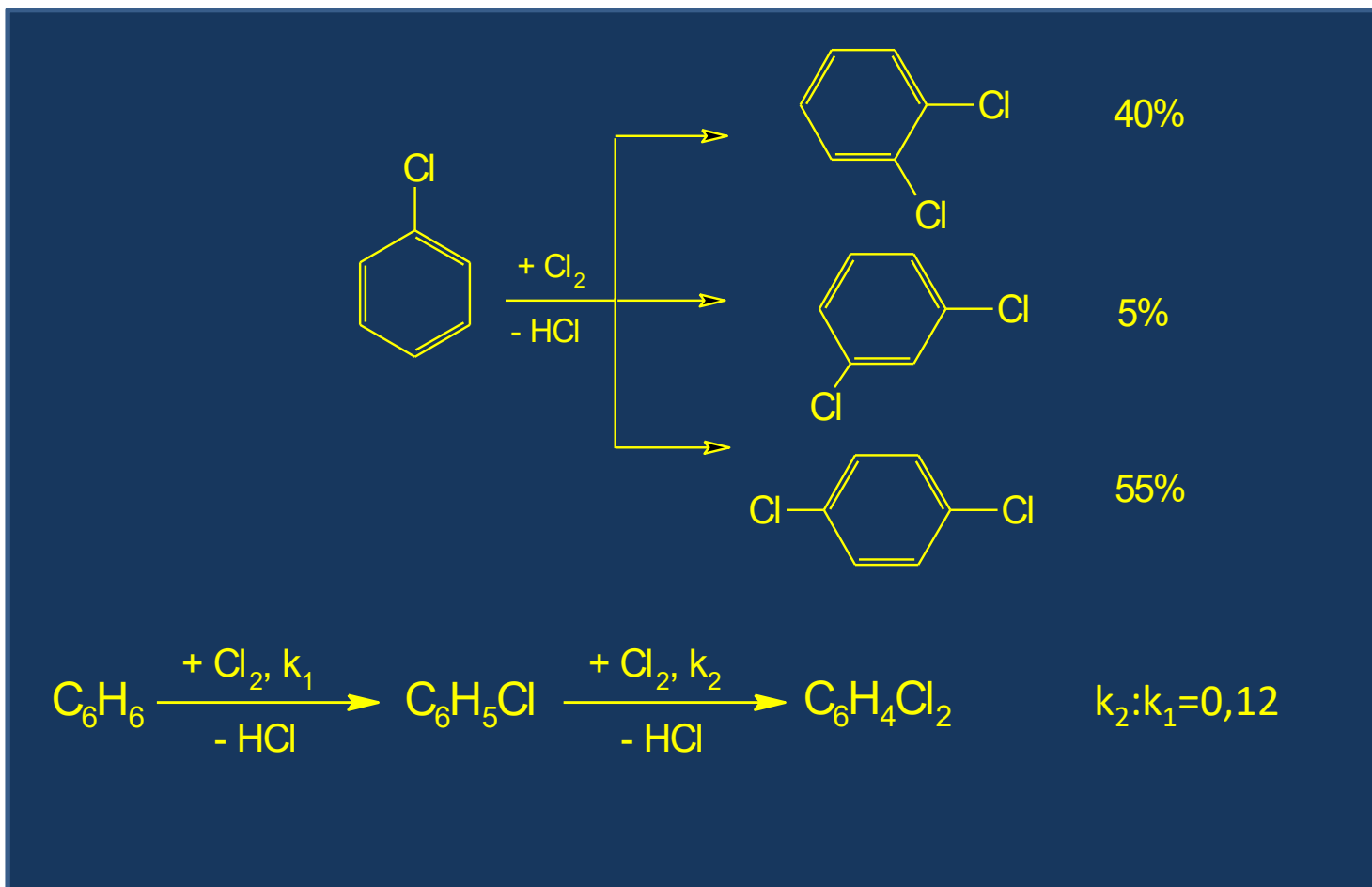
- proces bez katalizatora
- w fazie gazowej

Chlorowanie węglowodorów aromatycznych

- Chlorowanie w obecności katalizatorów



Chlorowanie węglowodorów aromatycznych

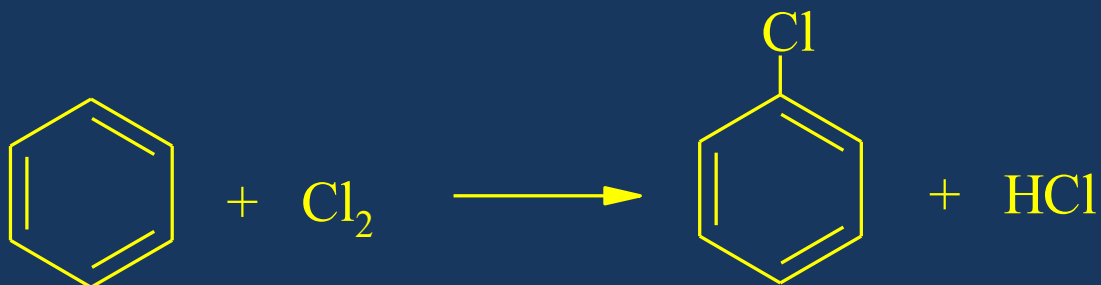


Ok. 70% wydajność monochlorobenzenu przy nieznacznym nadmiarze benzenu w stosunku do chloru.

CHLOROBENZEN

Bezbarwna cieczą o słabym zapachu migdałów. Jest związkiem palnym, a przy paleniu tworzy się dużo sadzy i wydziela chlorowodór. Ma słabe właściwości narkotyczne.

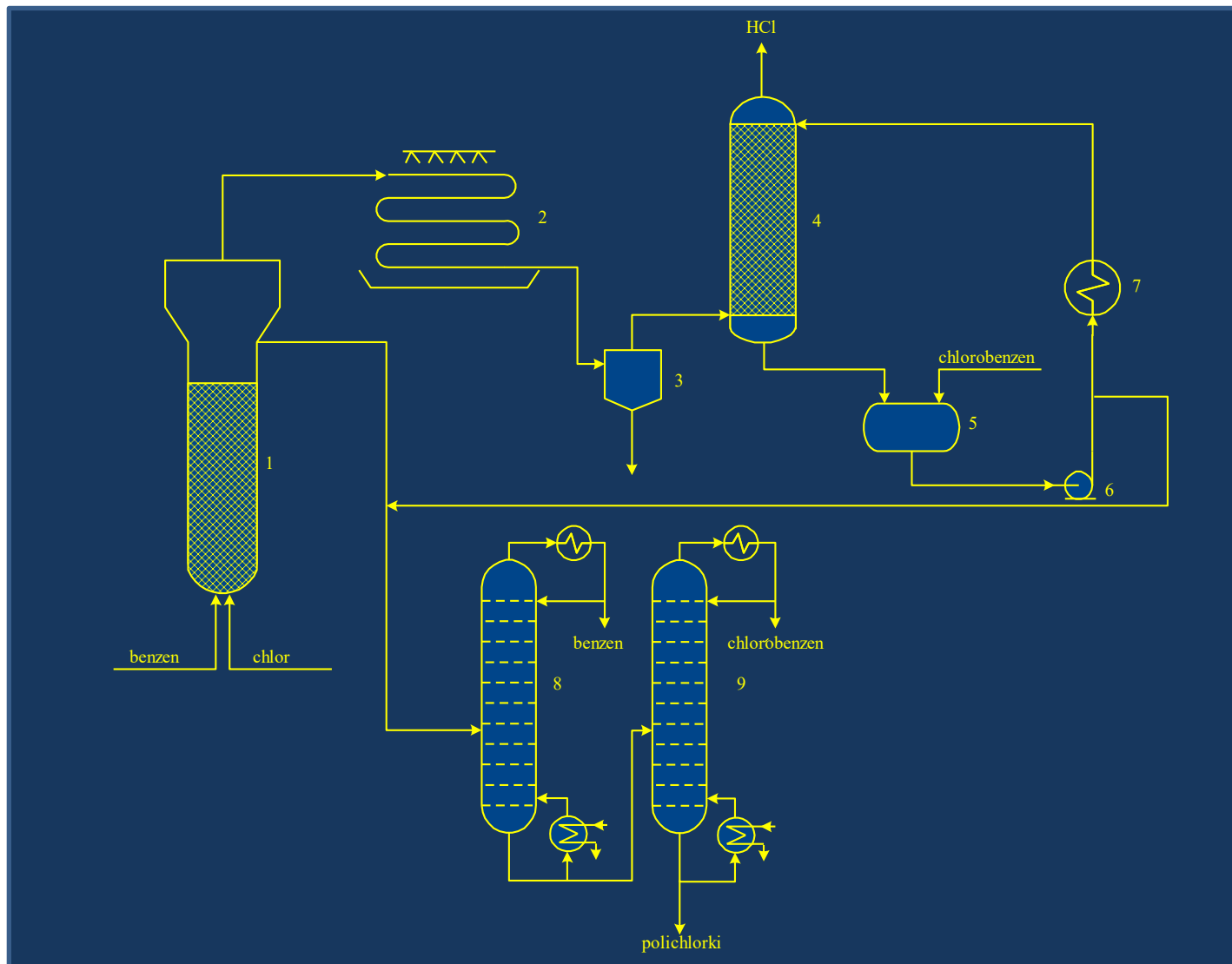
Chlorowanie benzenu



Warunki:

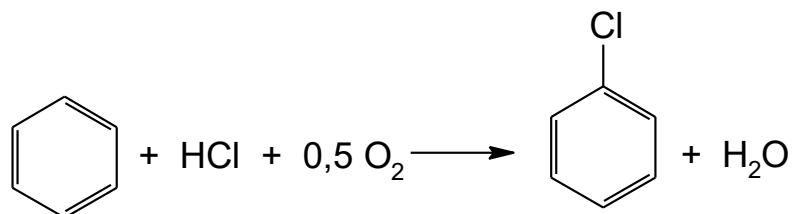
- Faza ciekła,
- **Katalizator – wióry żelazowe,**
- Surowiec - benzen pozbawiony typowych zanieczyszczeń: tiofenu, siarkowodoru oraz wilgoci.
- chlorowania w stanie wrzenia mieszaniny reakcyjnej.
- nadmiar benzenu; odparowanie części benzenu oraz pewnej ilości utworzonego chlorobenzenu utrzymuje temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 76-83°C.
- przy konwersji benzenu ok. 50% ilość polichloropochodnych benzenu w chlorobenzenie 3,5-4,5%

Schemat instalacji produkującej chlorobenzen z benzenu



1 – chlorator, 2 – chłodnica ociekowa, 3 – separator, 4 – absorber, 5 – zbiornik, 6 – pompa, 7 – chłodnica solankowa, 8, 9 – kolumny rektyfikacyjne

Oksychlorowanie benzenu



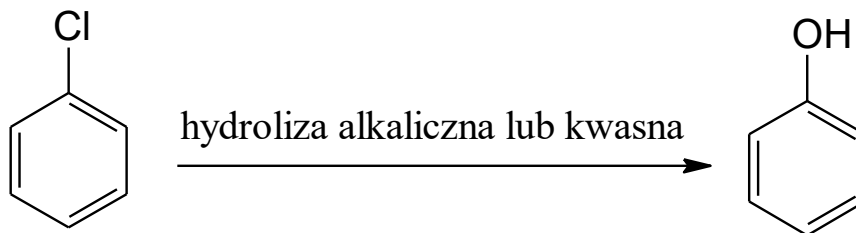
Warunki:

- faza gazowa
- temperatura 235-245°C,
- katalizator: chlorki miedzi(I) lub żelaza(II) osadzone na tlenku glinu lub pumeksie.
- stosunek molowy benzenu, chlorowodoru i tlenu wynosi - 10:2:3.
- stopień przemiany benzenu na jeden cykl wynosi 10-15%.
- wydajność 95-98% chlorobenzenu i 2-5% dichlorobenzenów (stosunek p-i o-dichlorobenzenu - 7:3).

W Polsce chlorobenzen produkowany jest przez **PCC Rokita SA** w części zwanej **Kompleks Chloru** (dawniej Zakłady Chemiczne „Rokita”). Koproduktami są p- i o-dichlorobenzen.

ZASTOSOWANIE CHLOROBENZENU

⌘ Otrzymywanie fenolu (stara metoda)



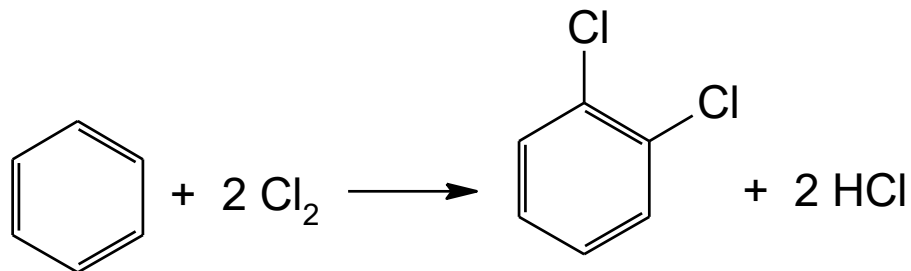
⌘ Otrzymywanie barwników anilinowych (poprzez tworzenie chloronitrobenzenów)

⌘ Otrzymywanie preparatów salicylowych itp.

⌘ stosowany jako rozpuszczalnik etylocelulozy, pokostów, lakierów i wielu żywic.

⌘ dawniej w syntezie DDT

Wielochloropochodne benzenu



o-Dichlorobenzen – ma właściwości owadobójcze

p-Dichlorobenzen - do produkcji p-chlorostyrenu, jako składnik środków owadobójczych oraz jako środek odwaniania, np. instalacje sanitarne.

1,2,4-trichlorobenzen - jako wysokowrzący rozpuszczalnik, dodatek do cieczy izolacyjnych i chłodniczych.

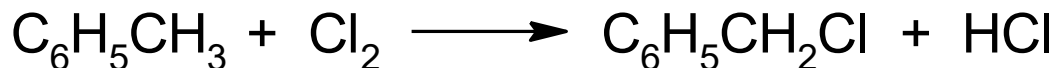
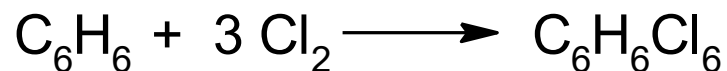
1,2,4,5-tetrachlorobenzen – jako środek obniżający temperaturę zastygania olejów technicznych (np. izolacyjnych), a także jest stosowany jako herbicyd.

Chlorowanie węglowodorów aromatycznych

□ chlorowanie rodnikowe

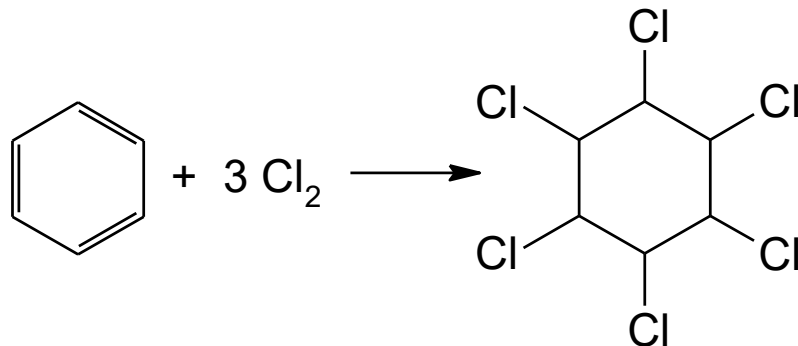


Podstawienie wodoru chlorem w pierścieniu ma miejsce dopiero w temperaturach powyżej 400°C.



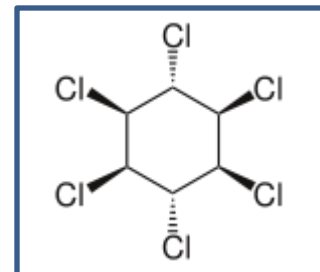
Chlorowanie grupy metylowej toluenu zachodzi już w temperaturze 100-110°C.

Heksachlorocykloheksan z benzenu



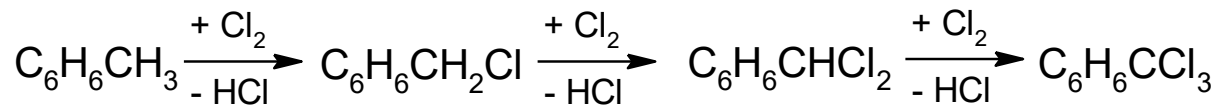
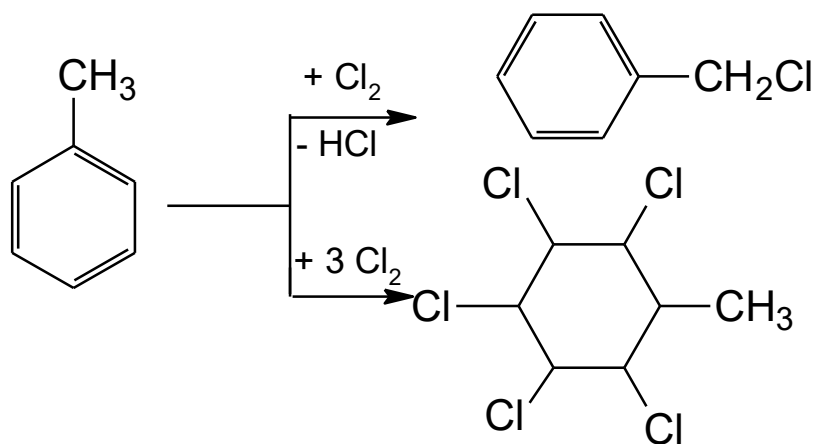
- chlorowania w temp. 35-40°C, bez katalizatora, przy naświetlaniu mieszaniny reakcyjnej promieniami ultrafioletowymi.

Techniczny heksachlorocykloheksan (tzw. heksachloran) zawiera mieszaninę różnych izomerów i ubocznych produktów reakcji w stosunkach uzależnionych od metody i warunków otrzymywania preparatu. Toksyczność izomeru **gama** w stosunku do niektórych gryzoni jest 50-10000 razy większa od α , δ , η -izomerów.

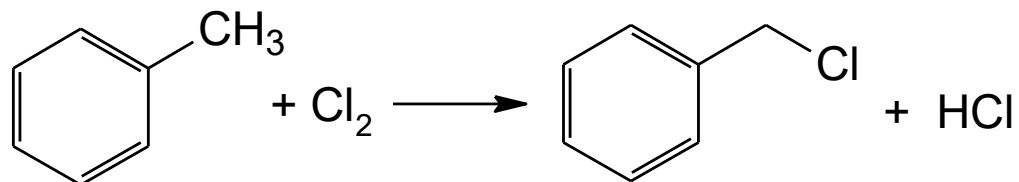


Chlorowanie węglowodorów aromatycznych

chlorowanie rodnikowe



CHLOROWANIE TOLUENU

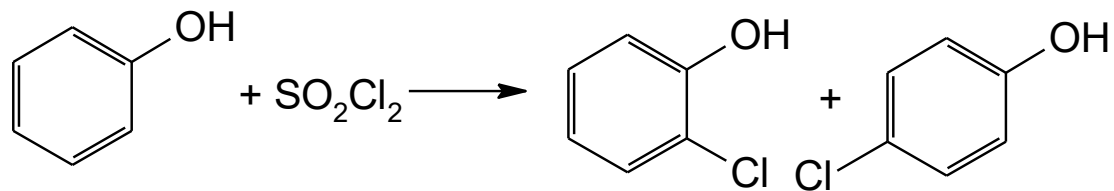
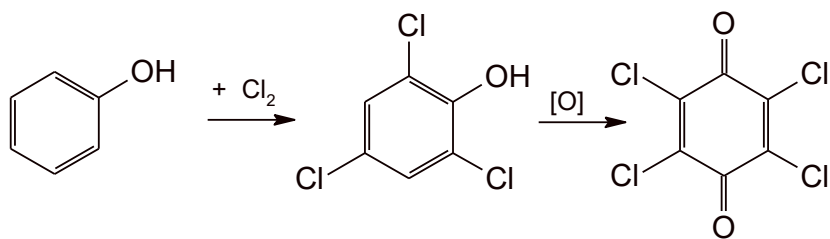


Zastosowanie chlorku benzylu do:

- ftalanu benzylu,
- czwartorzędowych soli benzyloamoniowych,
- alkoholu benzylowego - jako rozpuszczalnik estrów i eterów celulozy i innych żywic, zmywacz farb i lakierów, rozpuszczalnik i stabilizator perfum, a jego estry używane są do kompozycji wód kwiatowych i perfum (zapach jaśminu i tuberozy),
- benzylocelulozy - materiał powłokowy w przemyśle farb i lakierów,
- aldehydu benzoowego - w perfumerii, do nawaniania artykułów spożywczych, jako rozpuszczalnik oraz półprodukt chemiczny,
- kwasu benzoowego,
- benzyloaminy - do produkcji tworzyw sztucznych, barwników, inhibitorów korozji.

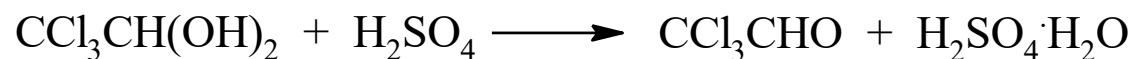
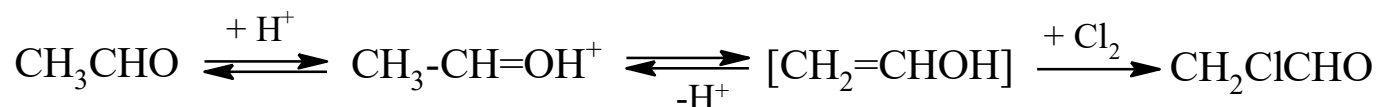
CHLOROWANIE FENOLU

Prowadzi do 1,4-tetrachlorobenzochinonu (chloranilu)



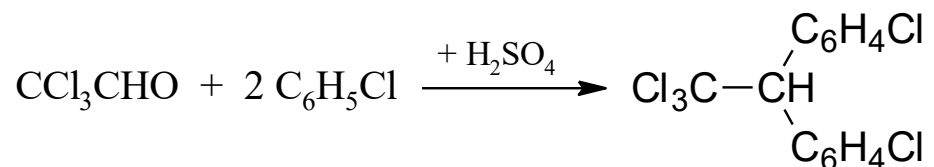
Chlorowanie związków tlenowych

Chloral z etanolu

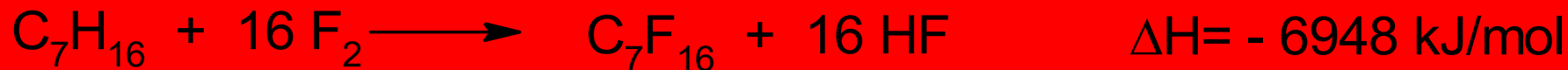


Zastosowanie

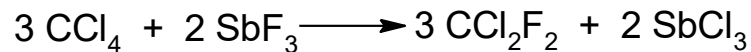
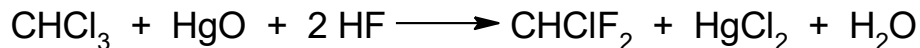
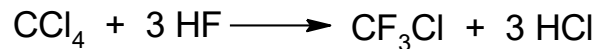
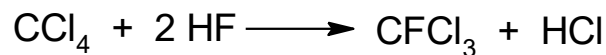
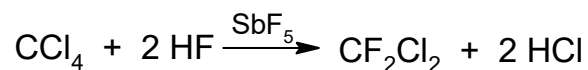
- ⌘ dawniej do produkcji DDT - silny środek owadobójczy – najbardziej aktywny isomer p,p`-DDT (zawartość w produkcie ok. 70-75%)



FLUOROWANIE



Reakcja bez znaczenia praktycznego



FREONY

Nomenklatura freonów: R XYZ

R 21 CHCl_2F ,
R 11 CCl_3F
R 12 CCl_2F_2
R 22 CHClF_2
i inne
R 113 $\text{Cl}_2\text{FC-CF}_2$
R 115 $\text{ClF}_2\text{C-CF}_3$

XYZ

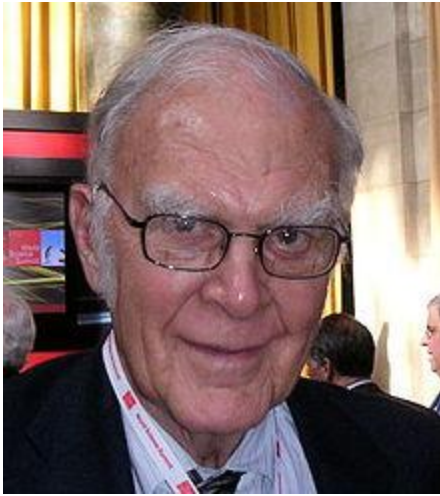
Z - oznacza liczbę atomów fluoru w cząsteczce

Y - oznacza liczbę atomów wodoru zwiększoną o jeden

X - oznacza liczbę atomów węgla zmniejszoną o jeden

Gdzie były stosowane freony?

- ⌘ jako chłodziwa w urządzeniach chłodniczych i klimatyzacyjnych,
- ⌘ jako propelenty, tj. środki wytwarzające ciśnienie w pojemnikach aerozoli.
- ⌘ środki pianotwórcze przy produkcji tworzyw piankowych,
- ⌘ środki myjące w elektronice i monomery w produkcji specjalnych tworzyw sztucznych,



...**Frank Sherwood Rowland (zm. 2012)**

człowiek, który ocalił świat?

(http://wyborcza.pl/1,75400,11331384,Frank_Sherwood_Rowland_nie_zyje__Zmarl_czlowiek__ktory.html)

W 1995 roku wraz z Paulem Crutzenem i Mario Moliną otrzymał **nagrodę Nobla** w dziedzinie chemii za wkład w badania chemii atmosfery, zwłaszcza procesów powstawania i destrukcji warstwy ozonowej.

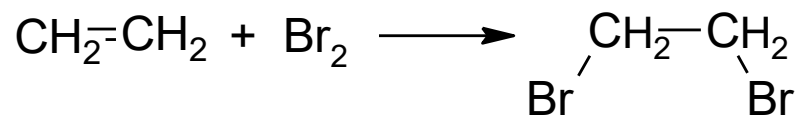
„Pracując na Uniwersytecie Kalifornijskim w Irvine, Rowland udowodnił, że freony (chlorofluorowęglowodory, w skrócie - CFCs), gazy wykorzystywane kiedyś m.in. w lodówkach, klimatyzacji i dezodorantach, niszczą stratosferyczną warstwę ozonową znajdującą się na wysokości 16-48 km.”

„**W 1987 r. politycy podpisali tzw. protokół montrealski, który wycofał freony z użytku.** Dokument przyjęło 197 państw, w tym: USA, Chiny, Indie, Unia Europejska i Polska. Do dziś - w przeciwieństwie do mającego ustrzec klimat przed ociepleniem protokołu z Kioto - uważa się go za najbardziej skuteczną umowę międzynarodową dotyczącą ochrony środowiska naturalnego.”

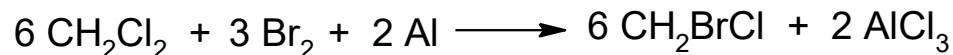
„**Do 2009 r. wykorzystanie freonów zmniejszyło się o 98 proc. Do połowy wieku mają być całkowicie wycofane z użycia.**”

ZWIĄZKI BROMU

- ❑ 1,2-dibromoetan – dawniej dodatek do benzyny etylizowanej, zapobiegający zanieczyszczeniu silnika związkami ołowiu podczas spalania benzyny

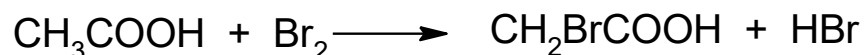


- ❑ **1,1,2,2-tetrabromoetan (gęstość – 3 g/cm³)** – należy do grupy tzw. cieczy ciężkich, wykorzystywany jest do wzbogacania rud i rozdziału minerałów.
- ❑ chlorobromometan i inne halogenopochodne metanu zawierające w cząsteczce atomy różnych halogenów (w tym atomy bromu) wykorzystuje się jako substancje gaszące; np. CF₃Br (Halon 1301) i CF₂Br-CF₂Br (Halon 2402) – jako środki gaśnicze w samolotach, na okrętach



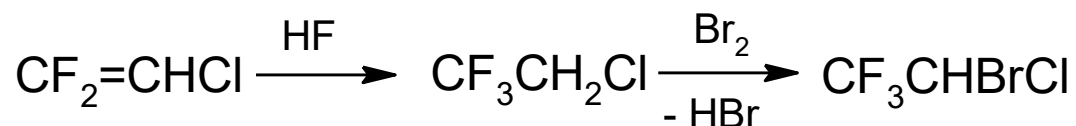
ZWIĄZKI BROMU

- ❑ halogenopochodne metanu zawierające brom jako inhibitory utlenienia.
- ❑ liczne bromopochodne wykorzystuje się w lecznictwie jako środki uspakajające i nasenne, półprodukty oraz substancje pomocnicze
- ❑ Półprodukty stosowane w syntezie leków są m.in. kwas bromooctowy:



- ⌘ Kwas α -bromoizowalerianowy $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CHBrCOOH}$ w reakcji z mocznikiem daje bromural, lek stosowany dawniej jako środek nasenny i uspokajający.
- ⌘ Bromopochodne benzenu jako półprodukty w syntezie leków

- 1,1,1-trifluoro-2-chloro-2-bromoetan – środek do znieczulania wziewnego, stosowany w anestezjologii.



- bromopochodne należą do grupy lakrymatorów, tj. bojowych środków drażniących spojówki. Są to m.in.
- bromocyjanek benzylu – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CN})\text{Br}$,
 - bromek benzylu – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$
 - bromek ksylilu – $o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ (kamt) – stężenie 0,0003 mg/l powoduje silne podrażnienie spojówek oczu i obfite łzawienie. Dłuższe przebywanie w atmosferze skażonej może spowodować utratę wzroku.

ZWIĄZKI JODU

- ❑ Środki kontrastujące przy sporządzaniu zdjęć rentgenowskich – jodowany olej sezamowy, jodowany olej makowy, sól sodowa kwasu diiodometanosulfonowego I_2CHSO_3Na
- ❑ Jodofory – kompleksy jodu pierwiastkowego z rozpuszczalnymi polimerami (np. poliwinylpirolidonem, poli(alkoholem winylowym) lub niejonowymi związkami powierzchniowo-czynnymi, np. polioksyetylenowany nonylofenol; wykazują dobrą aktywność antybakteryjną, antypleśniową, antydrożdżową i czasami antywirusową.
- ❑ Trijodometan CHI_3 – środek bakteriostatyczny, przy zetknięciu z tkanką wydziela jod działający antyseptycznie i bakteriobójczo – stosowany w weterynarii.

