

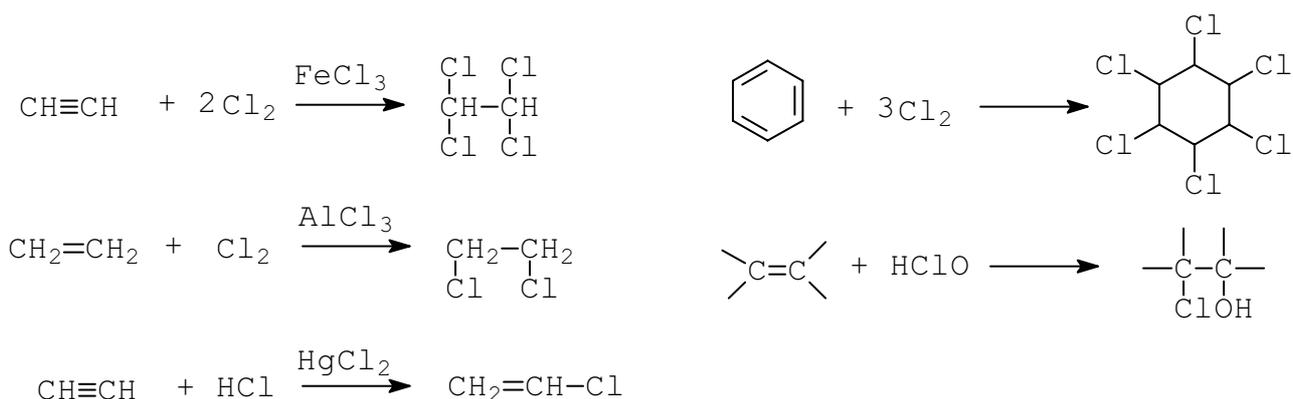
9. Halogenace a dehydrohalogenace

9.1 Halogenace

Z velkotónážního hlediska jsou v průmyslové chemii významné fluor a chlor sloučeniny. Sloučeniny Br a J se v průmyslu používají v malotónážní chemii specialit, hlavně pak ve farmacii a barvářství.

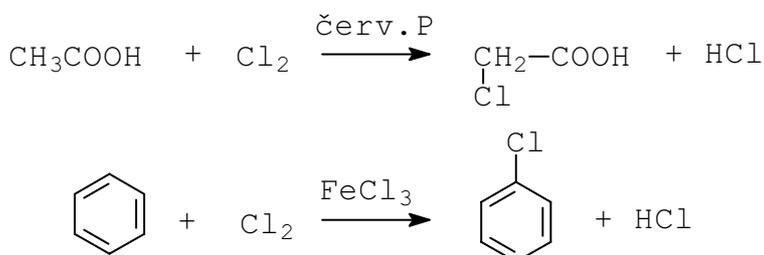
K halogenovaným uhlovodíkům se lze v principu dostat následujícími reakcemi.

1/ Adicí halogenu, halogenvodíku či kyseliny chlorné na násobnou vazbu (obrázek 9.1)



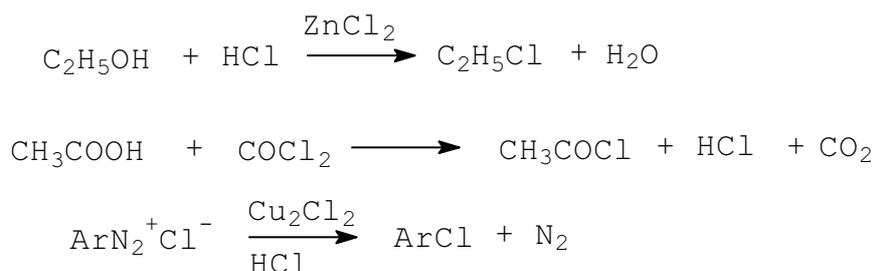
Obrázek 9.1 Adice na násobnou vazbu

2/ Substitucí vodíku na halogenovaném substrátu (obrázek 9.2)



Obrázek 9.2 Substituce vodíku halogenem

3/ Substitucí určité skupiny (obrázek 9.3)

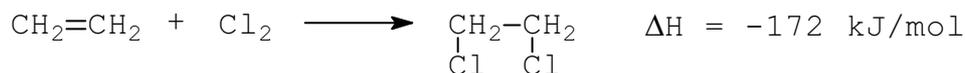


Obrázek 9.3 Substituce funkční skupiny halogenem

4/ Speciální případ oxychlorací byl již probrán v kapitole pojednávající o oxidacích.

9.1.1 Adice halogenu

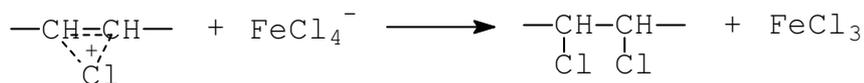
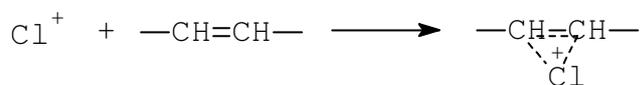
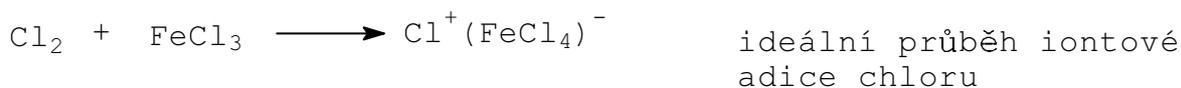
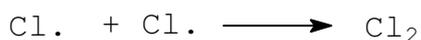
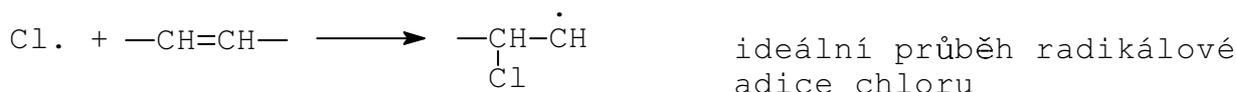
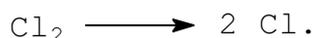
Adice Cl_2 na dvojnou i trojnou vazbu jsou vždy silně exotermní reakcí (obrázek 9.4)



Obrázek 9.4 Výroba dichlorethanu

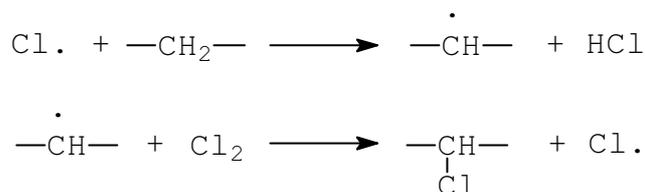
Jedná se o reakci, kdy se zmenšuje celkový počet molů. Vzhledem k tomu, že ΔG reakce bude záporná až při teplotách okolo 1500 K, tak lze za normálních teplot pohlížet na tyto adice jako na *reakce nevratné*.

Mechanismus adice může být radikálový či iontový (za působení příslušného katalyzátoru – Lewisovy kyseliny) (obrázek 9.5).



Obrázek 9.5 Radikálový a iontový mechanismus adice chloru na násobnou vazbu

Iontový průběh reakce je selektivnější, protože u radikálové chlorace jsou velmi pravděpodobné také substituční reakce vodíků na C-H, takže dostáváme směs produktů (obrázek 9.6)



Obrázek 9.6 Radikálová substituce vodíku chlorem

Adice Cl_2 na olefiny se obvykle provádí v barbotážních věžích v kapalně fázi tvořené vhodným rozpouštědlem (musí rozpouštět katalyzátor, chlor a obvykle plynný olefin).

1,2-Dichlorethan

Vyrábí se obvykle v **kapalné fázi** tvořené vlastním produktem, ve kterém je rozpuštěno katalytické množství FeCl_3 . Do věžového reaktoru se současně zavádí ethylen a chlor (ethylen je v mírném přebytku) při teplotě $50 - 70^\circ\text{C}$, tlaku $0,4 - 0,5$ MPa. Konverze chloru je 99 %, ethylenu 95 – 98 %, selektivita je 100 %.

Z reaktoru odcházející reakční směs se rafinuje destilací.

Produkt se převážně zpracovává dehydrochlorací na vinylchlorid.

Při výrobě v **plynné fázi** se pracuje v trubkovém reaktoru, který obsahuje FeCl_3 na nosiči. Pro udržení teplotního režimu se obvykle pracuje s nadbytkem olefinu.

Reakční zplodiny se po ochlazení zpracovávají podobně jako u předcházejícího případu, pouze plynný nezreagovaný olefin se recykluje.

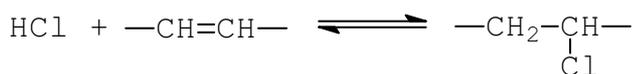
1,1,2,2-Tetrachlorethan

Pracuje se v **kapalné fázi** tvořené vlastním produktem, ve kterém je rozpuštěno katalytické množství FeCl_3 . Pracuje se ve věžovém reaktoru, do kterého se současně zavádí acetylen a chlor, reakční teplota je $60 - 80^\circ\text{C}$, konverze 100 %.

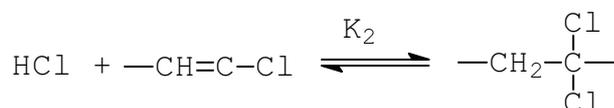
Produkt se zpracovává rektifikací a používá se obvykle k výrobě trichlorethylenu dehydrochlorací.

9.1.2 Adice halogenvodíku

Adice HCl na násobnou vazbu je *vratnou exotermní reakcí*. Platí, že pro hydrochloraci ethylenu je vhodná pracovní teplota pod 300°C , nad tuto teplotu začne převládat dehydrochlorace (obrázek 9.7)



při teplotách 400–500 K lze zajistit hydrochloraci pouze do prvního stupně, to jest např. vznik vinylchloridu



Teplota /K/	K_1	K_2
400	$1,18 \cdot 10^7$	1,605
600	$2,65 \cdot 10^2$	$4,14 \cdot 10^{-3}$

Obrázek 9.7 Adice chlorovodíku na násobnou vazbu

Radikálová adice HCl na násobnou vazbu není z termodynamických důvodů možná.

Adice HCl se opět uskutečňuje za katalýzy Lewisovými kyselinami a probíhá iontovým mechanismem.

Jako zajímavost zde uvádíme, že HBr lze adovat na dvojnou vazbu i radikálově a v tomto případě probíhá antimarkovnikovsky.

Vinylchlorid

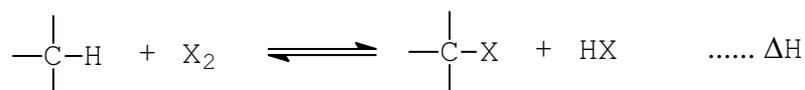
Vyrábí se v **plynné fázi** v trubkovém reaktoru naplněném HgCl_2 /aktivní uhlí (10 %/90 %). Naprosto čistý a suchý acetylen se mísí s HCl a při tlaku 0,2 MPa a teplotě 70°C se vede do série tří reaktorů zapojených za sebou. Ve vrstvě katalyzátoru se udržuje teplota 100 – 200°C . Konverze je 98 – 99 %. Protože HgCl_2 při těchto teplotách z části sublimuje, mění se po čase pořadí reaktoru v sérii. Tak jako tak se po čase musí katalyzátor z důvodů poklesu aktivity vyměnit.

Reakční zplodiny se propírají vodou (odstranění zbytku HCl, HgCl_2), stlačí se na 0,7 MPa a ochladí. Kondenzát se podrobí rektifikaci za zvýšeného tlaku.

Používá se pro výrobu PVC.

9.1.3 Substituce

Substituce vodíku v C-H vazbě F, Cl, Br je vždy exotermní reakcí. Substituce jodem je vždy endotermní (obrázek 9.8).



z energií vazeb lze vypočítat reakční enthalpie ΔH° pro jednotlivé halogeny

Halogen	F	Cl	Br	J
ΔH° [kJ/mol]	- 434	- 101	- 33	+ 29

Obrázek 9.8 Substituce vodíku halogenem

Jelikož při substituci se nemění celkový počet molů, tak ve vztahu:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

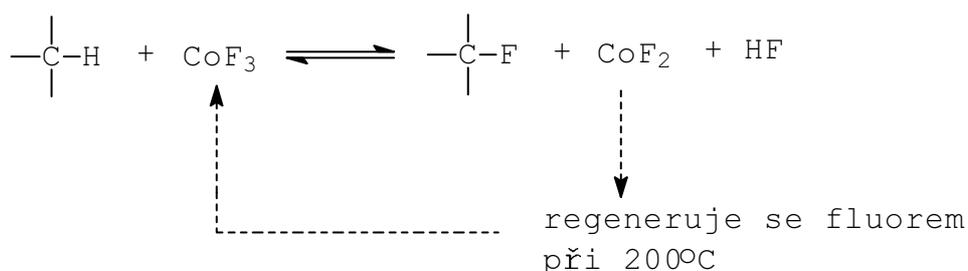
můžeme entropický člen zanedbat a platí, že:

$$\Delta G = \Delta H = - RT \ln K$$

Vidíme, že zatímco fluorace, chlorace a bromace jsou i za vysokých teplot prakticky nevratné, tak naopak substituční jodaci při teplotách od 0 – 400°C nelze prakticky provést. Z tohoto důvodu lze substituční jodaci provést pouze jako oxyjodaci, to je v přítomnosti oxidačního činidla, které oxiduje HJ a posouvá rovnováhu plynule doprava.

Vysoká exotermičnost fluorací způsobuje, že tepelné zbarvení reakce je vyšší než je síla vazby C-C (245 kJ/mol), takže dochází k roztržení C-C vazeb (C-C → C-F + C-F) a tzv. fluorolýze. Proto se při fluoracích ředí vstupní plyn inertem, nebo se používá takové náplně reaktoru, která dobře odvádí teplo. Také je možné vyrábět fluor elektrochemicky přímo v reakční směsi a velikostí proudu řídit rychlost reakce.

Jinou, chemickou, možností je provádět substituční fluorace pomocí CoF_3 (obrázek 9.9)

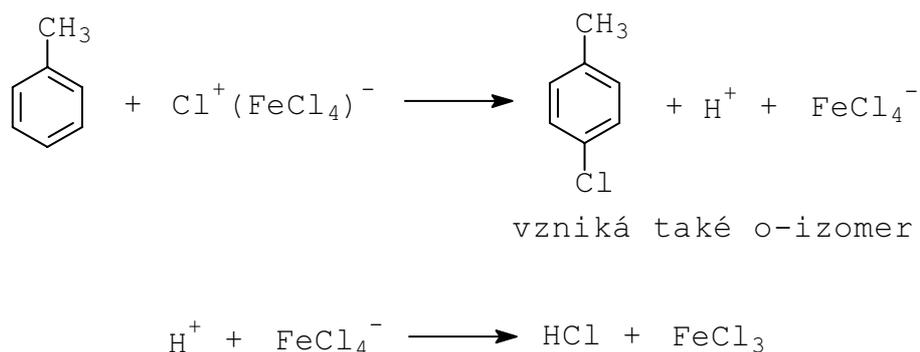


Obrázek 9.9 Substituce vodíku fluorem účinkem CoF_3

Přesto lze konstatovat, že všechny fluorace elementárním fluorem jsou málo selektivní.

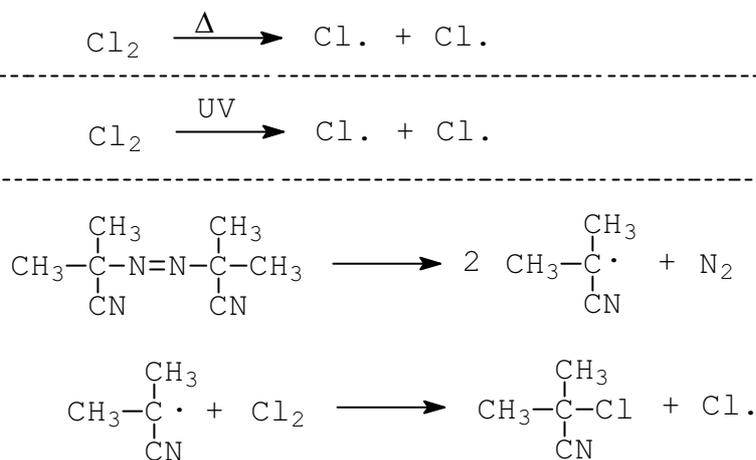
Mechanismus substitučních halogenací je opět radikálový či iontový (za účasti katalyzátoru – Lewisovy kyseliny), přičemž platí, že molekulu F_2 nikdy nelze štěpit iontově a fluorace jsou vždy radikálové (odtud také malá selektivita).

Rozdíl v substituční chloraci radikálové a iontové se nejlépe dokumentuje při chloracích aromátů obsahujících alifatický postranní řetězec. Například chlorace toluenu radikálově probíhá do postranního řetězce (na methylskupinu), iontově probíhá jako „**elektrofilní aromatická substituce**“ na jádře (obrázek 9.10), která bude z teoretického hlediska probrána v příslušné příští kapitole.



Obrázek 9.10 Substituce vodíku fluorem účinkem CoF_3

Radikálové substituční chlorace lze iniciovat termicky, fotochemicky (UV světlem) či přidavkem iniciátoru (např. azo-bis-izobutyronitrilem) (obrázek 9.11)



Obrázek 9.11 Iniclace radikálových chlorací

Radikálové chlorace nejsou selektivní z toho důvodu, že všechny C-H vazby stejného druhu jsou ekvivalentní, reaktivita klesá v řadě (tabulka 9.1).

Tabulka 9.1 Relativní rychlosti substituce vodíku při 300°C

Typ uhlíku	$\equiv\text{C-H}$	$=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$
Rel. rychlost	4,43	3,25	1

Samozřejmě mohou probíhat a probíhají následné reakce.

Podstatně selektivněji mohou probíhat chlorace aktivované methylskupiny (má reaktivnější C-H vazbu). Methylskupina je vedle dvojně vazby (např. propylen) nebo vedle systému konjugovaných dvojných vazeb (např. toluen). Přesto i v těchto případech nedokážeme volbou podmínek úplně zabránit vzniku dalších produktů.

Chlorbenzen

Vyrábí se chlorací nebo oxychlorací benzenu.

Klasická chlorace benzenu se provádí v kapalně fázi ve věžovém reaktoru (často série tří reaktorů) naplněném kousky železa. Při teplotě 25 – 50°C se nastříkuje benzen a chlor v takovém poměru, aby konverze benzenu byla asi 60 %, konverze chloru je 100 %. Jako vedlejší produkt vzniká asi 5 % výše chlorovaných benzenů.

Odcházející chlorovodík, který je nasycen parami benzenu a chloru se nejprve „pere“ dichlorbenzenovou frakcí (odstranění benzenu a chloru) a posléze adsorbuje ve vodě za vzniku kyseliny chlorovodíkové.

Kapalný produkt se nejprve neutralizuje 50 %tním NaOH při 50°C (trvá dosti dlouho – asi 10 hodin) a posléze po oddělení vodné vrstvy se rektifikací od sebe oddělí benzen, chlorbenzen a dichlorbenzeny. Benzen se vrací do procesu, dichlorbenzeny se dále dělí na o- a p-deriváty (rektifikace/krytalizace).

Oxychlorace benzenu jsme již probrali v kapitole pojednávající o oxidacích.

Benzyl, benzal a benzotrichlorid

Toluen se chloruje při teplotě varu termicky do konverze 40 – 60 %. Vzniká reakční směs, která obsahuje vedle toluenu především benzylchlorid a menší množství benzal- a benzotrichloridu. Po neutralizaci se tato reakční směs dělí rektifikací. Vedlejší produkt – benzalchlorid se hydrolyzuje na benzaldehyd. Benzotrichlorid se zpracovává hydrolyzou na kyselinu benzoovou nebo reakcí s kyselinou benzoovou se připravuje benzoylchlorid.

Allylchlorid

Propylen se přehřívá na 400°C a v trysce se mísí s chlorem v molárním poměru uhlovodík / chlor = 5 / 1. Reakční směs se vede do trubkového reaktoru, který pracuje adiabaticky, takže teplota stoupne asi na 500 – 600°C. Z reakční směsi se nejprve vypere chlorovodík, po ochlazení zkondenzují chlorované deriváty a nezreagovaný propylen se vrací zpět do procesu. Směs chlorovaných uhlovodíků se rektifikuje. Získá se především allylchlorid a směs vedlejších produktů, převážně

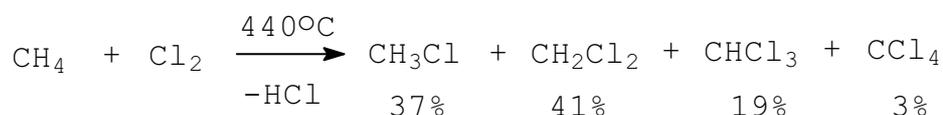
dichlorpropanů. Vedlejší produkty se někdy zpracovávají dodatečným chloračním štěpením na tetrachlormethan a tetrachlorethylen.

Chlormethany

Jsou velmi důležité. Jenom v USA se v roce 1977 vyrábělo celkem 900 tis. tun chlormethanů. Produkty chlorace methanu se získávají různými způsoby.

1. **Termickou chlorací** methanu, kterou se získají všechny čtyři deriváty zároveň.

Chlorace CH_4 v plynné fázi má radikálový průběh, je silně exotermická, probíhá bez přivodu tepla a obvykle i bez katalyzátorů či iniciátorů. Provádí se při mírně zvýšeném tlaku a teplotě $400 - 450^\circ\text{C}$. Iniciace radikálové řetězové reakce nastává homolytickým štěpením molekul chloru. Stejného účinku lze dosáhnout i UV zářením. Má-li se vyrobit převážně CH_3Cl , musí se pracovat s nadbytkem CH_4 . Při ekvimolárním poměru dostaneme směs produktů (obrázek 9.12)



Obrázek 9.12 Termická chlorace methanu

Chlorace do vyšších stupňů se dosahuje recyklací nížechlorovaných produktů. Při dalším zpracování reakční směsi se nejprve praním vodou odstraní HCl . Potom se v systému chladičů zkondenzují chlorované uhlovodíky a oddělí od methanu. Z kondenzátu se pak trvalou destilací izolují jednotlivé chloromethany.

2. **Oxychlorací methanu** opět vznikají chlormethany. Jeho varianta je použitelná i pro výrobu vinylchloridu.

Princip oxychlorace CH_4 je katalytická reakce CH_4 s HCl a O_2 v tavenině CuCl_2/KCl . Tavenina je zároveň katalyzátorem i donorem chloru. Tavenina nejprve chloruje CH_4 na chlormethany a pak se v oxidačním reaktoru oxychloruje zpět pomocí HCl a vzduchu (regenerace taveniny). Výhoda oproti klasické chloraci spočívá ve využití jinak odpadního HCl (obrázek 9.13)

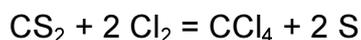


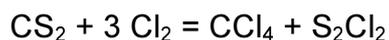
Obrázek 9.13 Oxychlorace methanu

3. Speciální postupy

Výroba CCl_4 z CS_2

Pracuje se v kapalně fázi. Beztlakově se chloruje při 30°C za přítomnosti Fe/FeCl_3 (někdy bez katalyzátoru) až na CCl_4 . Je-li poměr CS_2 a Cl_2 stechiometrický, získá se elementární síra, která se zpracuje zpět na CS_2 (obrázek 9.14). V nadbytku chloru se získá také chlorid siřný.





Obrázek 9.14 Výroba chloridu uhličitého ze sirouhlíku

Selektivita reakce je 90 % (vztaženo na CS_2).

Chlorolýza uhlovodíků C_3

Směsi propanu a propylenu se chloračně štěpí při 450 – 550⁰C (obrázek 9.15).



Obrázek 9.15 Chlorační štěpení propylenu

Volbou reakčních podmínek a změny poměru reaktantů je možné měnit poměr produktů v mezích (65% CCl_4 / 35% C_2Cl_4 , 35% CCl_4 / 65% C_2Cl_4). Selektivita je pro oba produkty asi 90 % (vztaženo na C_3).

Chlorolýza zbytků z jiných reakcí

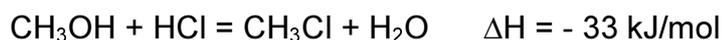
Jedná se o zbytky z výroby vinylchloridu, allylchloridu, chlorbenzenu apod.

Syntéza CCl_4 přímo z uhlí

Jedná se o chloraci koksu (C) při vysoké teplotě (až 800⁰C), což je značnou nevýhodou této technologie. Dokud bude k dispozici zemní plyn, bude se jednat o zatím poloprovozní výzkum.

Syntéza CH_3Cl z methanolu

Jedná se o reakci v kapalně fázi při 100 – 150⁰C bez katalyzátoru, či za katalýzy ZnCl_2 (obrázek 9.16)



Obrázek 9.16 Výroba chloroformu z methanolu

V poslední době se dává přednost reakci v plynné fázi na Al_2O_3 při 300 – 380⁰C, tlaku 0,3 – 0,6 MPa. Tento pochod má S = 98 % (vztaženo na CH_3OH).

Použití chlormehtanů

Jednak se používají jako rozpouštědla, i když se od nich v poslední době upouští z hygienických a ekologických důvodů.

V průmyslové chemii se používají hlavně pro výrobu polotovarů. Například methylchlorid CH_3Cl se používá jako methylační činidlo:

při výrobě silikonů ($2\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Si} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$),

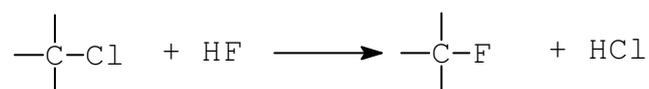
při výrobě tetramethylolova ($(\text{CH}_4)_4\text{Pb}$), které slouží jako antidetonátor v palivových směsích,

při výrobě methylcelulosity,

při výrobě F, Cl – uhlovodíků.

Chlorfluormethany

Vyrábí se z příslušných chlormethanů postupnou náhradou chloru fluorem, a to pomocí HF. Stále tvrdšími podmínkami lze postupně z CCl_4 připravit CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl a z CHCl_3 připravit CHFCl_2 , CHF_2Cl a CHF_3 (obrázek 9.17)



Obrázek 9.17 Substituce chloru fluorem

Pro technické a obchodní účely byl pro značení chlorfluormethanů vypracován číselný kód. První číslice značí počet H atomů zvýšený o jednu, druhá číslice uvádí počet F a zbývající vaznost přísluší atomům chloru (neuvádí se). Takže CF_2Cl_2 se značí 12, CFCl_3 má kód 11.

Vlastní reakce se provádí v plynné fázi při 150°C na pevné vrstvě katalyzátoru, což je fluorid Al či Cr (AlF_3 , CrF_3 , CrCl_3) nebo směs fluoridů a oxidů Cr.

Reakci je také možné provádět v homogenní kapalně fázi za katalýzy SbF_3 . Nutno provádět v nerezovém autoklávu při 100°C .

Existuje také jednostupňová výroba CF_2Cl_2 a CFCl_3 . Podstatou procesu je současná chlorace a fluorace methanu při $370 - 470^\circ\text{C}$, tlaku $0,4 - 0,6 \text{ MPa}$ na fluidní katalytické vrstvě (obrázek 9.18).



Obrázek 9.18 Současná chlorace a fluorace methanu

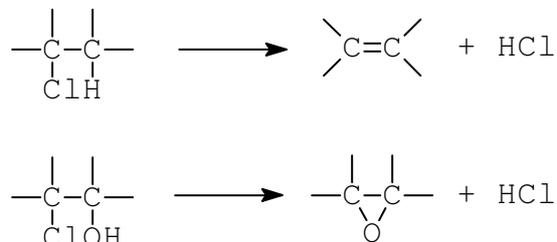
Zpracování reakční směsi je u těchto výrob podobné jako u chlormethanů. Vyprání HF a HCl vodou a tlaková destilace.

Použití chlorfluormethanů

S přibývajícím počtem atomů F získávají stále větší termickou a chemickou odolnost. Jsou nehořlavé a nejedovaté, takže se používají ve sprejích, jako chladiwa (freony), čisticí látky. Dnes se od nich upouští kvůli ozonovým dírákům v atmosféře jdoucí až do zákazu výrob těchto látek.

9.2 Dehydrohalogenace

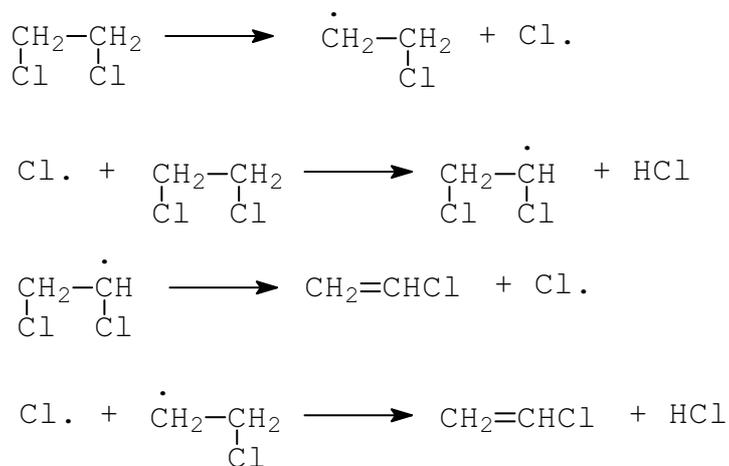
V průmyslové praxi se převážně setkáváme s dehydrochlorací. Jedná se o odstranění molekuly HCl z nějakého chlorovaného uhlovodíku (obrázek 9.19).



Obrázek 9.19 Dehydrochlorace vedoucí k olefinům či epoxidům

Dehydrochlorace se opět provádí buď termicky (radikálový mechanismus) nebo iontově působením alkálií.

Termické dehydrochlorace jsou opět reakce vratné, endotermní a probíhají při teplotách vyšších než 300°C, prakticky se používají teploty okolo 500°C, aby se docílilo dostatečné reakční rychlosti. Mechanismus je následující (obrázek 9.20).



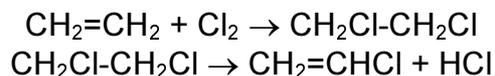
Obrázek 9.20 Mechanismus radikálové dehydrochlorace

Vidíme, že paradoxně dehydrochlorace může být iniciována malým přídavkem chloru, který poskytne iniciační termickou reakcí radikály ($\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot$). Zajímavé je, že lze použít i katalyzátory na bázi aktivního uhlí např. s přídavkem BaCl_2 .

Pracuje se vždy v plynné fázi obvykle v trubkových reaktorech, ať už s katalyzátorem či bez katalyzátoru.

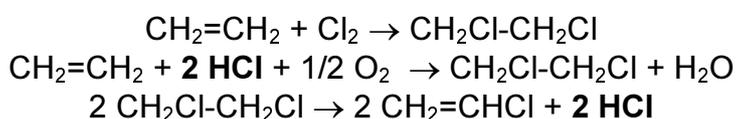
Výroba vinylchloridu

Předehtáté páry 1,2-dichlorethanu se vedou do trubkového reaktoru (svazek trubek dlouhých 12 metrů), kde je pracovní teplota 450 - 550⁰C, mírně zvýšený tlak. Konverze reakce je asi 60 %, selektivita procesu je nad 96 %. Reakční zplodiny se ochladí a podrobí tlakové rektifikaci, při které nejprve vydestiluje chlorovodík a posléze se rozdělí přítomné chlorované sloučeniny. Výroba vinylchloridu tímto způsobem je výhodná z ekonomického hlediska, protože výchozí surovinou je levný ethylen. Značnou nevýhodou tohoto procesu je ovšem vznik ekvimolárního množství HCl (obrázek 9.21).



Obrázek 9.21 Výroba vinylchloridu z ethylenu

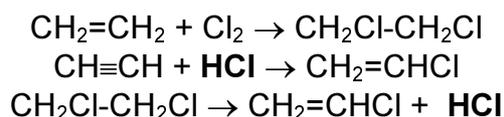
V současné době se proto tato výroba kombinuje s oxychlorací, která spotřebovává vznikající chlorovodík (obrázek 9.22).



Obrázek 9.22 Kombinovaná výroba vinylchloridu z ethylenu

Tyto oxychlorační procesy jsme již probrali v kapitole pojednávající o oxidacích.

Jiný proces, ve kterém se spotřebovává veškerý chlor na žádaný produkt je halogenace směsi ethylenu a acetyleny, která vzniká při zvláštní variantě pyrolýzy benzínu (vzniká směs acetyleny a ethylenu 1:1), následovaná dehydrochlorací (obrázek 9.23)



Obrázek 9.23 Výroba vinylchloridu z ethylenu a acetyleny

Výroba trichlorethylenu

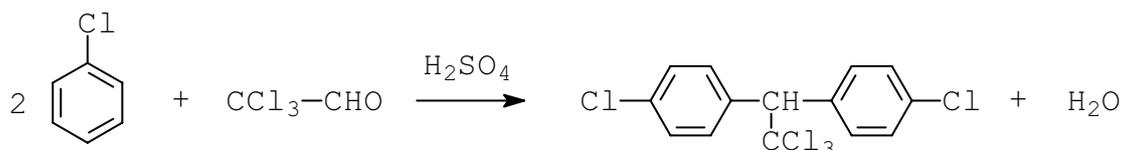
Tetrachlorethan se předehtřívá na 200 - 260⁰C (vzniká plyn) a páry se vedou do trubkového reaktoru naplněného katalyzátorem (granule aktivního uhlí s 37 % BaCl₂). Reaktor je vyhříván vysokotlakou párou na 200 - 260⁰C. Konverze je 80 - 90 %, reakční zplodiny se vedou do rektifikační kolony, kde se opět nejprve oddělí chlorovodík a posléze dělí produkty reakce.

Iontové dehydrochlorace se uskutečňují působením alkálií, např. NaOH či Ca(OH)₂ za teplot 100 - 150⁰C, kdy jako vedlejší produkt vzniká příslušné stechiometrické množství anorganických solí (např. NaCl). Tyto iontové dehydrochlorace se nejčastěji provozují v patrových kolonách, které simulují kaskádu průtokových míchaných reaktorů. Na vrch kolony se nastřikuje vodný roztok alkálie,

do středu kolony se přivádí výchozí chlorovaný substrát a odspoda se přivádí vodní pára, která zahřívá reakční směs na potřebnou teplotu a zároveň ji promíchává. Na hlavě kolony se odebírá produkt obvykle ve formě azeotropu s vodou (destiluje).

9.3 Jiné procesy vedoucí ke vzniku halogenovaných sloučenin

1/ Jedná se o postupy, kdy při syntéze vycházíme ze sloučenin, které halogen již obsahují. Dnes již klasickým příkladem je syntéza insekticidu DDT, který vzniká kondenzací chloralu s dvěma molekulami chlorbenzenu v prostředí kyseliny sírové (dehydratační činidlo) (obrázek 9.24).



Obrázek 9.24 Výroba DDT

Tento insekticid je dnes již pro jeho škodlivé účinky na člověka zakázáno používat.

2/ Výroba halogenovaných aromátů substituční dediazotací diazoniových sloučenin (např. Sandmayerovy reakce), kde čtenáře odkazujeme na jiné učební texty.