

няемый промышленный способ хлорирования) главной трудностью является отвод тепла (выделяется около 23-27 ккал при замещении одного атома водорода). Поэтому процесс проводят обычно с большим избытком углеводорода. С другой стороны, в газовой фазе при высокой температуре или большом времени контакта интенсивно протекают побочные реакции с выделением HCl и продуктов разложения олефинов. Эти вторичные реакции можно частично устранить, разбавляя реакционную смесь парами воды, HCl или N<sub>2</sub> или проводя процесс в жидкой фазе в инертном по отношению к галоиду растворителе (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>).

Галоидирование в жидкой фазе позволяет лучше контролировать процесс и, следовательно, получить больший выход продуктов.

В промышленности применяют фотохимическое, термическое и каталитическое галоидирование.

Фотохимические процессы проводят как в жидкой, так и в газовой фазах; вещество, подвергаемое галоидированию (обычно хлорированию), циркулирует по тонким трубам из стекла (пирекс) или кварца, расположенным вблизи источника света. Обычно в качестве источника света используют ртутные лампы (3000-5000А<sup>0</sup>).

Для получения продуктов замещения парафиновых и низших олефиновых углеводородов применяют термическое хлорирование при 300-500<sup>0</sup>С.

При фотохимическом галоидировании (хлорировании) иницирование проходит быстро и без нагрева; в пределах реакции отсутствуют ненасыщенные углеводороды, гудроны и кокс. Термическое же хлорирование протекает с большим выходом (по хлору) и с большей производительностью.

### 3.5.1. Хлорирование и фторирование алканов

**Хлорирование алканов.** При парофазном хлорировании парафинов скорости замещения водорода при первичных, вторичных и третичных атомах углерода относятся как 1,00 : 3,25 : 4,43. При более высокой температуре эти скорости приближаются к одной и той же величине независимо от того, происходит