

UOT 541.13

DURU XLORİD TURŞUSUNDA C₃ – C₄ DOYMAMIŞ BİRLƏŞMƏLƏRİN VƏ FENOLUN XLORLAŞDIRILMASI (İcmal)

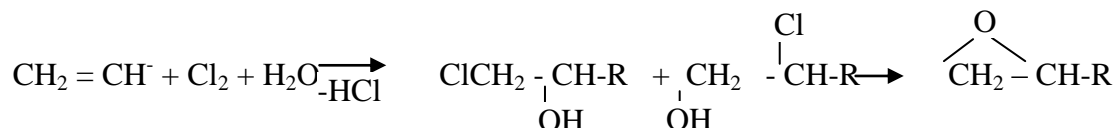
MURADOV MAHAL MAİL oğlu

Sumqayıt Dövlət Universiteti, dosent

mailoglu@mail.ru

Açar sözlər: propilen, izobutilen, allil xlorid, propilənxlorhidrin, izobutilənxlorhidrin, 1.3-dixlor-2-metil propanol-2, dixlorhidrin qliserin, titan üzərinə çökdürülmüş rutenium oksidi, xlorhidrinləşmə, fenol, xlorfenol, xlorid turşusu.

Klassik alınma üsuluna görə doymamış birləşmələrin xlorlu su ilə reaksiyası nəticəsində xlorhidrinlər alınır ki, onlar da qələvi ilə neytrallaşdırılaraq epoksid tərkibli birləşmələrin alınmasında xammal kimi istifadə olunur [1]. Həmin reaksiyanı ümumi halda yazmaq olar:



Funksional qrup əvəzləyicisinin təbiətindən asılı olaraq, xlorhidrinlərin izomer qarışıqlarının tərkibi müxtəlif olur.

Bu reaksiyaların XIX əsrin axırlarından və XX əsrin əvvəllərindən bəri təqdim olunmasının səbəbi də, şübhəsiz, onların neytrallaşma reaksiyalarının əsasında müvafiq epoksidlərinin alınmasıdır [2]. Çünki doymamış birləşmələrin oksidləşdiricilərlə epoksidləşməsi ekoloji cəhətdən daha maraqlı olduğuna baxmayaraq, həmin reaksiyanı yalnız bir neçə halda tətbiq etmək mümkün olur [3]. O cümlədən etileni və qismən də propileni çıxarmaqla, digər olefinləri epoksidləşdirmək üçün havanın oksigeni və yaxud hidroperoksidlərdən istifadə etmək mümkün olmur. Xüsusilə də polyar funksional qruplar olduqda yüksək temperaturda epoksidləşmə zamanı ikiqat rabitə ilə yanaşı, funksional qrupların da oksidləşməsi baş verir. Ona görə də funksional qrupa malik epoksibirləşmələrin alınmasında hipoxlorit turşusundan və yaxud xlorlu sudan istifadə edilir.

Ancaq xlorlu su ilə epoksibirləşmələrin istehsalında bir sıra ekoloji problemlər vardır. O cümlədən istifadə olunan xlorun yarısı zəif qatılığa malik xlorid turşusuna çevrilir. Odur ki, həmin prosesin təkmilləşdirilməsi istiqamətində elmi araşdırmaların aparılmasına ehtiyac var.

Təqdim olunan material məhz tərkibində funksional qruplar olan doymamış birləşmələrin epoksidləşmə reaksiyalarının analizinə həsr edilmişdir.

Son dövrlərdə müşahidə olunan ədəbiyyat materialları onu göstərir ki, hipoxlorlaşma reaksiyaları ekoloji baxımdan əlverişli olmadığı üçün olefinlərin, eləcə də allil tipli xlorlu olefinlərin birbaşa epoksidləşdirilməsi sahəsinə daha çox diqqət yetirilir. Burada xlorlu üsuldən fərqli olaraq epoksidləşdirici reagent kimi hidrogen-peroksiddən, havanın oksigenindən istifadə olunur. Şübhəsiz ki, həmin reaksiyalar xüsusi şəraitdə, o cümlədən katalitik sistemlər iştirakında aparılır. Həmin proseslər ona görə diqqəti cəlb edir ki, burada tullantısız olmaqla yanaşı, epoksi birləşmələri istehsal etmək mümkündür. Ancaq burada əlverişli katalizatorların seçilməsi, selektivliyinin artırılması və təhlükəsizliyinin təmin edilməsi tələb olunur.

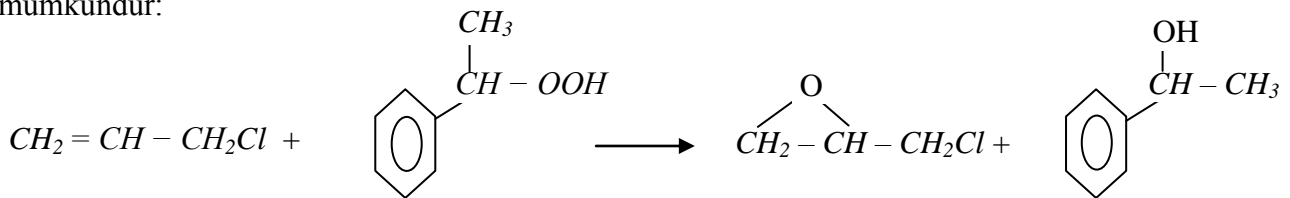
Propilenin hidrogen-peroksidlə epoksidləşdirilməsi seolit üzərinə hopdurulmuş Mo və yaxud Ti tərkibli katalizatorun iştirakı ilə metanol həlledicisində aparılması təklif olunur [4-6]. Maraqlıdır ki, propilenin oksigen ilə də Mo və Au katalizatorunun iştirakı ilə epoksidləşdirilməsinin xüsusi şəraitdə mümkün olması göstərilir [7,8]. Zənnimizlə, propilen oksidin hidrogen-peroksidlə daha

təhlükəsiz şəraitdə [9] aparılması diqqətəlayiqdir. Bu baxımdan propilenin hidroperoksid kumol ilə epoksidləşdirilməsi də praktiki cəhətdən əlverişli hesab olunur [10]. Odur ki, dünyada istehsal olunan propilen oksidin, demək olar ki, yarısı hidroperoksid üsulu ilə, qalan yarısı isə hələlik hipoxlorid üsulu ilə istehsal olunur.

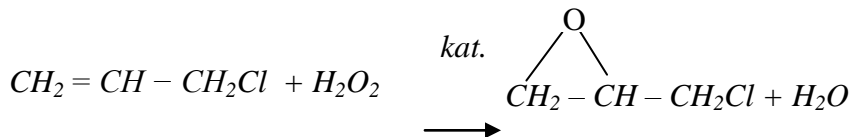
Bütün bunlara baxmayaraq, son on illiyin ədəbiyyat materiallarının analizi göstərir ki, hazırda propilenin [11-14], eləcə də digər olefinlərin katalitik sistemdə birbaşa epoksidləşdirilməsi üsulları [15,16] ilə yanaşı, allil xloridin də epoksidləşdirilməsi sahəsində çox intensiv elmi araşdırmalar aparılır.

Burada nəzərə almaq lazımdır ki, doymamış birləşmələrin birbaşa epoksidləşdirilməsi hələlik iki üsulla tədqiq edilir. Birinci üsul olefinlərin hidroperoksidlə reaksiyasıdır. Etilenbenzolun ikili hidroperoksidi ilə reaksiyası nəticəsində katalitik sistemdə son məhsul olaraq epoksid birləşmə ilə yanaşı, metil-fenil-karbinol da alınır ki, sonuncunun dehidratasiyası nəticəsində stirool alınır. Odur ki, stiroolun tələb olunduğu proseslərdə yanaşı məhsul kimi, epoksibirləşmələr istehsal olunur [17]. Hazırda belə proseslər içərisində propilen-oksidin istehsalı daha geniş yayılmışdır. Verilən məlumatlara görə dünyada istehsal olunan propilen-oksidin yarısı həmin üsulla alınır.

Artıq demək olar ki, hidroperoksid üsulu ilə allil xloridin də birbaşa epoksidləşdirilməsi mümkündür:



Ancaq etiraf etmək lazımdır ki, həmin reaksiya nisbətən az tədqiq olunur. Bu, şübhəsiz ki, yanaşı məhsulun alınması ilə əlaqədardır. Ona görə də allil xloridin hidrogen-peroksid ilə katalitik sistemdə epoksidləşdirilməsi praktiki cəhətdən aralıq məhsulların alınmamağı baxımdan olduqca əlverişlidir. Bu cür tədqiqat işlərinə daha tez-tez rast gəlmək olur [18-21]. İlk baxışdan reaksiya çox sadə görünür:



Hidrogen-peroksid vasitəsilə doymamış birləşmələrin, eləcə də allil xloridin epoksidləşdirilməsində H_2O_2 -nin qatılığı şəraitdən asılı olaraq 30-50 % ola bilər. Bu katalitik sistem kimi, dəyişkən valentli metallardan, o cümlədən titan, molibden, volfram, qalay, silisiumun oksid tərkibli birləşmələri, əsasən silikogel üzərində çöküntüləri istifadə edilir. Onların ölçüləri 0,5 mikron ətrafında olmalıdır. Həllədiçi kimi spirtlər, ketonlar, nitrillər və başqaları istifadə olunur. Sistemdə həmçinin, müxtəlif tərkibli azot və yaxud fosfor tərkibli birləşmələrdən də istifadə olunur. Epoksidləşmə prosesinin aparmaq üçün xüsusi reaktorlardan istifadə olunur. Proses, bir qayda olaraq, maye fazada aparılır. Bu məqsədlə temperaturun bir qədər yüksək olduğu hallarda təzyiqli də yaradıla bilər.

Beləliklə, doymamış birləşmələrin, eləcə də allil xloridin katalitik sistemdə hidrogen-peroksidlə epoksidləşdirilməsi prosesinin bəzi texnoloji parametrləri haqqında az da olsa, materiallar təqdim olunsa da, həmin reaksiyaların baş verməsinin mexanizmi və kinetikasi haqqında praktiki olaraq məlumatın olmamağı onların hələlik tətbiq olunmasını əsaslandırmağa imkan vermir. Ona görə də indiki dövrdə olefinlərin və allil tipli birləşmələrin epoksibirləşmələrinin kütləvi surətdə istehsalı hələlik hipoxlorlaşma reaksiyasına əsaslanır. Odur ki, bu sahədə elmi araşdırmaları davam etdirməyi məqsəduyğun sayırıq.

1. Propilenin ORTA elektrodda xlorhidrinləşdirilməsi. Propilenin elektrokimyəvi üsulla xlorhidrinləşdirilməsi üçün şaquli istiqamətdə yerləşdirilmiş diafraqmasız elektroliz

vannasından istifadə olunur. Vannada olan elektrolizin temperaturunu tənzimləmək üçün vannanın köynəyinə termostat vasitəsilə su verilir. Anod ORTA-dan (titan üzərinə çökdürülmüş rutenium oksidi anodu) katod qrafitdən ibarət olub vannanın dibinə bərkidilir. Vannanın oturacağına Şotta filtri yerləşdirilir. Propilen bu filtr vasitəsilə asanlıqla səpələnir. Sabit cərəyan elektroliz sisteminə cərəyan düzləndiriciləri vasitəsilə verilir.

Cərəyanın parametrlərini voltampermetr vasitəsilə ölçülür. Laboratoriyada istifadə olunan elektroliz vannası şüşədən hazırlanır. İşçi həcmi 200-250 l olan vannanın hündürlüyü 0,5 m, diametri 40 mm vanna damcı qıfı və əks soyuducu ilə də təmin edilmişdir. Anod və katod materiallarının ölçüləri 10-0.5 sm-dir.

Elektroliz vannasına hər hansı qatılığa malik hesablanmış miqdarda xlorid turşusu yerləşdirilir. Lazımi temperatura qədər qızdırırıq. Sistemə eyni zamanda cərəyan düzləndirici vasitəsilə sabit cərəyan veririk və Şotta filtrindən propilen veririk. Reaksiyanın axırına qədər elektrolitin temperaturu termostatın köməyi ilə sabit saxlanılır. Cərəyan şiddəti ampermetr, gərginlik isə voltmetr vasitəsilə ölçülür. Cərəyan miqdarını tənzimləmək üçün reostatdan istifadə edilir.

Hesablanmış miqdarda elektrik cərəyanı verildikdən sonra elektrolit məhlulu ayırıcı qıfa keçirilir, aşağıda üzvi təbəqə yığılır. Su təbəqəsini üzvi təbəqədən ayırdıqdan sonra hər biri ayrılıqda analiz olunur. Xlorhidrin su fazasında olduğu üçün onu titrləmə vasitəsilə müəyyən edirlər.

Reaksiya nəticəsində alınan xlorhidrinin miqdarına əsasən onun cərəyana görə və çevrilən maddəyə görə çıxımlarını hesablayırıq.

Digər tərəfdən alınmış xlorhidrini ekstraksiya vasitəsilə məhluldan çıxarıb onun fiziki-kimyəvi xassələrini müəyyən edirik. Alınmış xlorhidrin aşağıdakı göstəricilərə malikdir: qaynama dərəcəsi 126-127 °C, şüa sındırma əmsalı 1,4392, xüsusi çəkisi 1,1082-dir.

Su fazasından ayrılmış üzvi təbəqə əvvəlcə xromatoqrafiya vasitəsilə analiz edilmişdir. Onun tərkibi, əsasən 1,2-dixlorpropan və tetraxloridpropil efirindən ibarətdir. Təmizləmə vasitəsilə 1,2-dixlorpropan həmin qarışıqdan çıxarılmışdır. Onun fiziki-kimyəvi xassələri aşağıdakı kimidir: qaynama temperaturu – 97 °C, şüasındırma əmsalı – 1,4382, xüsusi çəkisi – 1,1633-dür.

Xromatoqrafiya vasitəsilə eyni zamanda müəyyən edilmişdir ki, alınmış xlorhidrinin tərkibinin izomer qarışığı 95 : 5-dir. Burada α -izomer üstünlük təşkil edir.

Kimyəvi üsulla propilənxlorhidrinin alınma texnologiyası əsrimizin 20-ci illərində hazırlanmışdır. Hazırda həmin üsul propilen oksidin istehsalı üçün öz əhəmiyyətini hələlik itirməmişdir.

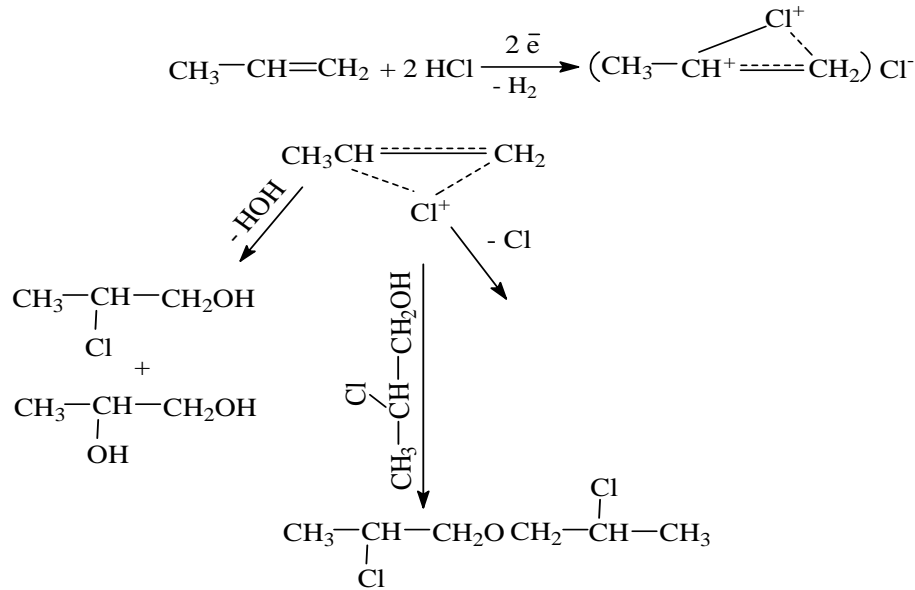
Propilənxlorhidrinin kimyəvi üsulla alınmasında başlıca çatışmayan cəhətlərdən biri xlorun iki dəfədən də çox artıq istifadə olunmasıdır. Burada sərf olunan xlorun yarısı xlorid turşusuna çevrilir, o da zəhərli sənaye tullantısıdır.

Həm bu üsuldən, həm də digər xlorüzvi birləşmələr sənayesində tullantı kimi, külli miqdarda xlorid turşusu alınır ki, bu da ekoloji cəhətdən zərərli olduğu üçün zərərsizləşdirilir. Bu da əlavə xərc tələb edir.

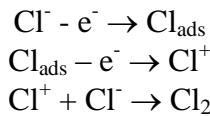
Proses diafraqmasız elektroliz vannasında aparılır. Elektrod materialı kimi ORTA-dan istifadə edilir. Prosesin əsas məqsədi xlorüzvi birləşmələr sənayesinin tullantısı olan abqaz xlorid turşusunu istifadə etmək məqsədini daşıyır.

Nəzərə alsaq ki, propilenoksidin illik istehsalının həcmi hər il 5 % artır, onda bunu inkişaf etmiş ölkələrdə elektrik enerjisinin kifayət qədər istehsalı ilə də əlaqələndirmək olar.

Bizim fikrimizcə, propilənxloridinin elektrokimyəvi üsulla alınması iki mərhələdən ibarətdir. Birinci mərhələdə anodda sərbəst xlor alınır, o da anod zonasına daxil edilmiş propilenlə reaksiyaya girərək əvvəlcə müvafiq kompleks əmələ gətirir, sonra isə reaksiyanın həcmində həmin kompleks su molekulları ilə heterolitik parçalanma nəticəsində müvafiq xlorhidrinlər alınır. Eyni zamanda alınmış kompleks xlor anionları və həmçinin propilənxlorhidrinlə də reaksiyaya girərək əlavə məhsullar əmələ gətirir:



Qeyd etmək lazımdır ki, o, reaksiyanın başlanğıc mərhələsində xlorid turşusunun elektrolizi nəticəsində anodda xlorun ayrılması aşağıdakı ardıcıl üç mərhələdən ibarətdir:



Odur ki, reaksiya nəticəsində elektrodada adsorbsiya olunmuş olefin əsasında xlor tərkibli karbohidrogenlər alınır. Xlorhidrinin alınması isə yalnız elektrolitin həcmində baş verə bilər. Çünki, molekulyar xlor suda asanlıqla həll olaraq hipoxlorit turşusuna çevrilir. Eyni zamanda suda qismən həll olmuş propilenlə elektrofil birləşmə nəticəsində uyğun xlorhidrinlər əmələ gətirir.

Beləliklə, propilenin elektrokimyəvi xlorhidrinləşmə prosesi iki mərhələdən ibarət olub, elektrolitin həcmində və yaxud elektrolitin elektroda yaxın olan sahələrində baş verir.

Qeyd etmək lazımdır ki, propilenin xlorid turşusu mühitində elektrokimyəvi xlorhidrinləşmə prosesinə bir sıra faktorların təsiri vardır. Bu məqsədlə prosesə xlorid turşusu qatılığının, anodda cərəyan sıxlığının, elektrolitin temperaturunun, xlorhidrinin məhluldakı qatılığının və s. təsiri öyrənilmişdir. Xlorid turşusu qatılığının elektroliz prosesinə təsiri anodda cərəyan sıxlığı 10 A/dm² və temperatur 35 °C-də öyrənilmişdir. Propilenin verilmə sürəti 1,5 l/saat, reaksiya müddəti 5 saatdır.

Alınan nəticələrə görə, xlorid turşusunun aşağı qatılıqlarında xlorhidrinin çıxımının artması müşahidə olunur. Belə ki, qatılıq 5 % olduqda xlorhidrinin çıxımı cərəyana görə 83 %, reaksiyaya girən propilenə görə 98 %, ancaq turşunun qatılığı 15 %-dən -20 %-ə çatana qədər əsas məhsulun çıxımı 35 %-ə qədər azalır. Əksinə, bu zaman 1,2-dixlorpropanın çıxımı getdikcə artır.

Bir halda ki, xlorhidrin xlorid turşusunun aşağı qatılıqlarında nisbətən yuxarıdır, onda anodda cərəyan sıxlığının təsiri turşunun qatılığı 5 % olduqda öyrənilmişdir.

Bu zaman əsas məhsulun çıxımı anodda cərəyan sıxlığı 2,5-5 A/dm² olduqda 86-87 %-ə çatır. Ancaq anodda cərəyan sıxlığının sonrakı artması xlorhidrinin çıxımının getdikcə azalmasına səbəb olur. Bu səbəb yuxarı cərəyan sıxlıqlarında molekulyar oksigenin və xlorun oksigenli birləşmələrinin alınması ilə izah edilir.

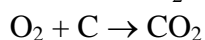
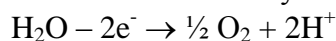
Anodda cərəyan sıxlığının artması xlorun alınma sürətini artırır. Nəticədə, vahid həcmdə olan sərbəst xlorun qatılığı artır. Odur ki, belə şəraitdə həm xlorlaşma reaksiyasının miqdarı artır, həm də reaksiyada iştirak etməyən xlorun itkisi müşahidə olunur.

Elektrolitin temperaturunun da prosesə təsiri öyrənilmişdir. Bu zaman xlorid turşusunun qatılığı 5 %, anodda cərəyan sıxlığı 10 A/dm² saxlanılmışdır.

Aldığımız nəticələrə görə, temperaturun artması xlorhidrinin çıxımına təsir göstərir. Belə ki

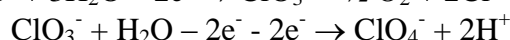
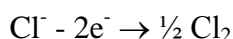
35-50 °C temperaturda xlorhidrinin çıxımı 83-84 % təşkil edir.

Yuxarı temperatur və yuxarı cərəyan sıxlıqlarında əsas məhsulun çıxımının azalması onunla əlaqədardır ki, anodda oksigenin ayrılmasına sərf olunan cərəyanın miqdarı getdikcə artır.

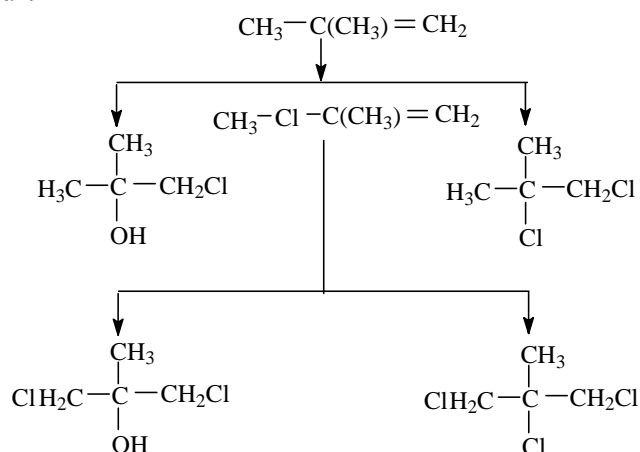


Həmin reaksiyaların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, xlorhidrinin çıxımının maksimal səviyyəsi aşağıdakı rejimdə ödənilir. Elektrolitin temperaturu 35-50 °C, xlorid turşusunun qatılığı 5-10% və anodda cərəyan sıxlığı 5-10 A/dm²-dir. Həmin şəraitdə xlorhidrinin cərəyana görə çıxımı 85-87 % və çevrilən maddəyə görə 98% təşkil edir. Qeyd etməliyik ki, məhlulda xlorhidrinin qatılığı 40-50 q/l olur. Bu da onun istehsaldakı səviyyəsinə yaxındır. Aldığımız nəticələr göstərir ki, elektrokimyəvi üsul daha yüksək qatılığa malik məhlulların alınmasına imkan verir.

Eyni zamanda elektroliz müddətini artırmaqla qatılığın artması halı müəyyən edilmişdir. Burada verilmiş şəraitdə elektroliz müddətindən asılı olaraq, xlorhidrinin çıxımı arasında asılılıq öyrənilmişdir. Alınan nəticələrə görə, xlorhidrinin məhlulda faizlə qatılığı 10 %-ə çatana qədər cərəyana görə çıxım 83 %-dən 40 %-ə enir. Bunun səbəbini aydınlaşdırmaq üçün elektrolitin tərkibi analiz edilmişdir. Alınan nəticəyə görə, cərəyanın bir hissəsi xlorun oksigenli birləşməsinin alınmasına sərf olunur. Xlorun oksigenli birləşmələrinin alınması aşağıdakı reaksiyaların getməsi ilə izah edilir:

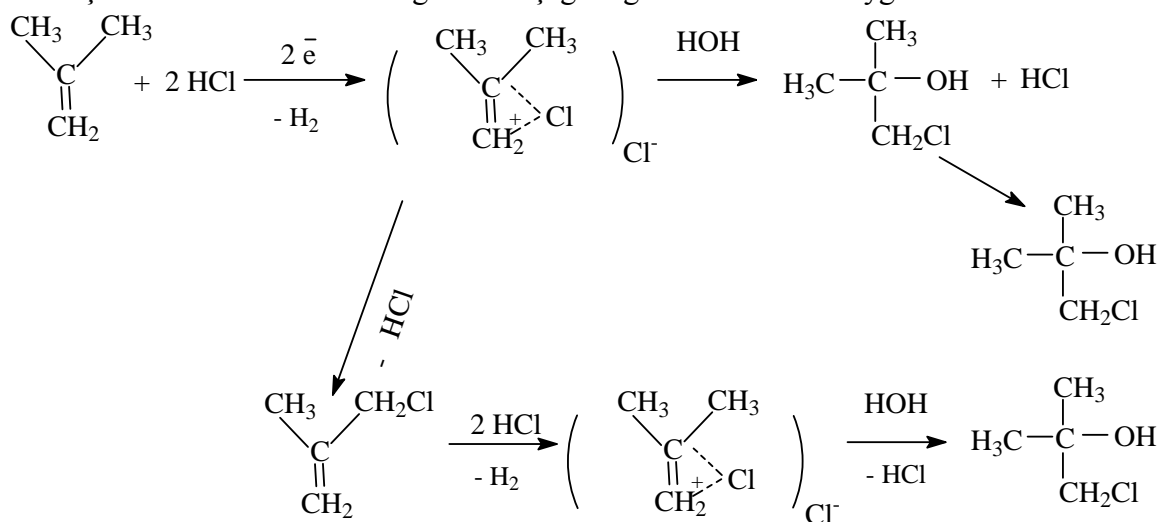


2. İzobutilenin ORTA elektrodda hipoxlorlaşdırılması. Doymamış karbohidrogenlərin elektrokimyəvi xlorhidrinləşməsi çərçivəsində tədqiqatların davamı həm praktik, həm də nəzəri nöqteyi-nəzərdən propilənxlorhidrinin elektrokimyəvi üsulla sintezi şəraitində izobutilenin xlorhidrinləşmə reaksiyasını öyrənməyə maraq yarandı. Belə müəyyən olunmuşdur ki, xlorid turşusu mühitində izobutilenin elektrokimyəvi xlorhidrinləşməsi zamanı suda həll olan üzvi spirtlər, həmçinin, həll olmayan məhsullar alınır. Alınmış qarışıqın analizi göstərdi ki, sulu təbəqə tərkibində 73:27 çəki nisbətində olan 1-xlor-2-metilpropanol-2 və 1,3-dixlor-2-metilpropanol-2 saxlayır. Üzvi hissə uyğun olaraq faizlə çəki nisbətləri 3:10:19.5:28.5:39 olan metallixloriddən, 1,2-dixlor-2-metilpropanandan, 1,3-dixlor-2-metilpropanol-2-dən və 1.2.3-trixlor-2-metilpropanandan, 1-xlor-2-metilpropanol-2-dən ibarətdir. İzobutilenin elektrokimyəvi xlorhidrinləşməsi reaksiyası aşağıdakı sxemlə ifadə olunur:



Sxemdən göründüyü kimi, xlorid turşusunun elektrolizi şəraitində alınmış izobutilenin xlorhidrinləşməsi məhsulları tərkibinə görə praktiki olaraq hidrogen-peroksid iştirakı ilə kimyəvi üsulla alınmış məhsullardan fərqlənmir. Bu, belə bir mühakimə yürütməyə əsas verir ki, izobutilenin elektrokimyəvi xlorhidrinləşməsi reaksiyasında xlorlaşdırıcı agent kimi sintez zamanı xlorid turşusundan regenerasiya olunan molekulyar xlorlardan istifadə olunur.

Deməli, əsas xlorlaşdırıcı agent son məhsul olan Cl_2 -dir və belə mühakimə yürütmək olar ki, o, elektrolitin həcmində olefin və su qarşılıqlı təsirdə olaraq metallixlorid və izobutilenin xlorhidrinləşmə məhsullarının əmələ gəlməsi aşağıda göstərilən sxemə uyğundur:



Müəyyən olunmuşdur ki, izobutilenin elektrokimyəvi xlorhidrinləşməsi məhsulları reaksiya şəraitindən asılıdır. Xlorhidrinin yüksək çıxımını təmin edən və üzvi təbəqənin yaranması ehtimalı izobutilenin elektrokimyəvi xlorhidrinləşməsi prosesinə xlorid turşusunun qatılığı, anod cərəyan sıxlığı və elektrolitin temperaturu təsir göstərir.

Xlorid turşusunun aşağı qatılıqlarında (5-10%) xlorhidrinlərin çıxımı 48-51 % -ə bərabər olur ki, bu da oksigen və tərkibində oksigen saxlayan xlor birləşmələrinin yaranması ilə əlaqədardır. Xloratların yaranmasının ekoloji nəticələri propilen və xlorid turşusu əsasında propilixlorhidrinin elektrokimyəvi sintez üsulu nəticəsində də əldə oluna bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, xlorid turşusunun yuxarı qatılıqlarında (20-30 %) izobutilenin xlorhidrinlərinin çıxımı aşağı düşür (18-59 % cərəyan görə). Bu fakt əldə edilmiş xlorun xlorid turşusunun qatılığının yüksəlməsi, molekulyar xlorun və xlorid turşusunun qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan (hansı ki, sonra anod oksidləşməsinə uğrayır) Cl_3^- polixlorid kompleksin yaranması ilə izah olunur. Bununla əlaqədar olaraq, mühitdə həll olmuş xlor atomunun qatılığı nə qədər çox olarsa, onun adsorbsiya ehtimalı və xlorlaşmanın oksidləşməsi bir o qədər çox olar. Bundan başqa, xlorid turşusunun qatılığının yüksəlməsi ilə izobutilenin xlorhidrinlərinin çıxımının aşağı düşməsi xlorlu birləşmələrin elektrokimyəvi sintezi ilə əlaqədardır.

Müəyyən olunmuşdur ki, anodun cərəyan sıxlığı izobutilenin xlorhidrinləşmə məhsulları çıxımına 15%-li xlorid turşusunun 30 °C temperaturda iştirakı zamanı təsir edir. Xlorhidrinlərin maksimal çıxımı 20 A/dm² anod cərəyan sıxlığında cərəyana görə 96,6% olduğu təsdiq edilmişdir. Cərəyan sıxlığının sonrakı artımı cərəyana görə çıxımın aşağı düşməsinə səbəb olur ki, bu da xloratların və oksigenin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Beləliklə, izobutilenin xlorhidrinlərinin 15%-li xlorid turşusu iştirakında elektrolitin 25-30 °C temperaturunda və 20 A/dm² anod cərəyan sıxlığında çıxımın miqdarı yüksək olur. Alınmış nəticələrə əsasən bu temperatur optimal hesab olunur. Onun qiymətinin sonrakı artımı izobutilenin xlorhidrinlərinin çıxımının azalmasına səbəb olur. Müəyyən olunmuş optimal şəraitlərdə enerji 1580 Kvt/saat məhsul qarışığının alınmasına sərf olunur. Bu zaman 1-xlor-2-metil-2-propanol və 1,3-dixlor-2-metil-2-propanol (çəki nisbətləri 73:27) təşkil edir.

3. Allixloridin ORTA elektrodla xlorhidrinləşdirilməsi. Bu məqsədlə istifadə olunan elektroliz qurğusu silindrik formadadır. Elektrodlar elektroliz vannasının dibinə bərkidilir. Vannanın temperaturunu tənzimləmək üçün onun köynəyi vardır. Həmin köynəkdən gələn suyun temperaturu UR-2 tipli aparatla tənzim edilir. Elektroliz qurğusunun hündürlüyü 200 mm, işçi həcmi 250 ml, diametri 40 mm-dir. Elektrod materialı ORTA-dan ibarətdir. Onun ölçüləri 10·0.7

sm-dir. Katod materialı iki qrafit çubuqlardan ibarət olub elektroliz vannasına yerləşdirilir. Allilxlorid vannanın yuxarisından damcı qıfı vasitəsilə verilir. Elektrolit məhlulunu effektiv qarışdırmaq üçün mexaniki qarışdırıcıdan istifadə edilir. Reaksiyanın temperaturundan asılı olaraq, buxarlanan allilxloridi kondensləşdirmək üçün soyuducudan istifadə edilir. Elektrolit məhlulunu sistemdən boşaltmaq üçün vannanın aşağısında kran qoyulmuşdur.

Allilxloridi ikinci varianta görə sistemə daxil etmək üçün Şott tipli filtdən istifadə edilir. Həmin filtr vannanın aşağısında yerləşdirilir. Allilxlorid isə vannaya hidrogen dozatorunun (MED-2) köməyi ilə verilir.

İstifadə etdiyimiz elektroliz qurğusunun gücü 10 A cərəyan şiddətinə nəzərdə tutulmuşdur.

Elektroliz vannasında 250 ml müxtəlif qatılığa malik xlorid turşusu məhlulu yerləşdirilir. Həmin məhlul istənilən temperatura çatdırıldıqdan sonra sistemə cərəyan verilir. Sabit cərəyanın gücü ampermetr vasitəsilə ölçülür və reostat vasitəsilə tənzimlənir. Elektroliz vannasında yaranan gərginlik voltmetr vasitəsilə ölçülür.

Elektroliz vannasına allilxlorid maye halda ölçüsü olan qıfın köməyi ilə daxil edilir. Onun sürəti elektrolizin müddətinə görə hesablanır. Elektroliz qurtardıqdan sonra məhlul vannadan çıxarılır və otaq temperaturuna çatana qədər ayırıcı qıfda saxlanılır. Üzvi təbəqə ayırıcı qıfın aşağısında toplanır. Onları ayırdıqdan sonra hər biri ayrılıqda analiz edilir.

Dixlorhidrinqliserin suda həllolma qabiliyyətinə malikdir. Odur ki, reaksiya məhsulu əsasən su fazasında olur. Reaksiyanın sonunda dixlorhidrin qliserinin miqdarı analiz vasitəsilə müəyyən edilir. Onun məhluldakı qatılığı argentometrik titrləmə üsulu vasitəsilə müəyyən edilir. Bu üsula görə əvvəlcə məhluldakı sərbəst xlorun miqdarı qələvi ilə titrlənir. Sonra nümunə götürülür. Onun üzərinə hesablanmış miqdarda qələvi əlavə edilir və əks soyuducu ilə qaynadılır (3 saat müddətində). Sonra onun üzərinə ammonium-rodanid əlavə etməklə qələvinin artığı xlorid turşusu vasitəsilə titrlənir. Titrləmə nəticəsində alınan xlorun miqdarı birinci titrləmədən alınan xlorun miqdarından çox olur. Çünki birinci titrləmədə ancaq xlor ionları iştirak edir. İkinci titrləmədə isə həm xlor ionları, həm də üzvi birləşmələrin tərkibinə daxil olan xlor ionları iştirak edir. Onların fərqi əsasən üzvi birləşmənin tərkibində olan xlorun miqdarı müəyyən edilir və ona əsasən dixlorhidrinqliserinin məhluldakı qatılığı hesablanır.

Dixlorhidrinqliserin eyni zamanda su fazasından ekstraksiya yolu ilə ayrılmışdır. Ekstraksiya vasitəsilə sudan çıxarılmış dixlorhidrinqliserinin fiziki-kimyəvi xassələri aşağıdakı kimidir:

1,3-dixlorpropanol-2: qaynama temperaturu – 173-174 °C, şüasındırma əmsalı – 1,4810, xüsusi çəkisi – 1,35.

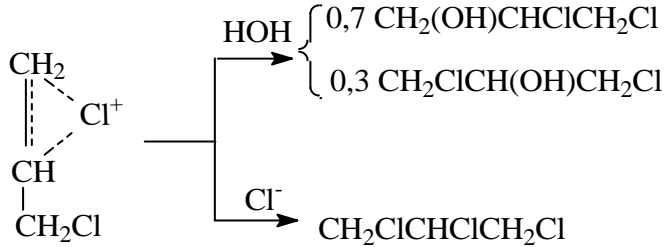
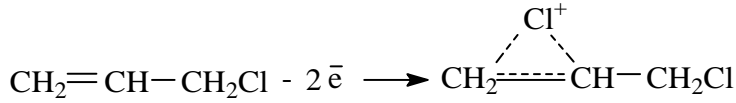
1,2-dixlorpropanol-3: – 183-184 °C, şüa sındırma əmsalı – 1,4855, xüsusi çəkisi – 1,3570.

Həmin birləşmələr su fazası ilə yanaşı, həm də üzvi təbəqədə olur. Onun tərkibini müəyyən etmək üçün xromatoqrafiya üsulundan istifadə edilir. Analizə görə üzvi təbəqənin tərkibi allilxloriddən, trixlorpropanoldan və xlorefirdən ibarətdir. Üzvi təbəqənin tərkibində 1,2-dixlorpropanol təmiz halda qovulma vasitəsilə təmizlənmişdir. Onun fiziki-kimyəvi xassəsi belədir: qaynama temperaturu – 156-157 °C, şüa sındırma əmsalı – 1,4845, xüsusi çəkisi – 1,3825. Xlorefir öz tərkibinə görə üzvi təbəqənin kiçik hissəsini təşkil edir. Onun varlığı xromatoqrafiya üsulu vasitəsilə müəyyən edilmişdir.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, elektrokimyəvi metod halogen üzvi birləşmələrin, o cümlədən xlorhidrinlərin alınmasında perspektiv hesab edilir. Çünki bu üsulda tullantı xlorid turşusundan istifadə edilir. Xlorüzvi birləşmələr içərisində dixlorhidrinqliserin çox tonnajlı məhlul kimi xüsusi yer tutur. O, epixlorhidrin və qliserinin alınmasında istifadə edilir. İstehsalatda dixlorhidrinqliserin üçün hələlik kimyəvi üsulla xlorlu su istifadə etməklə istifadə olunur. Həmin üsulun mənfi cəhətini yuxarıda göstərmişik. Bu baxımdan dixlorhidrinqliserinin elektrokimyəvi üsulla alınması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Müəyyən edildiyinə görə xlorid turşusu olan reaksiya zonasına allilxlorid əlavə edildikdə anodda elektroliz nəticəsində ayrılan xlor alınma momentində allilxloridlə reaksiyaya girir və aşağıdakı sxem üzrə əvvəlcə aralıq kompleks əmələ gətirir. Sonrakı məhsullar isə aralıq kompleksin

mühitdə olan kimyəvi reagentlər vasitəsilə parçalanması nəticəsində əmələ gəlir. Həmin reaksiyaları ümumiləşdirərək aşağıdakı şəkildə yazmaq olar:



Müəyyən edilmişdir ki, alınan əsas və əlavə məhsulun çıxımı reaksiyanın aparılma şəraitindən asılıdır. Burada reaksiyanın gedişinə təsir göstərən amillər aşağıdakılardır:

1. Anod materialının təbiəti;
2. Xlorid turşusunun qatılığı;
3. Anodda cərəyan sıxlığı;
4. Elektrolitin temperaturu.

Elektroliz rejimini müəyyən etmək üçün prosesə təsir edən faktorları, o cümlədən xlorid turşusunun qatılığı, anodda cərəyan sıxlığı və elektrolitin temperaturu öyrənilmişdir.

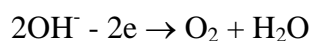
Xlorid turşusunun qatılığının əsas və əlavə məhsulların çıxımına təsiri öyrənilmişdir. Bu məqsədlə turşunun qatılığı elektroliz prosesində 5-10 % arasında dəyişdirilmişdir. Bu zaman cərəyana görə sıxlıq və temperatur sabit olmuş, daha doğrusu, cərəyan sıxlığı 10 A/dm², temperatur 35 °C olmuşdur.

Alınan nəticələrə görə, xlorid turşusunun qatılığı 3-5% olduqda dixlorhidrinqliserinin çıxımı çevrilmiş maddəyə görə 86-95%, cərəyana görə 80-85% olur. Qatılıq artdıqca xlorhidrinin çıxımı getdikcə azalır. Əksinə, trixlorpropanın çıxımı xlorid turşusunun qatılığı artdıqca çoxalır. Turşunun qatılığı 35% olduqda trixlorpropanın çıxımı maddəyə görə 85%, cərəyana görə 60%-ə çatır.

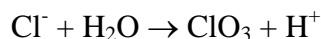
Elektrolitin temperaturunun allilxloridin xlorhidrinləşmə prosesinə təsiri sabit cərəyan sıxlığında (10 A/dm²) və xlorid turşusunun qatılığı 5% olduqda, aldığımız nəticələrə görə xlorhidrinin çıxımının bir qədər artması müşahidə edilir.

Dixlorhidrinqliserin elektrokimyəvi sintezi prosesini intensivləşdirmək üçün anodda cərəyan sıxlığının prosesə təsiri turşunun qatılığı 5% və elektrolitin temperaturu 35°C olduqda öyrənilmişdir. Alınan nəticələrə görə, anodda cərəyan sıxlığı 5-15 A/dm² olduqda, xlorüzvi birləşmələrin birgə çıxımı 80-85%-ə çatır. Həmin qarışıqda dixlorhidrinqliserinin çıxımı 50-55%-dən artıq olmur. Ancaq cərəyan sıxlığını getdikcə artırırdıqda xlorüzvi birləşmələrin, həmçinin dixlorhidrinqliserinin cərəyana görə çıxımı getdikcə azalır. Bunun səbəbi onunla izah edilir ki, yuxarı cərəyan sıxlıqlarında xlorid turşusunun qatılığı az olduğu üçün ORTA anodu üzərində əsas reaksiyalarla yanaşı, əlavə proseslər də baş verir və elektrik cərəyanının xeyli hissəsi əlavə reaksiyalara sərf olunur. Anodda gedən əlavə reaksiyalar aşağıdakılardır:

1. Anodda oksigenin ayrılması:



2. Xlor atomlarının oksidləşməsi:



Həmin reaksiyaların hesabına elektroliz prosesindən çıxan qazların tərkibində oksigenin miqdarı getdikcə artır. Məhlulda isə xlorat ionları toplanır.

Yuxarıda göstərdiyimizlə yanaşı, elektroliz müddətində alınan məhsulların çıxımına təsiri vardır. Burada ən çox nəzərə çarpan odur ki, elektroliz müddətindən asılı olaraq, dixlorhidrinqliserinin cərəyanı görə çıxımı getdikcə azalır. Əgər elektrolizin əvvəlində, yəni birinci saatdan sonra xlorhidrinin çıxımı 55%-ə, ikinci saatda onun çıxımı 30%-ə qədər enirsə, bu zaman ümumi məhsulların miqdarı da azalır. Bunun səbəbi onunla izah edilir ki, reaksiya zonasına daxil olan allilxlorid və reaksiya məhsulları, o cümlədən dixlorhidrinqliserin və trixlorpropan ORTA anodunda adsorbsiya olunaraq getdikcə onu passivləşdirir.

Beləliklə, aldığımız nəticələrə görə, elektroliz prosesinə yuxarıda göstərilən faktorlar əsaslı dərəcədə təsir göstərir.

4. Aromatik birləşmələrin ORTA elektrodda halogenləşdirilməsi. Üzvi birləşmələrin elektrokimyəvi sintezinin əsas istiqamətlərindən biri də aromatik karbohidrogenlərin xlorlu törəmələrinin alınmasıdır. Hal-hazırda kimya sənayesində tətbiq olunan xlorüzvi birləşmələrin alınması üsulu başlıca olaraq molekulyar xlorun uyğun üzvi maddələrlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində həyata keçirilir [27]. Alkilaromatik karbohidrogenlərin istehsalı əsas üzvi sintez məhsullarına aiddir. Alkilaromatik karbohidrogenlərdən alkil qrupunda xlor olan xlor-törəmələr daha böyük praktiki əhəmiyyətə malikdirlər. Bunlardan benzilxlorid, benzotrixlorid, n-ksilolxlorid, n-ksilendixlorid, heksaxlor-m- və heksaxlor-p-ksilolları göstərmək olar. Onlar turşu korroziyasının inhibitorlarının alınması üçün, kauçukun vulkanlaşması agentləri kimi, istiyədavamlı plastiklərin alınması üçün və s. istifadə olunur.

Bütün bu məhsullar uyğun karbohidrogenlərin toluol və ksilolların yan zəncirində adi radikal-zəncir prosesi ilə həyata keçirilir.

Alkilbenzolların maye fazada xlorlaşmasında yan zəncirdə və nüvədə eyni vaxtda ardıcıl və paralel əvəz olunma reaksiyaları baş verir [28].

Fotokimyəvi üsulla yan zəncirdə aparılan xlorlaşmada olan bəzi çatışmazlıqlar (vahid gücə malik böyük tutumların yaradılması, xüsusi işıq mənbələrinin hazırlanması və istismarının hazırlanmasındakı çətinliklər, prosesdə əmələ gələn qarışıqların yanğın törətməsinin yüksək olması) onun sənayedə geniş tətbiq olunmasını məhdudlaşdırır [29].

Daha çox qəbul olunan metod sərbəst halogenlə halogenləşdirmə metodudur ki, onu da həmişə tətbiq etmək olmur. Birincisi, ona görə ki, sərbəst halogenlə halogenləşmə hidrogenxloridin ayrılması ilə müşahidə olunur, bu isə asidofob birləşmələr üçün adi metodikaların istifadəsini istisna edir. İkincisi bütün təhlükəsizlik tədbirlərinin (durulaşdırma, soyudulma və s.) görülməsinə baxmayaraq, sərbəst halogenlə halogenləşdirmə həddən artıq şiddətli getdiyi üçün halogenləşmiş maddələrin tamamilə dağılmasına gətirir.

Son iki-üç onillikdə aparılan çoxsaylı işlərdən halogen tərkibli birləşmələrin halogenləşmə üsulları yaradılmış və maraqlı halogenləşdirici agentlər təklif olunmuşdur ki, bunlardan çoxlu üzvi və qeyri-üzvi halogen tərkibli birləşmələr istifadə olunur.

Aktiv Hal⁺ - ionu yaxud halogen atomu mənbəyi olan, halogenləşmədə istifadə olunan maddələr halogenləşdirici agentin əlavə aktivləşməsinin vacibliyini aradan qaldırır.

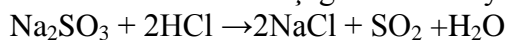
Bundan başqa, bu zaman halogenləşmə reaksiyası kifayət qədər daha sakit və yumşaq gedir, belə ki, halogenləşmə istiliyinin bir hissəsi reagentin dissosiasiyasına sərf olunur.

p-ksilolda 50 °C-də C-H əlaqəsi üçün hidrogen atomunun əvəz olunması göstərir ki, CH₃ qrupunda yerləşən xlor atomu radikal xlorlaşmada C-H əlaqəsinin reaksiya qabiliyyətini azaldır. Əvəz olunma CH₃- qrupunun özündə getdikcə daha çox nəzərə çarpır. Bunun p-ksilol məhsulunun xlorlaşmasından alınan p-ksilendixloridin qeyri-simmetrik dixlor törəmələrinin az miqdarının n-ksilendixloridlərin simmetrik xloridləri ilə müqayisəsindən də aydın görmək olar.

Ksilolların aromatik nüvələrində metil qruplarının müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşməsi onların reaksiya qabiliyyətlərini müqayisə etmək üçün böyük maraq doğurur.

p-ksilolun yan zəncirində xlorlaşması SO₂Cl₂, inisiator profor, həlledici olaraq CCl₄ -dən istifadə etməklə aparılmışdır. Xlorlaşma reaksiyası termostat, qarışdırıcı, cərəyan mənbəyi ilə təchiz olunmuş silindrik elektrolizdə aparılır. Elektrod olaraq qrafitdən istifadə olunmuşdur.

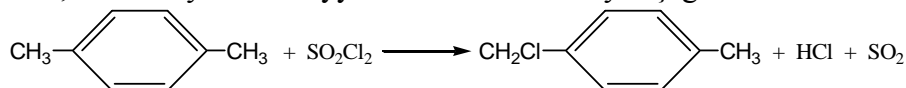
Yuxarıda qeyd olunan elektroliz qurğusuna 73 ml 30%-li xlorid turşusu, 63 q natrium sulfit, katalizator olaraq, aktiv kömür və 30 ml CCl₄ (həlləddici) əlavə olunur. Reaksiya qarışığı 40 °C temperaturda, p=100Vt közərmə lampası ilə işıqlandırılır, sonra qarışdırılmaqla reaksiyanın gedişinə nəzarət olunur. Prosesin birinci mərhələsində aşağıdakı reaksiya nəticəsində SO₂ alınır.



İkinci mərhələdə reaksiya qarışığına 15ml p-ksilol, 1,81q (0,1 çəki hissə), 2,2' - azobisizobutironitril əlavə olunur və 75 °C-də, 60 dəq. müddətində, 6 A cərəyan verilir.

Elektroliz qurtardıqdan sonra üzvi təbəqə sulu hissədən ayrılır, CaCl₂ ilə qurudulduqdan sonra xromotoqrafik analiz edilir. Analiz nəticəsində məlum olmuşdur ki, 11,5q p-ksilolxlorid (çıxım ~74%), 0,5q monoxlor -p- ksilol (çıxım 3,18%) və 1,7q reaksiyaya daxil olmayan p-ksilol alınmışdır, digərləri isə yüksək xlorlaşma məhsullarıdır. p-ksilolun elektrokimyəvi xlorlaşmasında elektrolitin temperaturu da əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. p-ksilolun xlorlaşmasının temperaturdan asılılığı 30%-li xlorid turşusunda, 32 A/dm² cərəyan sıxlığında öyrənilmişdir.

Reaksiyanı CCl₄ -ün qaynama temperaturunda apardıqda nüvədə xlorlaşma məhsulları kifayət qədər azalır və bu da p-ksilolun güclü ekzotermik xlorlaşmasında istiliyin kənarlaşdırılması probleminin həllini təmin etməyə imkan verir. Temperaturun azalması SO₂ ilə reaksiya girən xlorun miqdarının azalmasına gətirir. Həmçinin kükürd və xlorun CCl₄-də həll olması temperaturun artması ilə azalır ki, bu da böyük əhəmiyyət kəsb edir. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə baş verir.



p-ksilolun elektrokimyəvi xlorlaşması prosesinə təsir edən faktorların biri də temperaturdur. Temperaturun xlorlaşmanın cərəyanına görə çıxımına, təsiri 30 %-li HCl turşusu iştirakında, 32 A/dm² cərəyan sıxlığında aparılmışdır.

Aparılmış təcrübələr göstərmişdir ki, p-ksilolun xlorlaşması ilə alınan ksililxloridin çıxımına, temperatura, cərəyan sıxlığı və aparılan reaksiyanın mühiti mühüm təsir göstərir. Aralıq məhsulların miqdarının azaldılması üçün reaksiyanı pH > 7 mühitində aparmaq daha əlverişlidir.

Aparılan proses üçün optimal şərait 70-75 °C temperatur, 25-35 A/dm² cərəyan sıxlığı, pH>7 olan mühitdir. Alınan məhsulun çıxımı ~ 78% təşkil edir.

Katalizatorlar (aluminium xlorid, dəmir 3-xlorid, fosfor 5-xlorid və s.) iştirak etdikdə benzolun homoloqlarının xlorlaşması da asanlaşır. Maraqlıdır ki, Sb, Bi, Fe, Mo, Al, Te və Se xloridləri nüvədə xlorlaşmaya əlverişli şərait yaradır, bu vaxt P, As, Mg xloridləri xlorun yan zəncirə daxil olmasına səbəb olur. Məsələn p-ksilol sulfuril xloridlə aluminium xlorid iştirakında 2-xlor-p-ksilola qədər, m-ksilol fosfor 5-xloridlə m-ksilolxloridə qədər xlorlaşır.

Sulfuril xlorid fenol və onun törəmələri üçün daha effektiv, sadə reagentdir. Bu zaman alınan məhsullar elementar xlorun təsiri ilə alınan məhsuldan fərqlənmir, ancaq reaksiya daha yavaş getdiyi üçün prosesə nəzarət etmək asan olur. Fenol xlorlaşdıqda 4 və 2-xlorfenollar alınır. Həmçinin o-, m- və p-krezollar, ksilenollar, timol və s. də asanlıqla xlorlaşır.

Naftolların xlorlaşması xlorform yaxud hidrogen sulfid iştirakında, yüksək temperaturda aparılır, xlor-törəmələrinin çıxımı az olur. Məsələn 1-xlor 2-oksinaftalinin β-naftoldan, 2-xlor və 4-xlor -1-oksinaftalinin α-naftoldan alınmasında ümumi çıxım 60%-ə qədər olur.

Əvəzetmə prosesinin getməsində temperaturun rolu bütövlükdə əhəmiyyətlidir. Bir sıra xlorlaşma prosesində temperaturun az miqdarda artırılması (40-60 °C) əvəzetmə prosesini asanlaşdırır.

Çox yüksək temperaturlarda əvəz olunma məhsulları aralıq məhsulları alındığı üçün azalır. Elektrokimyəvi xlorlaşmada temperaturun artması ilə oksidləşmə prosesi güclənir, bundan başqa yüksək xlorlaşma məhsullarının alınması üstünlük təşkil edir.

ƏDƏBİYYAT

1. Малиновский М.С. Окиси олефинов и их производные. М.: Хим. лит., 1961, 553с.
2. Трегер Ю.А. Научные основы и перспективы развития процессов многотоннажного хлорорганического синтеза//Химическая промышленность. 1981, №12, с. 10-15
3. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976, 373с.
4. Пат. 2388755 (РФ). Способ эпоксидирования пропена / Геббел Ханс-Георг, Басслер Петер, Телеш Шаокич, Энрике Рудольф Петер, Мюллер Удריך, Формин Анна, Шульц Мальте, Вайденбах Майнольф. МПК С07D30/32. Оpubл. 10.05.2010.
5. Данов С. М., Сулимов А.В., Овчаров А.А. Влияние условий получения титансодержащего цеолита на его каталитическую активность в процессе эпоксидирования пропилена Н₂О₂ в среде метанола // Химическая промышленность, 2010, №1, с.17-24
6. Данов С. М., Сулимов А.В., Овчаров А.А. Влияние природы растворителя на процесс эпоксидирования пропилена пероксидом водорода на силикалите титана // Химическая промышленность сегодня, 2008, с.26-30
7. Suo Zhanghuai, Jin Mingshan, Lin Jiqinq, Wei Zhaobin, Li Can. Прямое газообразное эпоксидирование пропилена до ПО воздухом в присутствии Au на носителе в качестве катализатора // J.Natur. Gaz. Chem, 2008, 17, №12, с.184-190, № 19. 19H29.
8. Kelman Elias, Dietzsch Enrico, Schwars Thomas, Kruppa Thomas. Прямое газообразное эпоксидирование пропена перекисью водорода на цеолите TS-1// Ind. And Eng.Chem.Res.2008, 47, №6, с.2086-2090
9. Пат. 2372343 (Россия). Способ получения пропиленоксида из пропилена и пероксида водорода / Савельев А.Н., Савельев Н.И. МПК С07D301/12 (2006.01). Оpubл. 10.11.2009.
10. Пат. 7449590 (USA). Процесс получения пропиленоксида / Tsuji Junpei, Jshino Masaru. МКП С07 D301/02 (2006.01) Оpubл. 15.08.2006.
11. Пат. №7193094 (США). Процесс и система эпоксидирования олефина / Chipman Peter Ingraham, Rabbe Jeffrey Michael, Rao Anjan Yan Te, Rubinstein Leonid Isaakovich, Vandermilp Brjan Scott. Оpubл. 20.08.2007. НПК 549/536.
12. Пат. №7102022 (США). Способ получения пуска процесса эпоксидирования и процесс эпоксидирования олефинов / Evans Wayne Errol, Yockemener John Robert, Rekers Dominicuz Maria, Te Rao Arenol Yan. Оpubл.05.09.2006.
13. Пат. №2320650 (Россия). Способ эпоксидирования олефинов / Брассе Клаудиа, Хас Томас, Хофен Вили, Штохиноль Гуидо, Вилль Вольфганг. МКП С07 D301/12 (2006.01) Оpubл. 27.03.2008.
14. Пат. №6972337 (США). Катализаторы эпоксидирования олефинов / Onimus Vilson H., Cooker Bernard. Оpubл. 06.12.2005. НПК 549/533
15. Пат. №102005002821 (Германия). Способ эпоксидирования олефинов перекисью водорода на Ru-содержащих катализаторах. Оpubл. 03.08.2006. МПК С07 D301/12 (2006.01)
16. Пат. №7238817 (США). Процесс прямого эпоксидирования. Оpubл. 03.07.2007, МПК С07 D301/03 (2006.01)
17. Пат. №2822442 (Россия). Способ эпоксидирования олефинов // Дегусса Аг, Уде Гмбх, Бергес Хосе, Брагие Клаудиа, Хаос Томас, Хафел Вили, Поль Вернер, Тиле Георг.- Оpubл. 20.04.2008, МПК С07 D301/12 (2006.01)
18. Пат. №2002032558 (Япония). Способ получения эпоксидирования / Hirata Masaji, Hagiya Kaji. Оpubл. 11.07.2006. НПК 549/531
19. Пат. №2006072574 (Япония). Способ получения эпоксидирований Tanaka Shinya, Hibino Hiroaki. Оpubл.26.11.2008. МПК С07 D303/30 (2006.01)
20. Пат. №200500994 (Испания). Способ и катализаторы эпоксидирования олефиновых соединений в присутствии О₂ // Оpubл. 09.01.2008, МПК С07 D301/04 (2006.01)

21. Bernat T., Brösel S. // Chem.Eng. and Technol. 2009, 32, №8, pp.1189-1194. –РЖХим, 2010, №9 19Н.47
22. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высш.шк.,1990, 751с.
23. Реми Генрих. Курс неорганической химии. Том 1. / Пер. с нем. XI изд. Акад. А.В.Новоселовой. М.: Мир, 1972, с.700-701
24. Патент RU 2256644 С1 (С 07 С 39/06, 37/16). Способ селективного получения о-алкилфенолов. Тальбирский Йорг, Фурман Эдгар, Брюгге-манн Вольфганг. Опубл. в БИ, 20.07.2005, бюл. №20.
25. Мурадов М.М., Гусейнова И.Г., Гатамов М.М., Агаев А.А., Электрохимическое хлорирование м-крезола в солянокислом растворе. Colloquium-journal. Miedzynarodowe czasopismo naukowe. № 2(13) 2018, Czes'c' 1. s.58-61
26. Мурадов М.М., Гусейнова И.Г., Гатамов М.М., Агаев А.А. Евразийский союз ученых (ЕСУ). №8 (53)/2018, 3 часть. М., 2018, с.49-52
27. Ушакова И.П., Брагина Н.А., Миронов А.Ф. Методы галогенирования в тонком органическом синтезе. Уч.пособие. М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2005, с. 35-36
28. Huntress E.H. Organic chlorine compounds. N-Y., 1948, p. 295, 1192.
29. Ворожцов Н.Н. мл., Хим. пром.1947, №6, 21, 22

РЕЗЮМЕ
ХЛОРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ C₃-C₄ И ФЕНОЛА
В РАЗБАВЛЕННОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ (Обзор)

Muradov M.M.

Ключевые слова: пропилен, изобутилен, хлористый аллил, пропиленхлоргидрин, избутиленхлоргидрин, 1,3-дихлор-2-метилпропанол-2, дихлоргидрин-глицерин, окиснорутениевый титановый анод, хлоргидринирование, фенол, хлорфенол, соляная кислота.

При электрохимическом хлорировании низкомолекулярных непредельных соединений в разбавленном (до 5-6 %) солянокислом растворе с применением окиснорутениевого титанового анода (ОРТА) в качестве основных продуктов образуются соответствующие хлоргидрины и монохлорфенол с выходом по току 80-85 % и по веществу 95-98 %.

SUMMARY
CHLORINATION OF C₃-C₄ UNSATURATED COMPOUNDS AND PHENOL
IN LIQUID CHLORIDE ACID (Review)

Muradov M.M.

Key words: propylene, isobutylene, allyl chloride, propylene chlorohydrin, isobutylene chlorohydrin, 1,3-dichloro-2-methylpropanol-2, di-chlorohydrin glycerine, ruthenium oxide precipitated on titanium, chlorohydration, phenol, chlorophenol, chloride acid

Propylene chlorohydrins, isobutylene chlorohydrins and 1,3-dichloro-2-methylpropanol-2 (in the ratio 73:27 percent), 80-85% of dichlorohydrin glycerine (with output by current) are obtained as the main product in the electrolyses of liquefied (up to 5-6%) chloride acid using ruthenium oxide anode precipitated on titanium in the chlorination reaction of propylene, isobutylene and allyl chloride, and it is possible to obtain appropriate epoxides on their basis. In obtaining chlorohydrins as the result of the chlorination reaction of phenol, the output of monochlorophenol by current is 80%.

Daxilolma tarixi:	Ilkin variant	06.02.2019
	Son variant	24.06.2019