

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV ADINA NEFT KİMYA PROSESLƏRİ
İNSTITUTU**

Əlyazması hüququnda

NƏRGİZ DURSUN QIZI AŞUROVA

**ALLİL TIPLİ XLORLU OLEFİNLERİN DURU XLORİD
TURŞUSUNDA HİPOXLORLAŞMASI**

(23 14.01-Neft kimyası)

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKI-2013

Dissertasiya işi Sumqayıt Dövlət Universitetində yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru,
professor **Ə.Ə. Ağayev**

Rəsmi opponentlər:

texnika elmləri doktoru,
professor **Ə.İ.Əhmədov**

kimya elmləri doktoru
A.Ş.Əliyev

Aparıcı təşkilat:

Bakı Dövlət Universiteti
("Neft kimyası və kimya
texnologiyası" kafedrası)

Dissertasiyanın müdafiəsi "24"-05_2013-ci il saat ___ Azərbaycan
MEA Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində
D 01.031 Dissertasiya Şurasının iclasında aparılacaqdır.

Ünvan: Az. 1025, Bakı ş., Xocalı prospekti, 30.

Dissertasiya ilə Azərbaycan MEA NKPI-nin kitabxanasında tanış
olmaq olar.

Avtoreferat paylanılıb " ___ " _____ 2013-ci il

**D 01.031 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.e.d., professor**

M.C.Ibrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Problemin aktuallığı. Epoksid birləşmələri içərisində epixlorhidrin neft kimya sənayesinin çox tonnajlı məhsullarından olub, xalq təsərrüfatı əhəmiyyətli bir sıra məhsulların, o cümlədən, epoksid qətranı və qliserinin istehsalında istifadə olunur.

Sənaye miqyasında epixlorhidrinin istehsalı klassik xlorlu üsula əsaslanır ki, o da iki mərhələdən ibarətdir. Birinci mərhələdə allil xloridin xlorlu su ilə reaksiyası nəticəsində dixlorhidrin qliserin (DXQ), ikinci mərhələdə isə DXQ-nin sulu məhlulu qələvi ilə işləndikdə epixlorhidrin alınır. Bu üsulun texnoloji baxımdan əlverişli olmasına baxmayaraq bir sıra nöqsanlı cəhətləri vardır. Burada xammal kimi istifadə olunan xlorun yarısının xlorid turşusuna çevrilməsini, bir sıra yan məhsulların alınmasını, prosesin aşağı selektivliyə malik olmasını, neytrallaşma mərhələsində qələvi sərfinin çox olmasını, hər bir ton epixlorhidrin istehsalında 40 tondan çox üzvi maddələrlə zəngin olan tullantı suların əmələ gəlməsini və s. göstərmək olar.

DXQ-nin xlorlu üsulla alınması mərhələsində məhlulun tərkibində 2,5 %-ə qədər xlorid turşusu olur ki, onun da hər hansı vasitə ilə kənarlaşdırılması mümkün deyil. Bu cür qatılığa malik xlorid turşusu xlorüzvi kimya sənayesinin digər sahələrində də əmələ gəlir və praktiki olaraq istifadə olunmadığı üçün zərərsizləşdirilir ki, bu da əlavə xərc tələb edir.

Şübhəsiz ki, həmin turşuları DXQ-nin alınmasında istifadə etmək mümkün olarsa, onda xlorə görə epixlorhidrinin məhsuldarlığını artırmaq mümkün olardı. Odur ki, zəif qatılığa malik xlorid turşusunun istifadə olunması sahəsində elmi araşdırmaların aparılması aktual olaraq qalır.

Epixlorhidrin istehsalının digər çox tonnajlı tullantılardan biri də 1,2,3-trixlorpropandır. Onun istifadə sahəsi məhdud olduğundan onun da utilizasiya olunması aktual problemlərdən hesab olunur.

İşin məqsədi epixlorhidrinin xlorlu üsulla alınması prosesində stexiometrik miqdarda aralıq məhsul kimi alınan 2,0-2,5 %-li zəif qatılığa malik xlorid turşusu və külli miqdarda 1,2,3-trixlorpropan əsasında əlavə olaraq DXQ-nin və 1,3-dixlorasetonun alınma üsulunun tədqiqi, prosesin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi və prinsipial texnoloji sxemin hazırlanmasıdır. Qarşıya qoyulan əsas məqsədə çatmaq üçün dissertasiya işində aşağıdakı məsələlər qoyulmuş və həll edilmişdir:

- xlorid turşusundan oksidləşdiricilər vasitəsilə xlorun regenerasiyası və DXQ-nin alınmasında istifadə olunması prosesinin qanunauyğunluqlarının tədqiqi;
- xlorid turşusundan elektroliz vasitəsilə xlorun regenerasiyası və DXQ-nin alınmasında istifadə olunması;
- DXQ-nin alınmasında xlorid turşusunun maksimum istifadə etmək məqsədilə fon elektrolitlərindən istifadə olunması;
- DXQ məhlulunda olan 2,43 %-li xlorid turşusu hesabına fon elektrolitləri iştirakında xlorhidrin məhlulunun qatılaşdırılması prosesinin tədqiqi;
- zəif qatılığa malik xlorid turşusunda DXQ məhlulunun qatılaşdırılması prosesinin riyazi modelinin hazırlanması və optimallaşdırılması;
- 1,2,3-trixlorpropanın dehidrogenləşmə məhsulu olan 2,3-dixlorpropen-1-in xlorid turşusunda oksidləşdiricilər iştirakında və elektroliz vasitəsilə 1,3-dixlorasetonun alınması prosesinin qanunauyğunluqlarının tədqiqi;
- 1,3-dixlorasetonun alınması prosesinin optimallaşdırılması;
- xlorlu üsulla DXQ-nin alınması prosesində elektroliz qurğusundan istifadə edərək aralıq məhsul olan xlorid turşusu hesabına DXQ məhlulunun qatılaşdırılması prosesinin prinsipli texnoloji sxeminin hazırlanması.

Elmi yenilik. Klassik xlorlu üsulla alınan epixlorhidrin istehsalının tullantıları, o cümlədən zəif qatılığa malik xlorid turşusu və 1,2,3-trixlorpropan əsasında DXQ-nin və 1,3-dixlorasetonun alınması proseslərinin elmi əsasları işlənib hazırlanmışdır:

İlk dəfə olaraq:

- aşağı qatılığa malik (4-5 %-li) xlorid turşusunda oksidləşdiricilərlə (H_2O_2 , NaOCl) allil xloridin oksixlorlaşması nəticəsində DXQ-nin alınması reaksiyasının qanunauyğunluqları və prosesin material balansının tərtib edilməsi;
- aşağı qatılığa malik (3 %-li) xlorid turşusunda titan üzərinə çökdürülmüş rutenium oksidi anodunda (həmin elektrod qısa şəkildə ORTA adlanır) elektroliz üsulu ilə allil xloridin hipoxlorlaşdırılması hesabına DXQ-nin alınması reaksiyasının işlənib hazırlanması, prosesin qaz fazasının tərkibi və material balansının müəyyən edilməsi;

- elektroliz üsulu ilə DXQ-nin sintezində duru xlorid turşusunu maksimum həddə qədər (0,25 %-ə qədər) istifadə etmək üçün fon elektrolitlərindən (NaCl, KCl və CaCl₂) istifadə edilməsi;
- klassik xlorlu üsulla DXQ-nin alınması reaksiyasında əmələ gələn 2,0-2,5 %-li xlorid turşusu hesabına elektroliz yolu ilə əlavə olaraq xlorhidrinin sintezi hesabına məhlulun qatılığının 46 q/l-dən 70 q/l-ə qədər artırılması, prosesin riyazi modelinin qurulması və optimallaşdırılması;
- 1,2,3-trixlorpropanın dehidroxlorlaşma məhsulu olan 2,3-dixlorpropen-1-in xlorid turşusunda yumşaq şəraitdə oksixlorlaşma reaksiyalarında 1,3-dixlorasetonun sintezi prosesinin qanunauyğunluqları;
- elektroliz üsulu ilə qrafit və ORTA-dan istifadə edərək xlorid turşusunda 2,3-dixlorpropen-1-in hipoxlorlaşdırılması və 1,3-dixlorasetonun sintezi prosesinin qanunauyğunluqlarının işlənilib hazırlanması, çoxfaktorlu statistik planlaşdırma ilə prosesin optimallaşdırılması;
- xlorid turşusu hesabına DXQ-nin qatılığının artmasını təmin edən qurğunun mövcud texnoloji sxemdə hipoxloratordan sonra yerləşdirilməsi hesabına epixlorhidrinin məhsuldarlığının 35-40 %-ə qədər artırılması həyata keçirilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Tədqiqat işinin praktiki əhəmiyyəti, epixlorhidrinin xlorlu üsulla alınma prosesinin prinsipial texnoloji sxemi təkmilləşdirilməsi ilə müəyyən olunur. Həmin sxemə görə hazır məhsulun çıxımını xlorun sərf normasını dəyişdirmədən 35-40 % artırmaq mümkündür. Bu da hazır məhsulun maya dəyərini aşağı salmağa, tullantı suların ümumi həcmnin qismən azaldılmasını təmin etməyə imkan verir. Mövcud texnoloji prosesdə əmələ gələn zəif qatılığa malik xlorid turşusunun əlavə olaraq DXQ və dixlorasetonun alınmasında istifadə olunması üçün diafraqmasız elektroliz qurğusundan istifadə edilir. Elektrod materialları kimi xlor sənayesində istifadə olunan ORTA elektrodun işlənilməsi təklif olunur. Tədqiqatın nəticəsinə görə seçilmiş şəraitdə həmin elektrodun yüksək davamlılığa malik olması təsdiq edilmişdir. Laboratoriya çərçivəsində öyrənilmiş bu proseslər praktikada reallaşdırılmaq üçün hazırdır.

İşin aprobeasiyası. Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı elmi konfranslarda müzakirə olunmuşdur:

“Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” V Beynəlxalq elmi konfransın materialları, Sumqayıt, 2004; “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” Respublika elmi konfransın materialları, Sumqayıt, 2009; ADNA 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft-qaz, neft emalı və neft-kimya” Beynəlxalq elmi konfransın materialları, Bakı, 2010; Материалы XIX Менделеевс-кого съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011; “Sənaye tullantılarının zərərsizləşdirilməsi və onlardan istifadə” Respublika elmi konfransın materialları, Sumqayıt, 2011; “Azərbaycanın neftçixarma, neft emalı və neft kimyası sənayelərinin aktual problemləri” Azərbaycan gənc kimyaçıların Respublika elmi konfransın materialları, Sumqayıt, 2011; N.Gəncəvinin 870 illik yubileyinə həsr edilmiş “Biokimyəvi nəzəriyyələrin aktual problemləri” III Beynəlxalq konfransın materialları, Gəncə, 2011; Материалы Всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки и образования», посвященной 75-летию со дня рождения В.В.Кормачева, Чебоксары, 2012, Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, Баку, 2012.

Nəşrlər. Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 16 elmi əsər, o cümlədən, 8 məqalə, 8 beynəlxalq və respublika konfrans materialı çap edilmişdir.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi: Dissertasiya işi 152 səhifədən ibarət olub, girişdən, 3 fəsildən, nəticədən, 41 şəkildən, 49 cədvəldən və 157 istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı, məqsədi, elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti verilmişdir.

I fəsildə epoksid birləşmələrinin, o cümlədən, epixlorhidrinin sintezi üsulları müqayisəli şəkildə verilmiş, xlorlu üsulun və allil xloridin birbaşa epoksidləşdirilməsi, eyni zamanda digər allil tipli xlorlu olefinlərin hipoxlorlaşması reaksiyalarının əsas xüsusiyyətləri göstərilmişdir.

II fəsildə allil xloridin və 2,3-dixlorpropenin zəif qatılığa malik xlorid turşusunda həm oksixlorlaşma, həm də elektroliz üsulu ilə hipoxlorlaşma reaksiyalarının qanunauyğunluqları və müvafiq analiz üsulları verilmiş, həmçinin prosesin riyazi modeli qurulmuş və optimallaşdırılmışdır.

III fəsildə zəif qatılığa malik xlorid turşusunda dixlorhidrin qliserinin və 1,3-dixlorasetonun alınması proseslərinin təcrübi nəticələrinin müzakirəsi və prosesin prinsiplial texnoloji sxemi şərh edilmişdir.

Dissertasiya işinin sonunda nəticələr və istifadə olunan ədəbiyyatların siyahısı verilmişdir.

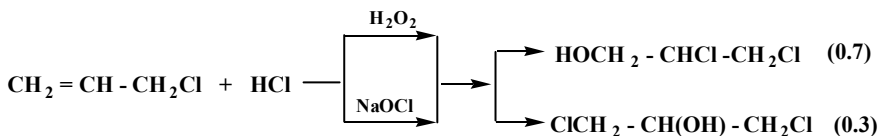
İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Epixlorhidrinin xlorlu üsulla alınması prosesinin çoxtonnajlı tullantıları vardır, o cümlədən, allil xloridin su fazasında hipoxlorlaşması mərhələsində DXQ-lə yanaşı ekvimolyar nisbətdə aşağı qatılığa malik (2-2,5 %-li) xlorid turşusu alınır. Eyni zamanda, allil xloridin 10-12%-i əlavə məhsul kimi 1,2,3-trixlorpropana çevrildiyi üçün xlorə görə əsas məhsulun çıxımı 40 %-dan çox olmur.

Odur ki, epixlorhidrinin istehsalında daha səmərəli üsulun hazırlanmasına, mövcud texnoloji sxemin təkmilləşdirilməsinə və həmin tullantıların istifadə olunmasına böyük ehtiyac vardır.

1. Xlorid turşusunda allil xloridin hipoxlorlaşdırılması

Zəif qatılığa malik xlorid turşusunda DXQ-in alınması prosesi oksidləşdiricilər iştirakında aparılmışdır. Çünki bu proses alçaq temperaturda xlorid turşusundan molekulyar xlorun alınmasını və onun alındığı anda allil xloridlə reaksiyasını eyni aparatda aparmağa imkan verir. Oksidləşdirici kimi hidrogen-peroksiddən (perhidroldan) və natrium hipoxloriddən istifadə edilmişdir. Hər iki oksidləşdirici iştirakında DXQ-nin izomerlərinin xlorlu üsulla olduğu kimi alınması müşahidə olunur.



Şübhəsiz ki, bu proses zamanı əvvəlcə oksidləşdirici ilə xlorid turşusu arasındakı reaksiya nəticəsində xlorlu su əmələ gəlir ki, bu zaman allil xloridlə hipoxlorlaşma reaksiyası baş verir. Müəyyən edildiyinə görə reaksiya məhsullarının çıxımına və prosesin selektivliyinə oksidləşdiricinin təbiəti, xlorid turşusunun qatılığı, temperatur və reaksiyaya daxil olan reagentlərin nisbəti həll edici təsir göstərir.

Müəyyən edilmişdir ki, DXQ-nin ən yüksək çıxımları xlorid turşusunun qatılığı 5-6 %, temperatur 45-50 °C, hidrogen-peroksid iştirakı zamanı reagentlərin mol nisbəti HCl : H₂O₂ : XA= 1.5 : 1.25 : 1. Natrium hipoxlorid iştirakında HCl : NaOCl : XA= 1.5 : 1 : 1 olduqda DXQ-nin çıxımı allil xloridə görə 70-75 % təşkil edir. Birinci halda selektivlik 95 %, ikinci halda isə 90 % təşkil edir.

Burada qeyd olunmalıdır ki, oksidləşdiricilərlə DXQ-nin sintezində xlorid turşusunun aşağı qatılıqlarında (2-3 %) çıxım 35-40 %-ə qədər azalır.

Aşağı qatılığa malik xlorid turşusu (2-3 %) eyni zamanda allil xloridin xlorlu su ilə hipoxlorlaşdırılması mərhələsində DXQ-nin sintezi zamanı yanaşı məhsul kimi alınır. Onun həmin sistemdən çıxarılması və hər hansı məqsəd üçün istifadə olunması mümkün olmur. Odur ki, epixlorhidrinin alınması mərhələsində DXQ-nin əhəng südü ilə reaksiyasından əvvəl həmin turşu nüytrallaşdırılır. Odur ki, DXQ ilə yanaşı alınan həmin 2-2,5 %-li xlorid turşusunun birbaşa istifadə olunmasının mümkünlüyünü öyrənmək məqsədilə həmin turşudan DXQ-nin alınması istiqamətində araşdırmalar aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, həmin turşunu maksimum həddə qədər istifadə etmək üçün elektroliz üsulunun seçilməsi məqsədəuyğundur.

Tədqiqat üçün diafraqmasız elektroliz qurğusundan istifadə edilmişdir. Anod materialı kimi ORTA, katod kimi polad və ya qrafit istifadə oluna bilər. Bu materiallar xlorun istehsalı proseslərində geniş istifadə olunur. Elektrodlar reaktorun dibində yerləşdirilir. Reagentlər reaktora yuxarıdan daxil edilir və mexaniki qarışdırılır. Reaksiya üzrə prosesin gedişinə təsir göstərən parametrlərin, o cümlədən, anodda cərəyan sıxlığının, cərəyan miqdarının, temperaturun və xlorid turşusunun qatılığının təsiri (1-5 %) tədqiq edilmişdir.

Müəyyən edildiyinə görə 1-2 %-li xlorid turşusunda çıxım 60-70 % təşkil edirsə, 3-5 %-li xlorid turşusunda 76-80 %-ə qədər yüksəlir. Bu zaman DXQ-nin məhluldakı qatılığı 40-43 q/l-ə çatır.

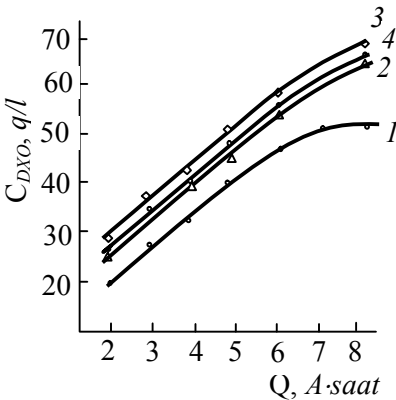
Alınan nəticələrə görə ən yaxşı çıxımlar anodda cərəyan sıxlığı 10-30 A/dm², xlorid turşusunun qatılığı 3-4 %, temperatur 45-50 °C olduqda müşahidə edilir. Bu zaman DXQ-nin çıxımı 75-80 %, selektivlik 98-99 %-dir. Aparılan təcrübələr zamanı müşahidə edildiyinə görə sistemdən 6 A-saat cərəyan keçdikdə xlorid turşusunun məhluldakı qatılığı maksimum 0,75 %-ə qədər azalır.

Qatılıq azaldıqca suyun parçalanması baş verir, gərginlik artır və çıxımın azalması müşahidə olunur. Bu zaman elektrolitdə itən cərəyan miqdarını azaltmaq və oksigenin ayrılmasının qarşısını almaq məqsədilə, eyni zamanda xlorid turşusunu DXQ sintezində maksimum həddə qədər istifadə etmək məqsədilə fon elektrolitlərindən: KCl, NaCl və CaCl₂ duzlarından istifadə edilmişdir.

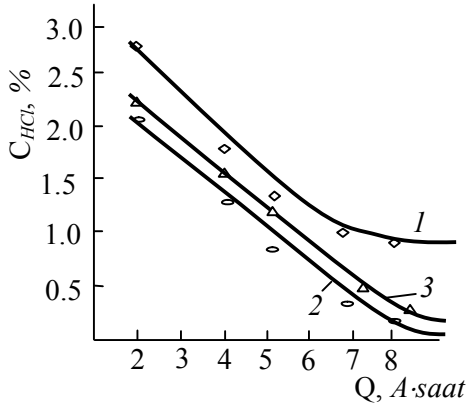
Təcrübələr göstərir ki, məhlulun tərkibində fon elektrolitlərindən istifadə etdikdə cərəyan itkisi azalır, DXQ-nin məhluldakı çıxımı və qatılığı keyli artır, xlorid turşusu minimum həddə qədər istifadə olunur. Bu

məqsədlə fon elektrolitlərinin təbiətinin və onların məhluldakı qatılığının 1,5-4,5 % arasında təsiri tədqiq edilmişdir.

KCl fon elektrolitindən istifadə edərək 3,0 %-li xlorid turşusunun elektrolizi şəraitində allil xloridin hipoxlorlaşması prosesi anodda cərəyan sıxlığından, temperaturdan, fon elektrolitinin qatılığından və cərəyan miqdarından asılı olaraq DXQ-nin sintezi öyrənilmişdir. Alınan nəticələrə görə sistemə verilən cərəyan miqdarı artdıqca prosesin əvvəlində cərəyana görə çıxım 80-85 %, selektivlik 93-95 % təşkil etsə də, getdikcə çıxımın azalması baş verir (50-60 %-ə qədər). Ən yüksək nəticələr fon elektrolitinin qatılığı 3,0-4,5 % olduqda alınır (şəkil 1.1 və 1.2).



Şəkil 1.1 KCl fon elektrolitində cərəyan miqdarının DXQ-nin qatılışmasına təsiri. ($C_{HCl} = 3,0 \%$, $i_a = 20 \text{ A/dm}^2$, $T = 45-50 \text{ }^\circ\text{C}$); 1 – KCl iştirak etmir; 2 – $C_{KCl} = 1,5 \%$; 3 – $C_{KCl} = 3,0 \%$; 4 – $C_{KCl} = 4,5 \%$.



Şəkil 1.2 KCl fon elektrolitində cərəyan miqdarından asılı olaraq xlorid turşusunun qatılığının azalması. ($C_{HCl} = 3,0 \%$, $i_a = 20 \text{ A/dm}^2$, $T = 45-50 \text{ }^\circ\text{C}$); 1 – KCl iştirak etmir; 2 – $C_{KCl} = 1,5 \%$; 3 – $C_{KCl} = 3,0 \%$.

Bu zaman DXQ-nin məhluldakı qatılığı 68-70 q/l-ə qədər yüksəlir (fon elektroliti olmadıqda qatılıq ən çoxu 50 q/l çatır). Reaksiyanın sonunda məhluldakı xlorid turşusunun qatılığı 3,0 %-dən 0,25-0,28 %-ə qədər aşağı düşür. Beləliklə, DXQ-nin alınması prosesində 3,0 %-li KCl fon elektrolitindən, 20 A/dm^2 cərəyan sıxlığından və 40-45 $^\circ\text{C}$ temperaturdan istifadə etmək daha əlverişli hesab olunur.

Xlorid turşusunun elektrolizi şəraitində NaCl fon elektrolitindən istifadə olunduqda da əlverişli nəticələr almaq mümkündür.

Belə ki, NaCl fon elektrolitin qatılığı 3,0 % olduqda DXQ-nin cərəyana görə çıxımı prosesin əvvəlində 81,2-86,5 % olur, prosesin sonunda bu rəqəm 56-63 % təşkil edir.

Belə qənaətə gəlmək olur ki, 3,0 %-li NaCl fon elektrolitindən alınan nəticələr eyni faizli KCl-da olduğu kimi qənaətbəxşdir. Bu halda reaksiyanın selektivliyi 97-98 % təşkil edir. Bütün bunlar KCl və NaCl fon elektrolitlərindən istifadə etməyin zəruriliyini təsdiq edir. Bundan əlavə fon elektroliti kimi CaCl₂-dən istifadə olunmuş və onun iştirakında alınan nəticələrin xeyli fərqli olduğu müşahidə edilmişdir. Xlorid turşusunun azaldığı mərhələrdə elektrodun səthinin Ca(OH)₂ ilə örtülməsi nəticəsində katod səthinin passivləşməsi, gərginliyin artması və nəhayət cərəyanın kəsilməsi baş verir. Həmin hallar CaCl₂-nin qatılığı artdıqca daha da intensivləşir. Ancaq 1,5 % CaCl₂ iştirakında alınan nəticələr həmin qatılıqda olan digər fon elektrolitlərin iştirakında alınan nəticələrə qismən yaxındır. Lakin CaCl₂ fon elektrolitləri o qədər də əlverişli hesab olunmur. Belə ki, CaCl₂ ilə işlədikdə trixlorpropanın (TXP) çıxımı digər fon elektrolitlərinə nisbətən xeyli yüksək olur. Eyni şəraitdə CaCl₂ iştirakında vahid həcmdə olan xlor anionlarının miqdarı 2 dəfə çox olduğundan reaksiyanın selektivliyi xeyli azalır.

Alınan nəticələrdən belə qənaətə gəlmək olur ki, duru xlorid turşusunun elektrolizi şəraitində DXQ-nin alınması prosesində xlorid turşusunu daha səmərəli istifadə etmək məqsədilə 3,0 % KCl və NaCl fon elektrolitlərindən istifadə etmək daha məqsədəuyğundur. Bu zaman duru xlorid turşusunun maksimum həddə qədər, daha doğrusu, 0,2-0,3 % qatılığa qədər DXQ sintezində istifadə etmək mümkündür.

2. Xlorlu üsulla alınmış DXQ məhlullarının qatılaştırılması

Xlorlu üsulla DXQ-nin alınma prosesində allil xloridin hipoxlorlaşması sxeminə görə istifadə olunan xlorun yarısı xlorid turşusuna çevrildiği üçün reaksiyanın sonunda məhlulda ekvimolyar nisbətdə xlorhidrin və HCl olur. Bu zaman məhluldakı DXQ-nin qatılığı 45-47 q/l, xlorid turşusunun qatılığı isə 2,3-2,5 % təşkil edir. Odur ki, həmin məhluldan epixlorhidrinin alınması mərhələsində xlorid turşusu neytrallaşdırılır. Həmin prosesdə xlorun səmərəli sərfi cəmi 40 % təşkil edir. Zəif qatılığa malik xlorid turşusunun utilizə olunması problem kimi qarşıya qoyulmuşdur. Müəyyən edildiyinə görə xlorlu üsulla alınan DXQ məhlullarının tərkibindəki xlorid

turşusundan əlavə olaraq xlorhidrin sintez etməklə həmin məhlulun qatılaştırılması üçün istifadə etmək mümkündür.

Aparılan təcrübələrin nəticələrinə görə həmin sistemdən cərəyan keçirdikdə daxil edilən allil xloridin hipoxlorlaşması hesabına məhluldakı xlorid turşusunun qatılığının azalması və DXQ-nin qatılaşması prosesləri baş verir. Müəyyən edildiyinə görə sistemə 8 *A·saat* cərəyan verdikdə məhluldakı DXQ-nin qatılığı 46 *q/l*-ə qədər artmışdır. Bu zaman xlorid turşusunun qatılığı isə 2,43 %-dən 0,98 %-ə qədər azalmışdır. Ancaq bu halda cərəyana görə çıxımlar xeyli aşağı, cərəyan itkisi yüksək olur.

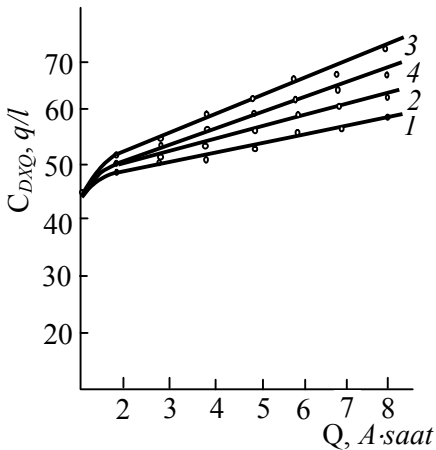
Bütün bunlar onu göstərir ki, DXQ-nin qatılaştırılması prosesində fon elektrolitlərindən istifadə edilməsi məqsədəuyğundur. Bununla əlaqədar olaraq NaCl, KCl və CaCl₂ fon elektrolitlərindən istifadə edərək DXQ-nin qatılaştırılması prosesi öyrənilmişdir.

Tərkibində 46 *q/l* DXQ və 2,43 % HCl olan məhlula 1,5 % NaCl fon elektroliti əlavə edilmiş və qatılaşma prosesi $i_a=20 A/dm^2$, temperatur 45-50 °C-də aparılmışdır. Eyni təcrübələr NaCl fon elektrolitinin miqdarı 3,0 % və 4,5 % olduqda da aparılmışdır. Uyğun olaraq cərəyana görə çıxımın nəticələri, DXQ-nin məhlulda qatılaşması və xlorid turşusunun həmin sistemdə azalması (şəkil 2.1, 2.2) verilmişdir.

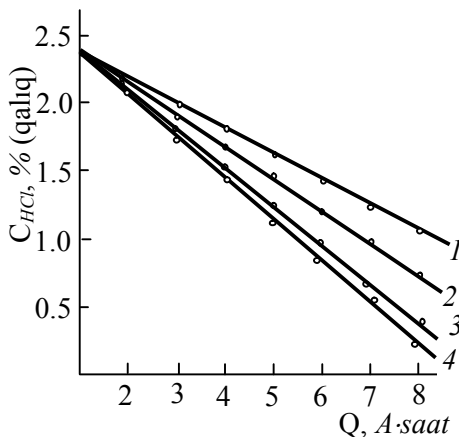
Alınan nəticələrə görə, fon elektroliti olmadıqda xlorid turşusunun qatılığı 0,98 %-ə düşürsə, 1,5 % NaCl fon elektrolitində bu rəqəm 0,56 %, 3,0 %-li fon elektrolitində - 0,22 % və 4,5 %-li fon elektrolitində 0,20 % təşkil edir.

Prosesin əvvəlində fon elektroliti olmadıqda cərəyana görə çıxım 60 %, sonunda 40 % təşkil edirsə, 1,5 %-li fon elektrolitində uyğun olaraq 66,5 %, sonunda 44,6 %, 3,0 %-li fon elektrolitində 70,4 %, sonunda 46,6 %, 4,5 %-li fon elektrolitində isə 68 %, sonunda 43,6 % təşkil edir.

Eləcə də DXQ-nin məhluldakı qatılığı xlorid turşusunun elektrolizi hesabına fon elektroliti olmadıqda prosesin sonunda 57,5 *q/l* təşkil edirsə, 1,5 %-li fon elektrolitində bu rəqəm 62,2 *q/l*, 3,0 %-li fon elektrolitində 70,5 *q/l*, 4,5 %-li fon elektrolitində isə 68,4 *q/l* təşkil edir. Müqaisədən göründüyü kimi ən yaxşı nəticələr NaCl fon elektroliti 3,0 % olduqda müşahidə edilir. Həmin şəraitdə demək olar ki, trixlorpropen alınmır. Ona görə də verilmiş DXQ və xlorid turşusu məhlulunda xlorhidrin qatılaştırılması işində NaCl fon elektroliti tamamilə əlverişli hesab olunur. Bununla yanaşı DXQ-nin qatılaşdırma prosesində analogi qaydada 1.5, 3.0 və 4.5 %-li KCl fon elektrolitinin təsiri öyrənilmişdir.



Şəkil 2.1 NaCl fon elektrolitində DXQ-nin qatılışdırılması.
 ($C_{DXQ} - 46 \text{ q/l}$, $C_{HCl} - 2,43\%$,
 $i_a - 20 \text{ A/dm}^2$, $T - 45^\circ\text{C}$);
 1-fon elektroliti olmadıqda;
 2- $C_{NaCl} - 1,5\%$;
 3- $C_{NaCl} - 3,0\%$;
 4- $C_{NaCl} - 4,5\%$.



Şəkil 2.2 NaCl fon elektrolitində xlorid turşusunun cərəyan miqdarından asılılığı.
 ($C_{DXQ} - 46 \text{ q/l}$, $C_{HCl} - 2,43\%$,
 $i_a - 20 \text{ A/dm}^2$, $T - 45^\circ\text{C}$)
 1-fon elektroliti olmadıqda;
 2- $C_{NaCl} - 1,5\%$; 3- $C_{NaCl} - 3,0\%$,
 4- $C_{NaCl} - 4,5\%$.

Alınan nəticələri müqaisə etdikdə məlum olur ki, 1,5 %-li KCl fon elektrolitində alınan nəticələr eyni qatılığa malik NaCl fon elektroliti iştirakında alınan nəticələrə yaxındır. Burada da xlorid turşusunun hesabına fon elektroliti iştirakında DXQ-nin qatılığını 46 q/l-dən 62 q/l-ə çatdırmaq mümkündür. Eləcə də KCl fon elektrolitinin məhluldakı qatılığının 3,0 % miqdarında olması prosesin göstəricilərinə müsbət təsiri olmuşdur. Bu zaman məhlulda DXQ-nin qatılığı 70 q/l-ə çatır və xlorid turşusunun qatılığı isə 0,23 %-ə düşür. Prosesin əvvəlində DXQ-nin cərəyana görə çıxımı 71%, sonunda həmin göstərici 46 % təşkil edir.

Ancaq KCl fon elektrolitinin qatılığını 4,5 %-ə çatdırdıqda məlum olmuşdur ki, bu prosesin gedişinə heç də mənfi təsir göstərmir. Bu halda da DXQ-nin məhluldakı qatılığı 70 q/l-ə çatır. Cərəyana görə çıxım prosesin əvvəlində 70 %, sonunda 45 %-ə yaxındır. Xlorid turşusunun qatılığı da 0,22 %-ə düşür. Ancaq KCl fon elektrolitinin bir qədər yüksək olması

TXP-nın əmələ gəlməsinə səbəb olur. Ona görə də 3,0 %-li KCl fon elektrolitinin istifadə olunması daha məqsədəuyğun hesab edilir.

Fon elektrolitlərinin rolunu aydınlaşdırmaq məqsədilə 1.5, 3.0 və 4.5 % CaCl_2 fon elektrolitinin də təsirinin tədqiqi nəzəri və praktiki cəhətdən maraqlıdır. Odur ki, təcrübələr fon elektrolitində CaCl_2 iştirakında davam etdirilmişdir.

Alınan nəticələrə görə CaCl_2 fon elektrolitində DXQ-nin məhluldakı qatılığı maksimum 60 q/l-ə çatır. Həmin şəraitdə cərəyana görə çıxım prosesin əvvəlində 60 %, sonunda isə 30 % olur. Proses xlorid turşusunun qatılığının dəyişməsinə görə çox fərqlənir, daha doğrusu, xlorid turşusunun qatılığı 0,25 %-ə enir. Elektroliz qurğusunda gərginlik isə xeyli yüksəkdir (prosesin sonunda 10-12 V təşkil edir).

Ona görə də prosesi axıra qədər aparmaq belə halda əhəmiyyətsiz olduğundan təcrübə dayandırılır.

Təcrübələr göstərir ki, prosesi 4,5 % CaCl_2 ilə apardıqda reaksiyanın sonunda katodun kəskin passivləşməsi baş verir və gərginliyin artması müşahidə olunur. Reaksiyanın sonunda hətta DXQ-nin qatılığında azalma hiss olunur. Belə ki, həmin şəraitdə DXQ-nin neytrallaşması baş verir. Bu halda əlavə məhsul olan TXP-nin çıxımı xeyli yüksəlir (çıkım 15 %-ə çatır). Ona görə də CaCl_2 -nin DXQ-nin qatılaştırılması prosesində istifadə olunmasını qənaətbəxş hesab etmək olmaz.

Nəzərdən keçirdiyimiz prosesin tədqiqi zamanı ona təsir göstərən faktorlar içərisində temperaturun da təsiri tədqiq edilmişdir. Təcrübələrin əsas hissəsi 45 °C-də aparılmasının səbəbi odur ki, bu temperatur allil xloridin qaynama temperaturudur. Həmin temperaturda allil xlorid reaksiya zonasında maye fazadan qaz fazasına keçərək elektrolitdə mexaniki qarışdırıcının köməyi ilə sistemdə səpələnir. Reaksiya 45 °C-dən yuxarıda aparıldıqda allil xlorid reaktorun aşağı hissəsindən barbotaj edilir, reaktorun temperaturu hesabına o qaz halına keçir və elektrolitdə səpələnir.

Bunları nəzərə alaraq temperaturun da fon elektrolitləri iştirakında DXQ-nin qatılaştırılması prosesinə təsiri öyrənilmişdir. Burada da NaCl, KCl və CaCl_2 fon elektroliti kimi istifadə edilmişdir. Onların 1.5, 3.0 və 4.5 %-li qatılıqlarından istifadə edərək proses 25-65 °C arasında tədqiq edilmişdir. Bütün hallarda DXQ-nin başlanğıc qatılığı 46 q/l, xlorid turşusu 2,43 %, anodda cərəyan sıxlığı 20 A/dm² sistemə verilən cərəyan miqdarı 8 A·saat olmuşdur.

Alınan nəticələr onu göstərir ki, bütün hallarda temperaturun artması prosesin göstəricilərinə xeyli müsbət təsir göstərir. Düzdür, DXQ-nin

qatılaştırılması aşağı temperaturda (25-35 °C) və NaCl fon elektrolitlərinin nisbətən aşağı qatılıqlarında o qədər də yüksək olmur. Bu zaman xlorhidrinin qatılığı 50-60 q/l arasında olur. Ancaq temperaturun artması və elektrolitin tərkibində fon elektrolitlərinin qatılığı 3.0 % olduqda xlorhidrinin məhluldakı qatılığının 65-70 q/l-ə qədər yüksəlməsi müşahidə edilir. Bu nəticələr elektrolitin temperaturunun 45-65 °C olduqda alınır. Ancaq fon elektrolitlərinin miqdarının 4,5 %-ə çatdırılması zamanı həmin göstəricilərinin qismən də olsa azalması və TXP-nin çıxımının qismən artması müşahidə olunur (9-13 %).

KCl fon elektrolitindən istifadə etdikdə 55-65 °C-də 3,0 % və 4,5 % KCl fon elektrolitində prosesin sonunda DXQ-nin qatılığı 70-71 q/l qədər yüksəlir. Bu zaman xlorid turşusunun qatılığı 0,20 %-ə qədər azalır və DXQ-nin cərəyana görə çıxımı 55-57 % təşkil edir. Belə qənaətə gəlmək olur ki, DXQ-məhlulunun qatılaştırılması prosesində NaCl və KCl fon elektrolitlərindən istifadə etmək məqsədəuyğundur.

Reaksiya temperaturunun dəyişməsinin DXQ-nin məhluldakı qatılığına təsiri CaCl_2 -dən istifadə etdikdə alınan nəticələr bir qədər gözlənilməzdir. Belə ki, aşağı temperaturalarda CaCl_2 -nin elektrolizi nəticəsində Ca(OH)_2 alınır ki, bu da katodu passivləşdirir. Ona görə də həm gərginlik artır, həm də çıxımlar aşağı düşür. Yuxarı temperaturalarda HCl qatılığı minimuma endiyindən artıq Ca(OH)_2 DXQ-nin özünü parçalayır. Çünki yuxarı temperaturalarda DXQ-nin qatılığının azalması müşahidə olunur. Odur ki, CaCl_2 ilə işləmək əlverişli sayılır.

NaCl fon elektrolitində alınan nəticələri bir daha təsdiq etmək və onları dəqiqləşdirmək məqsədilə DXQ məhlulunda olan HCl-ün hesabına xlorhidrinin qatılaştırılması prosesinin riyazi modeli qurulmuşdur. Burada “qara qutu” prinsipindən istifadə edilmiş, dəyişənlərin əmsallarının qiymətlərini təyin etmək üçün aktiv və passiv təcrübə üsulundan istifadə edilmişdir. Çox faktorlu eksperiment üsulundan istifadə edərək kodlaşmış dəyişənlər kimi anodda cərəyan sıxlığı, prosesə verilən cərəyan miqdarı, elektrolitin temperaturu və fon elektroliti qatılığından istifadə edilmişdir. Təcrübənin əsas xarakteristikasından və eksperimentin nəticələrindən istifadə edilmiş və onların düzgünlüyü Koxren kriteriyasına görə təsdiq edilmişdir. Paralel təcrübələrin eyni cinsliliyini qiymətləndirmək üçün dispersiyaların orta qiymətləri tapılmış, reqressiya əmsallarının təyin olunmasında xəta hesablanmış və DXQ-nin cərəyana görə çıxımına, həm də HCl-in qatılığına təsir edən təcrübələrin riyazi ifadəsi polinom şəklində axtarılmış, polinoma daxil olan reqressiya əmsalları hesablanmışdır. Hesabat EHM-də aparılmışdır. Nəticədə riyazi model tərtib edilmişdir. Tərtib

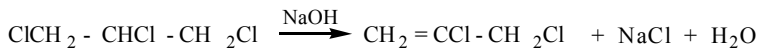
edilmiş reqressiya tənliklərinə əsasən eksperimentdən alınmış qiymətlərin orta kvadratik fərqi verilmişdir. Alınmış ifadələrin adekvatlığını yoxlamaq üçün Fişer kriteriyasından istifadə edilmişdir. Nəticə etibarilə təcrübi və hesabi qiymətlərin müqayisəsindən hər iki ifadənin adekvatlığı təsdiq edilmişdir. Natural riyazi modeli yaratmaq üçün kodlaşdırılmış qiymətlərdən istifadə edilmiş və optimallaşdırma aparılmışdır. Bunun üçün sürətli çıxım üsulundan istifadə edilmişdir. Kodlaşdırılmış faktorlar üçün “0”-cı səviyyədən başlayaraq nəticələr hesablanmışdır. Alınan nəticələrə görə optimal cərəyan sıxlığı $i=0,415 \text{ A/sm}^2$, elektrolitin həcmindəki cərəyan miqdarı $6,455 \text{ A} \cdot \text{saat}$, elektrolitin temperaturu $56,4 \text{ }^\circ\text{C}$ və NaCl fon elektrolitinin məhluldakı qatılığı 4% hesablanmışdır. Müəyyən edilmiş optimal rejimdə DXQ-nin cərəyana görə çıxımının orta qiyməti 82% təşkil edir. Bu zaman HCl-un məhluldakı qatılığı $2,43 \%$ -dən $0,276 \%$ -ə qədər azalır. DXQ-nin məhluldakı qatılığı 46 q/l -dən 70 q/l -ə qədər artır.

Təklif olunan təcrübi nəticələrə və prosesin optimallaşmasına əsasən belə qənaətə gəlmək olur ki, xammal kimi istehsalatda fəaliyyətdə olan DXQ-nin qatılaşdırılması nəticəsində epixlorhidrin istehsalının gücünü öz tullantısı hesabına təqribən 40% artırmaq mümkündür.

3. 2,3-dixlorpropen-1-in xlorid turşusunda hipoxlorlaşdırılması

Epixlorhidrin istehsalının çoxtonnajlı tullantılarından biri də 1,2,3-trixlorpropandır. Allil xloridə görə onun çıxımı $10-12 \%$ təşkil edir. Həmin birləşmənin istifadə sahəsi olmadığından ekoloji baxımdan zərərli tullantılardan hesab olunur.

1,2,3-trixlorpropan hər hansı qələvi reagentlərin təsirindən asanlıqla HCl itirir və tərkibində ikiqat rabitəsi olan birləşməyə - 2,3-dixlorpropenə çevrilir.

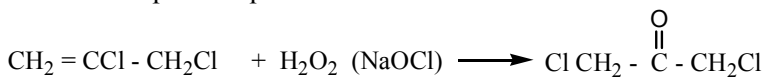


Müəyyən edildiyinə görə 2,3-dixlorpropen-1-in xlorid turşusunda hipoxlorlaşma reaksiyası trixlorpropanın utilizə olunması baxımından perspektivli hesab olunur.

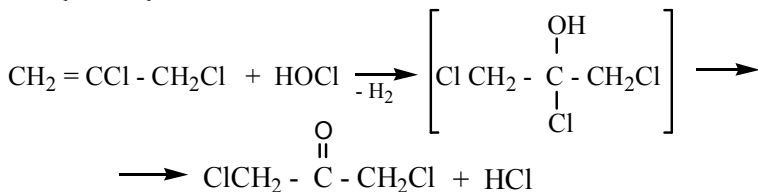
Bu məqsədlə 2,3-dixlorpropen-1-in xlorid turşusunda hidrogen peroksid və yaxud natrium hipoxloridin sulu məhlullarından istifadə edərək hipoxlorlaşma reaksiyası tədqiq edilmişdir.

Bu üsulun əsas mahiyyəti onunla əlaqədardır ki, burada əvvəlcə xlorid turşusundan oksidləşdiricinin təsirindən molekulyar xlor alınır və

onun olefinlə reaksiyası eyni aparatda aparılır. Müəyyən edildiyinə görə allil xloriddən fərqli olaraq bu zaman xlorhidrin əvəzinə dixloraseton alınır:



Hesab etmək olar ki, burada da allil xloriddə olduğu kimi əvvəlcə hipoxlorlaşma baş verir və xlorhidrin alınır:



Aralıq kompleks davamsız olduğundan parçalanır və simmetrik dixlorasetona çevrilir.

Reaksiyanın gedişinə təsir edən faktorlardan reagentlərin nisbəti allil xloriddə olduğu kimi götürülmüşdür: $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 (\text{NaOCl}) : \text{xlorolefin} = 2 : 1,25 : 1$. Bu halda dixlorasetonun çıxımı 72-75 % təşkil edir.

Xlorid turşusunun elektrolizi şəraitində 1,3-dixlorasetonun alınması daha perspektiv hesab olunur. Həmin birləşmə praktikada 1,3,3-trixlorasetonun alınmasında istifadə oluna bilər. Onun alınması asetonun kimyəvi xlorlaşma üsuluna əsaslanır ki, həmin reaksiyanın da selektivliyi çox azdır (18-20 %-dir). Buna baxmayaraq, hazırda vitamin sənayesində istifadə edilən 1,3,3-trixloraseton asetonun kimyəvi xlorlaşdırılması hesabına istehsal edilir. Odur ki, elektroliz üsulu ilə sənaye tullantısı əsasında 1,3-dixlorasetonun alınması perspektiv hesab olunur.

Bunları nəzərə alaraq 2,3-dixlorpropen-1-in xlorid turşusunda elektroliz üsulu ilə hipoxlorlaşdırılması reaksiyası tədqiq edilmişdir. Burada elektrod materialı kimi qrafit və titan üzərinə çökdürülmüş rutenium anodundan istifadə edilmişdir. Müəyyən edildiyinə görə 2,3-dixlorpropen-1 xlorid turşusunun diafraqmasız elektroliz şəraitində anod zonasına verildikdə, anodda ayrılan molekulyar xlorun ikiqat rəbitəyə elektrofil təsiri nəticəsində 1,3-dixloraseton alınır.

Elektrolitik üsulla 2,3-dixlorpropenin hipoxlorlaşdırılması reaksiyasında 1,3-dixlorasetonun yüksək çıxımla alınmasını müəyyən etmək üçün qrafit anodunda xlorid turşusunun qatılığının, anodda cərəyan sıxlığının və elektrolitin temperaturunun təsiri tədqiq edilmişdir.

Qrafit anodunda alınan nəticələrə görə 1,3-dixlorasetonun alınmasında anodda cərəyan sıxlığı $10-20 \text{ A/dm}^2$, xlorid turşusunun qatılığı 5-7 % və temperatur 30-50 °C olduqda çıxım 55-60 % təşkil edir.

Bütün bunlar onu göstərir ki, qrafit anodu həmin proses üçün o qədər də əlverişli hesab olunmur, çünki bu halda çıxım nisbətən azdır və qrafit anodu kifayət qədər davamlılıq göstərmir.

Odur ki, elektrolitik sistemdə 1,3-dixlorasetonun alınması üçün ORTA anodundan istifadə edilmişdir.

Şübhəsiz, anod materialı kimi ORTA istifadə edildikdə elektroliz prosesinə təsir edən anodda cərəyan sıxlığı, xlorid turşusunun qatılığı və temperaturun təsiri bir daha tədqiqat obyektinə olmuşdur.

Belə ki, nisbətən aşağı cərəyan sıxlıqlarında 1,3-dixlorasetonun çıxımı nisbətən yüksək olur. Müşahidələr göstərir ki, xlorid turşusunun aşağı qatılıqlarında (5-6 %) və aşağı cərəyan sıxlıqlarında (10-50 A/dm^2) cərəyana görə çıxım 70-80%, həmin şəraitdə yuxarı cərəyan sıxlıqlarında (80-100 A/dm^2) cərəyana görə çıxım 60-70 % təşkil edir.

ORTA anodunda prosesin gedişinə və cərəyana görə çıxıma təsir edən faktorlardan biri də elektrolitin tərkibində olan xlor anionlarının qatılığıdır. Alınan nəticələrə görə 5-6 %-li xlorid turşusunda çıxım 70-75 %, 7,5-10 %-li xlorid turşusunda cərəyana görə çıxım 60-65 % həddində olur.

Alınan nəticələri bir daha təsdiqləmək məqsədilə 1,3-dixlorasetonun elektroliz üsulu ilə xlorid turşusunda alınması prosesi ORTA elektrodu iştirakında əldə olunmuş nəticələr statistik optimallaşdırılmışdır. Bu məqsədlə eksperimentin çoxfaktorlu üsulundan istifadə edilmişdir. Təcrübələrin planlaşdırılması nəticəsində alınan nəticələrə görə anodda cərəyan sıxlığı 60 A/dm^2 , elektrolitin temperaturu 30 °C, məhluldakı turşusunun qatılığı 4 % və istifadə olunan 2,3-dixlorpropenin cərəyan miqdarına olan nisbəti 1,65 olduqda simmetrik dixlorasetonun çıxımını 76 % həddində təmin etmək mümkündür.

Epixlorhidrin istehsalı zamanı allil xloridin hipoxlorlaşdırılması mərhələsində istifadə olunan molekulyar xlorun yarısı qeyd etdiyimiz kimi, zəif qatılığa malik xlorid turşusuna çevrilir ki, aparılan tədqiqat nəticəsində müəyyən edildiyinə görə həmin turşunun hesabına məhlulda DXQ-nin qatılaşdırmaq mümkündür. Əgər həmin prosesi mövcud texnoloji sxemdə istifadə etmək mümkün olarsa, onda xlorhidrinin məhluldakı qatılığını 46 q/l -dən 70 q/l -ə qədər artırmaq mümkün olar. Bunu nəzərə alaraq, sərf olunan xlorə görə epixlorhidrinin məhsuldarlığını 40 %-ə qədər artırmaq mümkündür. Bunları nəzərə alaraq epixlorhidrinin mövcud texnoloji sxemi təkmilləşdirilmişdir. Təklif olunan yeni texnoloji sxemdə hipoxlorlaşma reaktorundan sonra alınan məhsul (tərkibində 45-47 q/l DXQ və 2,5 %-ə qədər HCl olan məhlul) neytrallaşma şöbəindən əvvəl elektroliz qurğusuna

daxil edilir. Burada məhlulda 3 % NaCl əlavə edilir, elektroliz qurğusunda temperaturu 55-65 °C, anodda cərəyan sıxlığı 2000-3000 A/m² saxlamaqla sistemə allil xlorid daxil edilir. Sistemə hesablanmış miqdarda allil xlorid və cərəyan verdikdən sonra xlorhidrinin qatılığı 68-70 q/l, xlorid turşusunun qatılığı 0,2-0,3 % olur. Nəticədə alınan epixlorhidrinin miqdarı 35-40 % artıq olur.

NƏTİCƏLƏR

1. Zəif qatılığa malik xlorid turşusunda (3-4 %-ə qədər) allil tipli xlorlu olefinlərdən allil xloridin və 2,3-dixlorpropen-1-in aşağı qatılığa malik xlorid turşusunda oksixlorlaşma və elektroliz üsulu ilə hipoxlorlaşma reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edildiyinə görə həmin reaksiyalarda allil xlorid iştirakında 1,2- və 1,3-dixlorhidrin qliserin (70:30), 2,3-dixlorpropen iştirakında isə 1,3-dixloraseton alınır.
2. Hidrogen-peroksid və natrium hipoxloridlə oksixlorlaşma reaksiyalarında reagentlərin molyar nisbəti HCl : H₂O₂ (NaOCl) : xlorolefin = 2 : 1,25 : 1 olduqda DXQ-nin çıxımı 75-80 %, 1,3-dixlorasetonun çıxımı isə 70-75 % təşkil edir.
3. Duru xlorid turşusunun elektrolizi şəraitində allil xloridin və 2,3-dixlorpropenin hipoxlorlaşdırılması prosesində ORTA anodunda 10-30 A/dm² cərəyan sıxlığı və 40-50 °C-də DXQ-nin çıxımı 80-85 %, selektivlik 95-98 %, qrafit anodunda 1,3-dixlorasetonun çıxımı 45-50 %, ORTA-da – 70-75 % təşkil edir. Bu zaman xlorid turşusunun qatılığı 0,75 %-ə qədər azalır.
4. 2,5-3,0 %-li xlorid turşusunu DXQ-nin alınmasında daha səmərəli istifadə etmək məqsədilə fon elektrolitlərindən istifadə olunmuşdur. Müəyyən edildiyinə görə sistemdə 1,5, 3,0 % NaCl və yaxud KCl iştirak etdikdə 45-50 °C-də və 20 A/dm² cərəyan sıxlığında DXQ-nin məhluldakı qatılığı 70 q/l-ə qədər yüksəlir, HCl qatılığı isə 0,22-0,26 %-ə enir. Reaksiyanın selektivliyi 97-98 % təşkil edir.
5. Xlorlu üsulla DXQ-nin alınması prosesində DXQ-nin ilkin qatılığı 46 q/l və xlorid turşusu 2,43 % olduqda, sistemdə 3,0 %-li KCl və yaxud NaCl fon elektroliti iştirak etdikdə xlorhidrinin məhluldakı qatılığı 70-71 q/l-ə yüksəlir, HCl-un qatılığı isə 0,17-0,23 %-ə qədər azalır. Selektivlik 95-97 % təşkil edir.
6. Statistik planlaşdırma üsulundan istifadə edərək tərkibində 46 q/l DXQ və 2,43 % HCl olan məhlulun qatılaştırılması prosesinin riyazi modeli qurulmuş və optimallaşdırılmışdır. Həmin modelə görə xlorid

turşusunu 0,25 %-ə qədər istifadə etmək üçün anodda cərəyan sıxlığı 25-30 A/dm^2 , temperatur 50-60 °C və NaCl fon elektrolitinin qatılığı 3,0-3,5 % olduqda DXQ-nin cərəyana görə çıxımı 70-75 % təşkil edir. 1,3-dixlorasetonun alınması prosesinin optimal rejimi: xlorid turşusunun qatılığı 4 %, anodda cərəyan sıxlığı 60 A/dm^2 və elektrolitin temperaturu 25-30 °C-dir. Bu zaman əsas məhsulun çıxımı 76 % təşkil edir.

7. Epixlorhidrinin alınması prosesinin yeni prinsipial texnoloji sxemində görə hipoxloratordan alınan DXQ məhlulu neytrallaşma şöbəindən əvvəl elektroliz üsulu ilə qatılaşıdırma vannasına daxil edilir. Məhlula 2-3 % NaCl əlavə edildikdən sonra HCl hesabına DXQ 46 q/l-dən 67-70 q/l-ə qədər qatılaşıdırılır. Bu zaman prosesin məhsuldarlığını 35-40 %-ə qədər artırmaq mümkün olur.

DISSERTASIYANIN ƏSAS MÜDƏALARI AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ ƏKS OLUNMUŞDUR

1. Muradov M.M., Aşurova N.D. 2,3-dixlorpropenin xlorhidrinləşdirilməsi // SDU “Elmi Xəbərlər”i, 2007, cild 7, №3, s. 45-60
2. Muradov M.M., Aşurova N.D., Ağayev Ə.Ə. Dixlorhidrinqliserinin alınması / “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” Respublika elmi konf.materialları, Sumqayıt, 2009, s.63-65
3. Агаев А.А., Ашурова Н.Д., Мурадов М.М. Низкотемпературное оксихлорирование хлоролефинов аллильного типа // SDU “Elmi Xəbərlər”, 2009, т. 10, №1, с. 17-19
4. Muradov M.M., Aşurova N.D., Ağayev Ə.Ə. Allil xloridin oksixlorlaşdırılması / ADNA 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft-qaz, neft emalı və neft-kimya” Beynəlxalq elmi konf.materialları, Bakı, 2010, №5-6, s.69-70
5. Ağayev A., Aşurova N., Muradov M. Elektrokimyasal metoddla qliserin diklorhidrin sintezi // Selcuk University Science and Art Faculty Journal of Science, 2010, №35, p.19-22
6. Ağayev Ə.Ə., Aşurova N., Muradov M.M. Duru xlorid turşusunda allil xloridin hipoxlorlaşdırılması // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2010, №4, s.93-95
7. Ağayev A.A., Ashurova N.D., Bayramov G.K., Muradov M.M., Ashurov D.A. The electrochemical hypochlorination of allyl chloride in dilute HCl solution // Ж. “Новация” Кутаисский Центр Грузинской Республики, 2011, №9. p.7-13

8. Мурадов М.М., Ашурова Н.Д., Агаев А.А. Гипохлорирование хлористого аллила в солянокислом растворе // Азерб.Химический. Журнал, 2011, №1, с.69-74
9. Ашурова Н.Д., Агаев А.А., Мурадов М.М. Синтез хлоргидринов с совмещением химического и электрохимического методов гипохлорирования олефинов // Журнал Прикладной Химии, 2012, №5, с.839-840
10. Агаев А.А., Ашурова Н.Д., Мурадов М.М. Синтез хлорорганических соединений электролизом разбавленной соляной кислоты / Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011, т.1, с.462
11. Ağayev Ə.Ə., Aşurova N.D., Vəliyeva K.S., Muradov M.M. Allil tipli xlorlu olefinlərin xlorhidrinləşdirilməsi / “Sənaye tullantılarının zərərsizləşdirilməsi və onlardan istifadə” Respublika elmi konf. materialları, Sumqayıt, 2011, s.108-109
12. Aşurova N.D. Zəif qatılıqlı xlorid turşusunda dixlorhidrin gliserinin alınması / “Azərbaycanın neftçixarma, neft emalı və neft kimyası sənayələrinin aktual problemləri” Azərbaycan gənc kimyaçılarının Respublika elmi konf. materialları, 2011, s.293-310
13. Aşurova N.D., Muradov M.M., Nəzərova M.K., Aşurov D.Ə., Ağayev Ə.Ə. Zəif qatılıqlı xlorid turşusu əsasında propilen oksidin sintezi / N.Gəncəvinin 870 illik yubileyinə həsr edilmiş “Biokimyəvi nəzəriyyələrin aktual problemləri” III Beynəlxalq konfrans materialları, Gəncə, 2011, s.13-15
14. Мурадов М.М., Ашурова Н.Д., Бакирова К.А., Назарова М.К., Ашурова Д.А. Хлоргидринирование моно- и дихлоролефинов в солянокислых растворах / Материалы Всерос.конф. «Современные проблемы химической науки и образования», посвящ.75-летию со дня рождения В.В.Кормачева, Чебоксары, 2012, Т.1, с.133-135
15. Ашуров Д.А. Мурадов М.М., Агаев А.А., Ашурова Н.Д. Получение более концентрированных растворов пропиленхлоргидрина и дихлоргидрина глицерина / Материалы Всерос.конф. «Современные проблемы химической науки и образования», посвящ.75-летию со дня рождения В.В.Кормачева, Чебоксары, 2012, Т.1, с.236-237
16. Ağayev Ə.Ə., Muradov M.M., Aşurova N.D. Zəif xlorid turşusunda dixlorhidrin-qliserinin alınması / Neft kimyası üzrə VIII Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransı, Bakı, 2012, s.179

Ашурова Наргиз Дурсун кызы

Гипохлорирование хлоролефинов аллильного типа в низкоконцентрированной соляной кислоте

Резюме

В диссертации, для совмещения процесса гипохлорирования хлористого аллила методом электролиза показана возможность использования низкоконцентрированной соляной кислоты, содержащей одновременно хлоргидрин в качестве электролита. Так, водный раствор дихлоргидрина глицерина и соляной кислоты, составы которых близки к промышленным растворам, был подвергнут электролизу с одновременным введением хлористого аллила в реактор. Анодом служил окисно-рутениевый титановый электрод. Электролиз проводили с добавкой в электролит хлористого натрия или калия в количестве 2-3 %. В соответствии с полученными данными при подаче рассчитанного количества тока и хлористого аллила в систему концентрация соляной кислоты в растворе снижается до 0,2-0,3 %, а концентрация хлоргидрина при этом увеличивается от 45-47 г/л до 70-72 г/л за счет собственного отхода. При этом выход хлоргидрина составляет 70-75 % по току, а селективность реакции достигает 95-97 %. Исследованы влияние анодной плотности тока, природы фоновых электролитов и их концентрация в растворе, температуры на процесс дополнительного получения дихлоргидрина глицерина и за счет собственного отхода удалось увеличить производительность процесса на 35-40 %. Методом статистического планирования эксперимента получена математическая модель и оптимизирован процесс получения дихлоргидрина глицерина с использованием 3 %-ной соляной кислоты.

Низкоконцентрированная соляная кислота (4-5 %) была использована также для гипохлорирования хлористого аллила и 2,3-дихлорпропена-1 (продукт дегидрохлорирования 1,2,3-трихлорпропан) низкотемпературным оксихлорированием с применением в качестве окислителей H_2O_2 и $NaOCl$. При этом в качестве основного продукта образуется в случае хлористого аллила дихлоргидрин глицерин, а в случае 2,3-дихлорпропена-1 – 1,3-дихлорацетон. Предложена принципиальная технологическая схема.

Ashurova Nargiz Dursun

Hypochlorination of chloriolefines of allyl-type in low-concentrated hydrochloric acid

Resume

In the thesis, to align the process of chemical hypochlorination of chloriolefin with electrolyses the opportunity to use low-concentrated hydrochloric acid containing simultaneous-solution of dichlorohydrine glycerine hydrochloric acid components of which are near to industrial solutions was subjected to electrolysis with simultaneous introduction of chloriolefin into reactor. Oxide ruthenium titanic electrode served as an anode. The electrolysis was carried out with addition into electrolyte chloride sodium or potassium with quantity of 2-3 %.

In accordance with received data on applying considered current quantity and chloriolefin into the system the concentration of hydrochloric acid in the solution reduced till 0,2-0,3 %, and the concentration of chlorohydrine increases from 45-47 g/l till 70-72 g/l at the expense of its own waste. And the chlorohydrine outlet for current contains 70-72 %, but selectivity reaction reaches 95-97 %. The influence of anode current gravity, characteristics of phon (background) electrolytes and their concentration in the solution, the temperature on the process of obtaining dichlorohydrine glycerine were investigated and at the expense of its own waste it was managed to increase the process productivity for 35-40 %. The mathematical model is obtained by the method of static experiment planning and the process of getting dichlorohydrine glycerine with the use 3 % hydrochloric acid is optimized.

Low-concentrated hydrochloric acid (4-5 %) was also used for hypochlorination of chloriolefin and 2,3-dichlorpropene-1 (product of dehydrochlorination of 1,2,3-trichlorpropan) with low-temperated oxichlorination using as oxidants hydrogen peroxide (H_2O_2) and sodium hypochlorite ($NaOCl$). And as a main product dichlorohydrine glycerine in the case of chloriolefin, and in the case of 2,3-dichlorpropan-1 – 1,3-dichloracetone are formed. Principal technological diagram is suggested.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИМЕНИ
Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

НАРГИЗ ДУРСУН кызы АШУРОВА

**ГИПОХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРОЛЕФИНОВ АЛЛИЛЬНОГО
ТИПА В РАЗБАВЛЕННОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ
(23 14.01-Нефтехимия)**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Диссертации на соискание ученой степени доктора философии
химических наук

БАКУ -2013