

BENZOLUN 2-XLORPROPANLA ELEKTROKİMYƏVİ SİSTEMDƏ ALKİLLƏŞMƏSİ

¹MURADOV MAHAL MAYIL oğlu

²HƏTƏMOV MƏTLƏB MURTUZ oğlu

³ŞAHGƏLDİYEV FİZULİ XANƏLİ oğlu

⁴NƏZƏROVA MÜŞKÜNAZ KİÇMİRZƏ qızı

⁵AĞAYEV ƏKBƏR ƏLİ oğlu

Sumqayıt Dövlət Universiteti, 1,2,4 – dosent, 3-e.i. 5 - professor

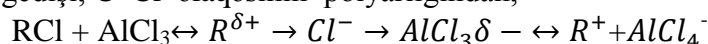
mailoglu@mail.ru

Açar sözlər: elektrokimyəvi sistemdə alkilləşmə, 2-xlorpropan, benzol, alkilat, benzolun konversiyası, izopropil benzol, diizopropilbenzol, katalizator, ekoloji problemlər

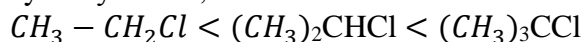
Məlumdur ki, benzol və onun törəmələrinin alkilləşmə məhsulları çox böyük praktiki əhəmiyyətə malik maddələrdir. Onlar boyaların, dərman maddələrinin, səthi aktiv maddələrin alınmasında, bir çox üzvi maddələrin sintezində xammal kimi, həmçinin aviasiya yanacağında, benzinin oktan ədədinin artırılmasında, sürtkü yağlarında aşqar kimi geniş miqyasda istifadə olunurlar. Kimyəvi metodla yanaşı, digər elektrokimyəvi əvəzetmə və birləşmə reaksiyaları içərisində elektrokimyəvi alkilləşmə prosesləri xüsusi qeyd edilməlidir [1].

Xlorlutörəmələr daha geniş təsiretmə diapazonuna malik alkilləşmə agentləridir və onlar C-, O-, S- və N- alkilləşmə, çoxlu element və metalüzvi birləşmələr üçün xüsusi ilə yararlı hesab olunurlar. Bu əsasən xlorlutörəmələrin, olefinlərlə əvəz olunması mümkün olduqda, yaxud onların olefinlərdən ucuz olduğu hallarda daha əlverişli sayılır.

Xlorlutörəmələrin alkilləşməsi əsasən üç müxtəlif qarşılıqlı təsir zamanı baş verir. Qeyd edilməlidir ki, elektrofil əvəzetmənin mexanizmi başlıca olaraq karbon atomunda xlorlaşma üçün xarakterikdir. Olefinlərdən fərqli olaraq reaksiya yalnız aprotonlu turşu (alüminium xlorid) ilə katalizləşir. Reaksiyanın gedişi, C-Cl əlaqəsinin polyarlığından,

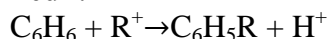


yaxud karbokationun stabilliyindən asılıdır, eləcə də alkilxloridlərin reaksiya qabiliyyəti alkil qruplarının uzunluğu və şaxəliliyi ilə yüksəlir,

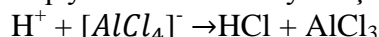


Digər növ reaksiyalar isə oksigen, kükürd və azot atomları üçün xarakterikdir, proses xlor atomunun nuklefil əvəz olunması ilə baş verir.

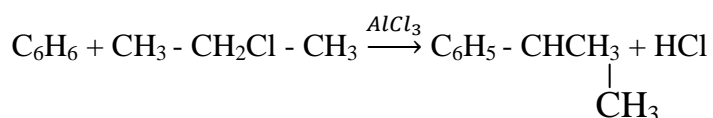
Katalizatorun təsiri (məs., $AlCl_3$) halogen qoparılmasından, karbokation və qısa vaxt ərzində mövcud olan $[AlCl_4]^-$ anionun əmələ gəlməsindən ibarətdir. Əmələ gəlmiş stabil olmayan karbokation (R^+) aromatik nüvəyə hücum edir.



Katalizatorun başlanğıc formasına qayıtması ilə reaksiya başa çatır.



Birli karbokation yenidən qruplaşmaya meyillidir, məsələn, karbokation $-CH_2-CH_2-CH_3$ reaksiyanın gedişində öz-özünə (spontan) daha stabil olan ikili $CH_3-CH^+CH_3$ -lə yenidən qruplaşır, bununla əlaqədar olaraq benzolun 2-xlorpropanla alkilləşməsində gözlənilən propilbenzol əvəzinə üstünlüklə izopropil-benzol (kumol) alınır.



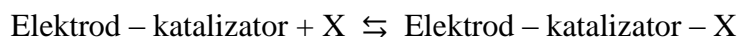
Prosesdə aralıq karbokationun əmələ gəlməsi baş verir. Ümumiyyətlə, ən çox yayılmış alkilləşmə reaksiyalarına alkil-, allil-, yaxud benzilhalogenidlərin katalizator iştirakında kimyəvi yolla alkilləşmə reaksiyalarını göstərmək olar [2].

Məlumdur ki, benzol nüvəsində əvəzedicilər müsbət yüklərin polyarlaşmasında iştirak etməklə σ - kompleksi stabilləşdirmək, yaxud destabilizasiya etməklə benzol nüvəsində halogeni müəyyən vəziyyətə istiqamətləndirir. Əvəzedicinin orientasiya təsir istiqaməti aralıq davamlı σ - kompleksinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur [3].

Hal-hazırda kimyəvi metodla yanaşı, elektrokimyəvi alkilləşmə metodu da geniş miqyasda istifadə olunur. Bu onunla izah olunur ki, istifadə olunan AlCl_3 katalizatoru texnoloji prosesdə metal konstruksiyaların korroziyaya uğramasını sürətləndirir, özləri pis regenerasiya olunur, yan məhsulların alınmasına səbəb olur, əsas reaksiyanın selektivliyini aşağı salır, eləcə də alınan alkilbenzolların təmizlənməsi üçün böyük vəsait tələb olunur. Kimyəvi prosesdə AlCl_3 katalizatorunun istifadəsi zamanı çoxlu miqdarda su tələb olunur, nəticədə isə çirkab suların miqdarı artır, həm də bəzi katalizatorlardan fərqli olaraq AlCl_3 bahalı maddədir.

Üzvi maddələrin oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında elektrik sahəsi elektrodlarda katalizator kimi təsir edir. Digər bərabər şəraitlərdə (temperatur, qatılıq, həlledici) maddənin oksidləşmə yaxud reduksiya sürəti tərkibinə aktiv maddələr daxil edilmiş elektrodun təbiətindən asılı olaraq dəyişir [4]. Bu əlavələr elektronun ötürülmə mexanizmini dəyişir, elektrod və anodla qarşılıqlı təsirdə olan birləşmələr arasında vasitəçi olur.

Katalitik elektrokimyəvi reaksiyalarda maddələrin elektrod üzərində adsorbsiyası böyük rol oynayır, bu zaman adsorbsiya bütövlükdə elektrokimyəvi prosesdə elektrikkeçirici materialın tərkibinə əlavə edilmiş reagentlərdən birinin (X) elektrokimyəvi reaksiyada katalizatorla qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır [5]:



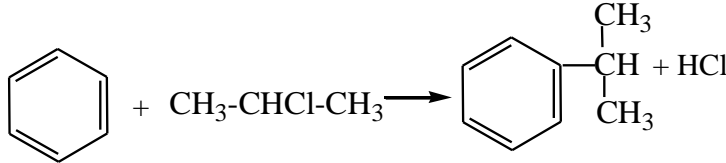
Bərk hetrofazlı katalizatorlar (oksidlər, seolitlər, kationitlər) texnoloji prosesi sadələşdirir (katalizatorun ayrılmasını və regenerasiyasını), xammalın hazırlanması sərfini, reaksiya kütləsinin və turş tullantı sularının neytrallaşmasını və avadanlıqların korroziyasını azaldırlar. Qeyd edilməlidir ki, hal-hazırda istifadə edilən bərk hetrofazlı katalizatorların, o cümlədən iri məsələli seolitlərin istifadəsi polikon-densləşmə məhsullarının əmələ gəlməsinə səbəb olur ki, nəticədə katalizatorun koklaşması və onun dezaktivasiyası baş verir [6].

Son illərdə söylənilən çatışmazlıqları aradan qaldırmaq üçün daha səmərəli üsulların işlənilməsi, sadə və ucuz başa gələn texnologiyadan və o cümlədən, daha effektiv və stabil katalizatorlardan istifadə olunması aktual olaraq qalmaqdadır.

Yuxarıda göstərilən aspektləri nəzərə alaraq təklif olunan işin məqsədi elektrokimyəvi sistemdə benzolun 2-xlorpropanla elektrokimyəvi sistemdə alkilləşməsi prosesinin yerinə yetirilməsindən, mövcud kimyəvi üsullarda istifadə olunan katalizatorun (AlCl_3) daha ucuz katalizatorla əvəz olunmasından, su sərfinin, eləcə də çirkab suların miqdarının azaldılmasından, optimal temperatur rejiminin müəyyən edilməsindən, selektivliyin və benzolun konversiya dərəcəsinin artırılmasından ibarətdir [7].

Təcrübi hissə. Təklif olunan iş laboratoriya şəraitində ilk dəfə tərəfimizdən elektrokimyəvi sistemdə tədqiq edilmişdir. Təcrübənin yerinə yetirilməsi üçün tərəfimizdən elektroliz qurğusu hazırlanmış, elektrodlar seçilmiş, istifadə olunan maddələrin təmizliyinə xüsusi əhəmiyyət verilmişdir. Elektroliz qurğusunun konstruksiyası sxemdə göstərilmişdir.

Proses köynəklə təchiz olunmuş silindrik elektroliz qurğusunda yerinə yetirilmişdir. Qurğuda cərəyan mənbəyi ilə birləşdirilmiş qrafit elektrodlar və qarışdırıcı yerləşdirilmişdir. Qurğuya CCl_4 həlledicisi, alüminium-oksüd katalizatoru, benzol və 2-xlorpropanın uyğun olaraq 3:1 mol nisbəti əlavə edilir, proses 2 saat müddətində yerinə yetirilir. Reaksiya başa çatdıqdan sonra quru alkilat katalizatordan ayrılıb, analiz edilmişdir. Nəticədə, cərəyana görə 60%, maddəyə görə isə 75% çıxımla izopropilbenzol alınır



Proses başa çatdıqdan sonra benzolun konversiyası (çevrilmə dərəcəsinə) %-lə aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$K_b = \frac{C_{ilkin}^B - C_{təcrübi}^B}{C_{ilkin}^B} \cdot 100$$

burada, C_{ilkin}^B – xammalda benzolun qatılığı, kütlə %-i ilə, $C_{təcrübi}^B$ – alkilatda benzolun qatılığı, kütlə %-i ilə.

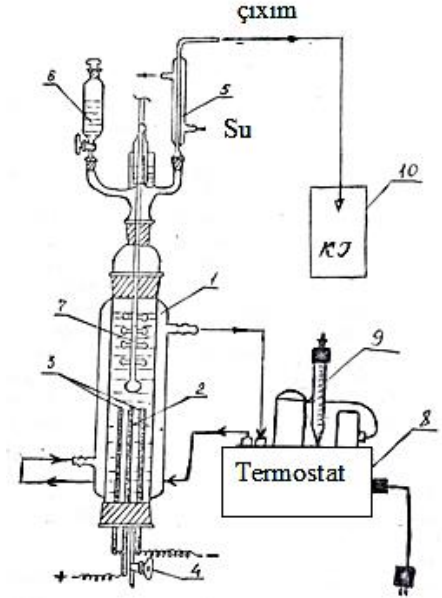
Hesablanan qatılıqda izopropil benzolun və alkilatın kütlə %-i aşağıdakı düsturla müəyyən edilmişdir:

$$X_{nəzəri}^{izop.b} = \frac{\mu^{izop.b}}{B/izop.b \cdot \mu^B + \mu^{izop.b}} \cdot 100$$

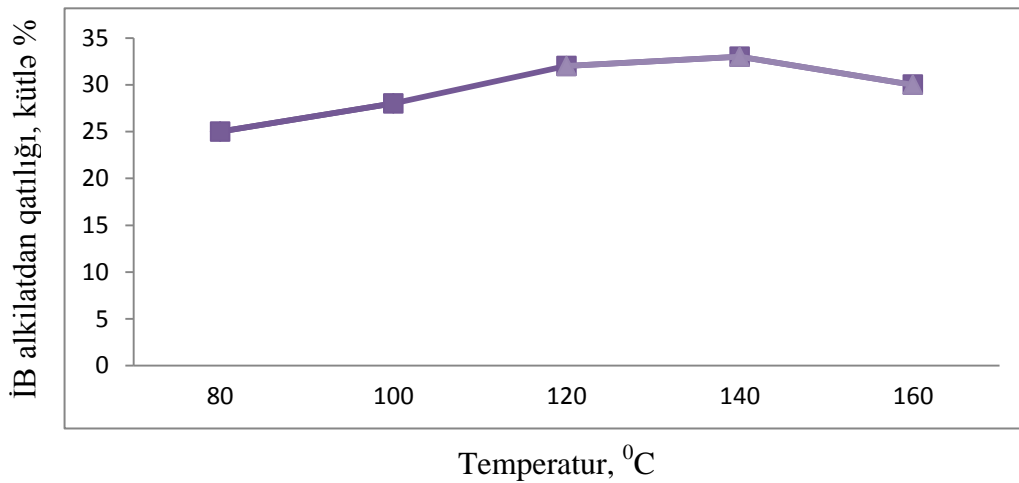
Burada, $\mu^{i.b}$ – izopropil benzolun, μ^b – benzol, $\mu^{i.p}$ – izopropilenin molyar kütləsidir, q/mol.

1 və 2-ci şəkillərdə verilən məlumatlardan aydın olur ki, temperaturun 80°C -dən 160°C -yə qədər artırılması ilə benzolun 2-xlorpropanla alkiləşməsi reaksiyasının sürəti artır, izopropilbenzolun alkilatda qatılığı və benzolun konversiyası yüksəlir. Temperaturun sonrakı artımı (160°C -yə qədər) əlavə reaksiyaların sürətinin artmasına səbəb olur.

Uyğun olaraq izopropilbenzolun alkilatda kütlə %-i də 32.5% -dən 27% -ə qədər azalır (şəkil 1).

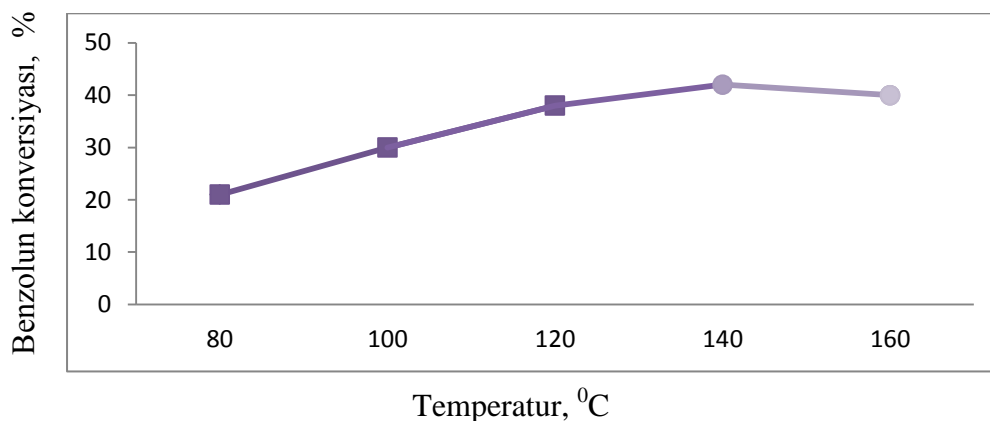


Elektroliz qurğusunun sxemi
1 – elektroliz qurğusunun köynəyi, 2 – anod, 3 – katod, 4 – kran, 5 – əks soyuducu, 6 – damcı qıfı, 7 – qarışdırıcı, 8 – termostat, 9 – termometr, 10 – KJ məhlulu



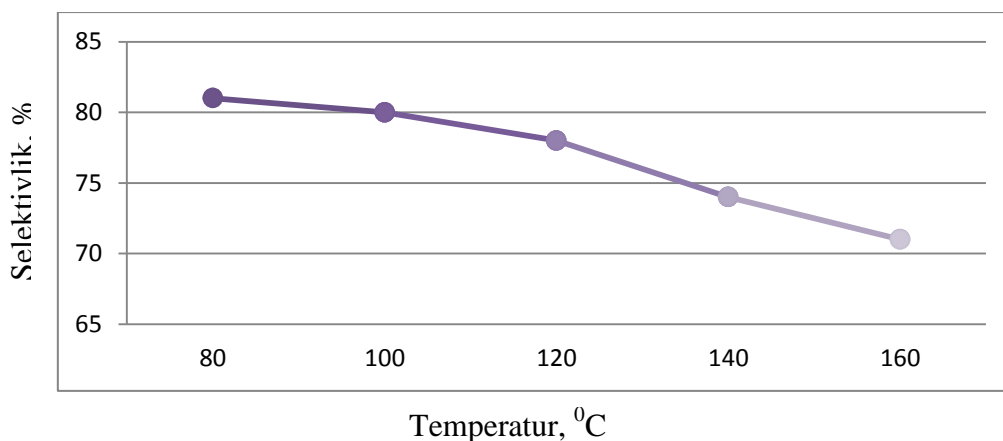
Şəkil 1. İzopropilbenzolun qatılığının reaksiya temperaturundan asılılığı

Şəkildən görüldüyü kimi 140⁰C temperaturda proses zamanı benzolun çevrilmə dərəcəsi 40.5% təşkil edir (şəkil 2).



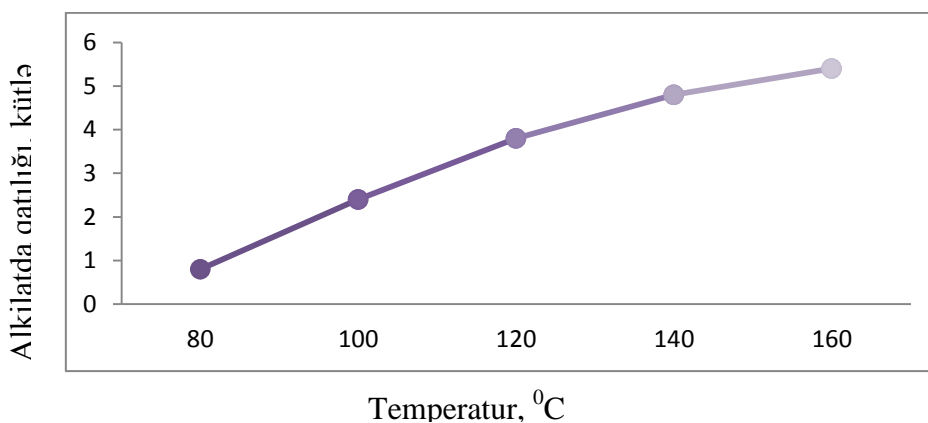
Şəkil 2. Benzolun konversiyasının reaksiya temperaturundan asılılığı

Alınan nəticələrin təhlili göstərir ki, temperaturun artması ilə izopropilbenzola görə selektivliyin 81%-dən 70.6%-ə qədər azalmasına səbəb olur (şəkil 3).



Şəkil 3. İzopropil benzola görə selektivliyin reaksiya temperaturundan asılılığı

Diizopropilbenzolun (DiİPB) qatılığı isə 140⁰C temperaturda 4.8 kütlə %-dən 5.4 kütlə %-ə qədər artır (şəkil 4).



Şəkil 4. DiİPB qatılığının reaksiya temperaturundan asılılığı

Nəticələr və onların müzakirəsi. Alınan nəticələr əsasında prosesin aparılmasının optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir: İzopropilbenzolun alkilatda qatılığı - 32.5÷27%; izopropilbenzola görə selektivlik - 81÷70.6%; benzolun konversiyası isə ~ 41.5% təşkil edir.

Prosesdə istifadə olunan katalizator yüksək effektivlik göstərir, izopropilben-zolun alkilatda qatılığını, həmçinin izopropilbenzola görə selektivliyi təmin edir.

Reaksiyanın optimal temperaturu 140⁰C, reaksiya müddəti isə 2 s. təşkil edir. Elektrokimyəvi üsulla alınan alkilləşmə məhsulu yüksək təmizliyə malikdir, istifadə olunan laboratoriya qurğusu sadə və məhsuldardır.

Proses zamanı mövcud kimyəvi üsullardan fərqli olaraq çirkab sular alınmır, ətraf mühitə və atmosfərə zəhərli və zərərli maddələr atılmır, praktiki olaraq yerinə yetirilən alkilləşmə üsulu tullantısız texnolojiyaya aid edilə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Parker V.J. Chem. Soc., Ser. D. Chem. Commun., –1969, –№ 19, – P. 1164-1165.
2. Takeda A., Toriis S., Oka H. Tetrahidron Letters, 1968, № 14, p. 1781-1784
3. Muradov M.M. Fenolun elektrokimyəvi üsulla xlorlaşması / Muradov M.M., Hüseynova İ.H., Hətəmov M.M., Nəzərova M.K., Ağayev Ə.Ə. / Elmi xəbərlər, Təbiət və texniki elmlər bölməsi. –2017. –Cild 17, –№ 2, –S. 26-28.
https://www.sdu.edu.az/userfiles/file/scientific_publications/EX%202-17T.pdf
4. Taranko L., Perry R.J. Orq. Chem. –1969, –vol. 34. –P.226-227
5. Muradov, M. M. O. Aromatik karbohidrogenlərin elektrokimyəvi sistemdə xlorlaşması / M. M. O. Muradov // SDU. Elmi xəbərlər. Təbiət və texniki elmlər bölməsi. – 2020. – Vol. 20. – No 2. – P. 21-32. <https://elibrary.ru/item.asp?id=43176375>
6. Павлов М.Л. Алкилирование бензола этиленом на отечественном цеолитсодержащем катализаторе /Павлов М.Л., Басимова Р.А., Алябьев А.С., Рахмангулов Ю.Г./ Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», УГНТУ, –Уфа, –2012, –№ 2, –с.470-480
7. Hətəmov M.M., Ağayev Ə.Ə., Abdullayeva M.B., Əliyeva S.Y. Benzolun 2-xlorpropanla elektrokimyəvi sistemdə alkilləşməsi / УГНТУ, Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии, Материалы II Международной Российско-Азербайджанской научной конференции, посвященной 880-летию великого азербайджанского поэта-просветителя Низами Гянджеви – Уфа, –17-19 ноября . –2021, – s.83-84.

РЕЗЮМЕ

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА 2-ХЛОРПРОПАНОМ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Мурадов М.М., Гатамов М.М., Шахгедиев Ф.Х.,

Назарова М.К., Агаев А.А.

Ключевые слова: алкилирование в электрохимической системе, 2-хлорпропан, бензол, алкилат, конверсия бензола, изопропилбензол, диизопропилбензол, катализатор, экологические проблемы

Представленная работа посвящена алкилированию бензола 2-хлорпропаном в электрохимической системе. Изучено влияние температуры, катализатора (AlCl₃), мольного отношения исходных веществ, и времени реакции на ход процесса. Анализ полученных результатов показывает концентрацию изопропилбензола в алкилате 32.5-27%; селективности по изопропилбензолу 81-70.6%; конверсия бензола при 140⁰C температуре составляет ~ 41.5%. выбор катализатора Al₂O₃ по сравнению с существующими методами обеспечивает эффективности и экологическую безопасности процесса.

SUMMARY

ALKYLATION OF BENZENE 2-CHLORPROPANOM IN ELECTROCHEMICAL SYSTEM

Muradov M.M., Gatamov M.M., Shahgeldiyev F.X.,

Nazarova M.K., Agayev A.A.

Keywords: *alkylation in electrochemical system, 2-chloropropane, benzene, alkylate, benzene conversion, isopropyl benzene, diisopropyl benzene, catalyst, environmental problems*

The presented work is devoted to alkylation of benzene with 2-chloropropane in an electrochemical system. The effect of temperature, catalyst (AlCl_3), molar ratio of starting materials, and reaction time on the progress of the process was studied. Analysis of the results showed a concentration of isopropyl benzene in alkylate of 32.5-27%; isopropyl benzene selectivity 81-70.6%; benzene conversion at 140⁰S temperature is ~ 41.5%. Choice of catalyst Al_2O_3 compared to existing methods provides efficiency and environmental safety of the process.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	22.10.2021
	Son variant	02.12.2021