

Elektrokimyasal Metotla Gliserin Diklorhidrin Sentezi

Akber AGAYEV, Nergiz AŞUROVA, Mahal MURADOV
Sumgayıt Devlet Üniversitesi, Azərbaycan

Özet: Bu çalışmada seyreltik (%5'lik) hidroklorik asit ortamında elektrokimyasal metotla gliserin diklorhidrin (GKH) sentezi araştırılmıştır. Belirlenmiştir ki, hidroklorik asite %3-4 NaCl ilave edildiğinde onun çözeltideki konsantrasyonu %0.5 azalmakta ve sentezlenen GKH'nin konsantrasyonu ise 70 g/L olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal metot, gliserin diklorhidrin (GKH)

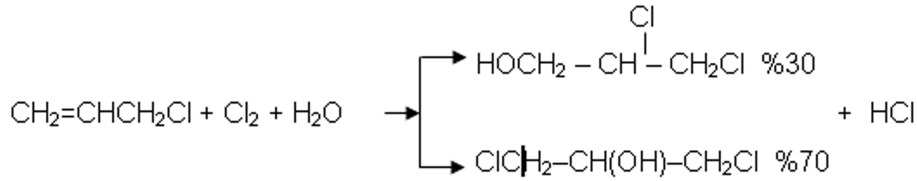
The Synthesis of Glycerine Dichlorhydrine with Electrochemical Method

Abstract: In this study, the synthesis of glycerine dichlorhydrine in 0.5% hydrochloric acid was investigated by electrochemical method. It was determined that the concentration of HCl decreased by %0.5 by addition of %3-4 NaCl to the HCl and the concentration of the synthesied glycerine dichlorhydrine was reached 70 g/L.

Key words: Electrochemical Method, Glycerine Dichlorhydrine

Giriş

Sanayide yaygın olarak üretilmekte olan gliserin diklorhidrin (GKH) epiklorhidrin, gliserin ve epoksit reçinesinin sentezinde kullanılmaktadır [1]. Allil klorürün klorlu su (hipoklorit asidi) ile tepkimeye sokulması gliserin diklorhidrin (GKH) oluşturur [2-4].



Bu reaksiyonda kullanılan klorun yaklaşık yarısı yan ürün olarak oluşan hidroklorik asite dönüşmekte ve reaksiyon ortamında hidroklorik asidin konsantrasyonunun artmasına, seçiciliğin azalmasına ve ara ürün olan 1,2,3-triklorpropanın oluşumuna sebep olmaktadır. Bu nedenle sentezlenen gliserin diklorhidrinin çözeltideki konsantrasyonu 40-45 g/L'den fazla olmamaktadır. Epiklorhidrin sentezi için çözelti 80-90°C'de Ca(OH)₂ ile nötrleştirilir. Sonuçta, bazın harcanması da iki kat fazla olur.

Atık gibi meydana gelen hidroklorik asit klor kimyası sanayiinde çok fazla miktarda oluşmakta ve ekolojik problem oluşturmaktadır [5]. Bu nedenle, atık olarak oluşan hidroklorik asitten çeşitli klororganik bileşiklerin, klorlu alkollerin [6] ve gliserin diklorhidrinin sentezi güncel problemlerden biridir [7].

Materyal ve Metot

Kullanılan Kimyasal Maddeler

0.5 N HCl, 0.5 N NaOH, 0.1 N AgNO₃ ve İndikatör Fenolftalein.

DeneySEL Metot

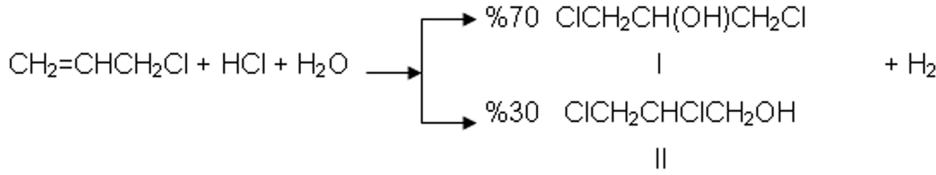
Makalede, sanayide üretilmekte olan gliserin diklorhidrin (GKH) çözeltisinde bulunan %2-3 hidroklorik asidin elektrokimyasal metotla tekrar kullanılmakla ilave olarak gliserin diklorhidrinin üretimi araştırılmıştır.

Bu amaçla diyaframı olmayan elektroliz düzeneği mekanik karıştırıcı üzerinde yerleştirilmiş, anot olarak titanyum üzerinde çöktürülmüş rutenyum oksit, katot olarak ise paslanmayan çelik kullanılmıştır.

Elektroliz prosesine sabit akımda allilklorür verilir. Reaksiyon sonucunda çözeltide kalan hidroklorik asidin miktarı titrasyonla tayin edilir. Daha sonra çözeltideki toplam klorun miktarı (hem hidroklorik asitteki ve hemde organik bileşiğin yapısındaki toplam klor miktarı) tayin edilir. Böylece, organik bileşiğin yapısındaki klorun miktarına göre çözeltideki GKH'ın konsantrasyonu hesaplanır.

Sonuçlar ve Tartışma

Elektroliz sonucunda çözeltiden ekstraksiyonla ayrılan organik maddelerin, yani gliserin diklorhidrin (GKH)'in kromatografik analize göre iki izomer karışımından : 1.3-dikloropropanol-2 (%70) ve 1.2-dikloropropanol-3 (%30).



Analiz sonucunda 1.3-dikloropropanol-2 (madde I)'nin kaynama noktasının 170-173 °C, kırılma indeksinin $n_D^{20} = 1.4810$, yoğunluğunun $d_4^{20} = 1.3500$, 1.2-dikloropropanol-3 (madde II)'nin kaynama noktasının 183-184 °C, kırılma indeksinin $n_D^{20} = 1.4855$, yoğunluğunun $d_4^{20} = 1.3570$ olduğu belirlendi.

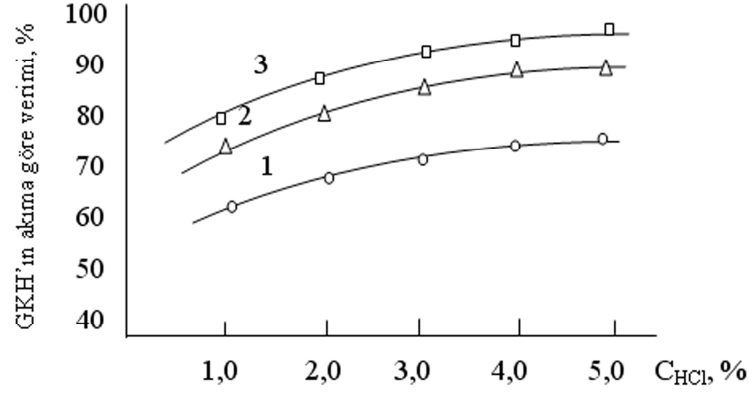
GKH sentezi aşamasında % 2-3'lük HCl'un kullanılmasının belirlenmesi amacıyla ayrıca %5'lik HCl kullanılmakla GKH sentezi yönünde araştırma gerçekleştirildi. Bu nedenle reaksiyonda bir çok parametrelerin: anotta akım sıklığının, akım miktarının, sıcaklığın ve HCl'un % 1-5 arasındaki konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır.

Şekil 1'de değişik akım sıklığında hidroklorik asit konsantrasyonunun GKH'ın akıma göre verimine ve onun çözeltideki konsantrasyonuna etkisi verilmiştir. Tüm reaksiyonlar $T = 35^\circ\text{C}$ ve $Q = 3 \text{ A}\cdot\text{s}$ 'de gerçekleştirilmiştir. $T = 35^\circ\text{C}$, $Q = \text{A}\cdot\text{s}$, $i = 0,25 \text{ A/cm}^2$ (1); $i = 0,15 \text{ A/cm}^2$ (2); $i = 0,05 \text{ A/cm}^2$ (3).

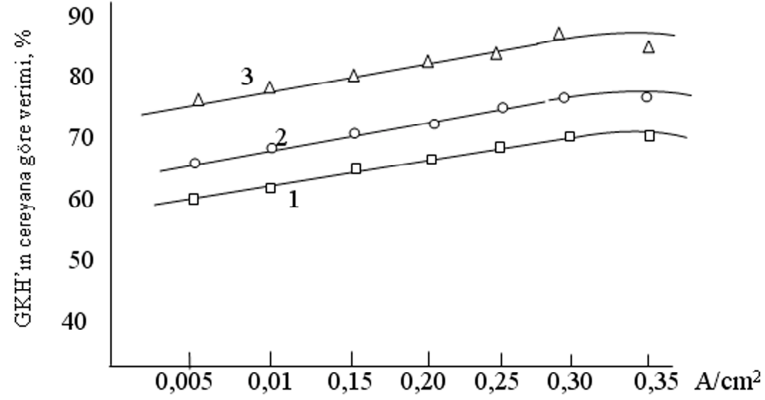
Şekilden görüldüğü gibi hidroklorik asit konsantrasyonunun %1 'den %5 'e kadar artması ile GKH'ın akıma göre verimi artmaktadır.

Ayrıca, hidroklorik asidin konsantrasyonu % 3–5 % olduğunda GKH'ın akıma göre verimi % 75 – 85; % 1–2 -li HCl'da ise % 60–70 olmaktadır. O halde aynı akım miktarında çözeltideki GKH'ın konsantrasyonu da kısmen değişir ve % 3 – 5' li hidroklorik asitte 40 – 45 g/L, % 1 – 2 %' li astte ise 32 – 35 g/L olur.

Şekil 2'de aynı reaksiyona akım sıklığının etkisi verilmiştir. Anotta akım dağılımı 0,005 – 0,36 A/cm^2 arasında araştırılmıştır.



Şekil 1. Hidroklorik asit konsantrasyonunun GKH verimine etkisi.



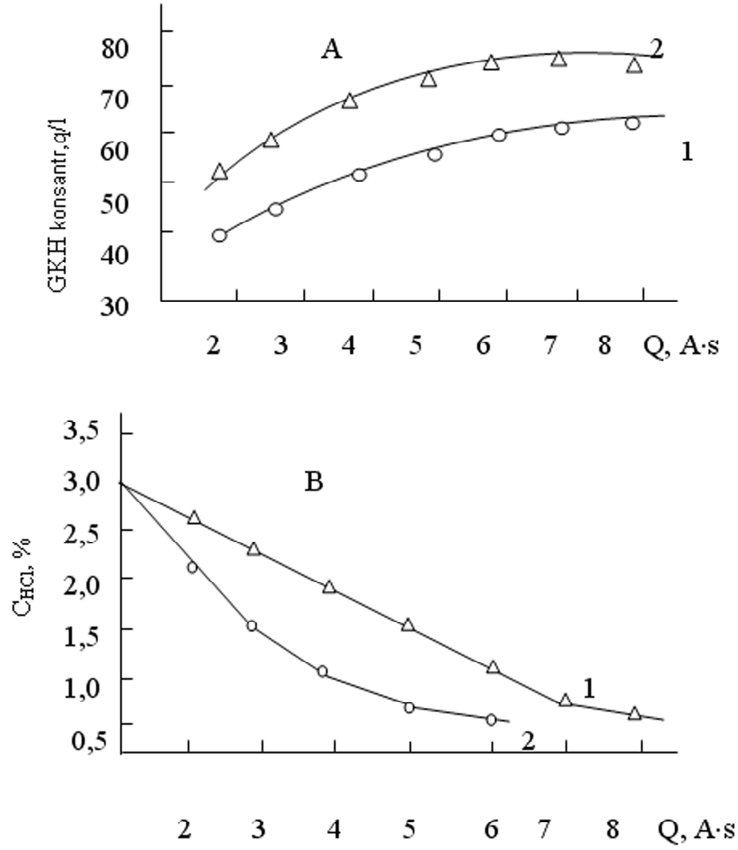
Şekil 2. Akım sıklığına bağlı olarak GKH'nin veriminin değişmesi. $T = 35^{\circ}\text{C}$, $Q = 3,0$ A·s ; $C_{\text{HCl}} = \% 1,0$ (1); $C_{\text{HCl}} = \% 3,0$ (2); $C_{\text{HCl}} = \% 5,0$ (3).

Seyreltik hidroklorik asit ortamında GKH'nin akıma göre veriminin % 60'a kadar azalması anotta oksijen oluşumuna bağlıdır, hidroklorik asidin reaksiyon ortamında konsantrasyonunun azalması elektrot potansiyelinin artmasına sebep olur.

O halde elektrotlar arasındaki gerilimin 4.2–4.3'den 5.0–5.1 V'a kadar artması elektrot potansiyelinin arttığını göstermektedir. Bu halde suyun parçalanması sonucu anotta O_2 ayrılması belirlenir. Elektrotlarda potansiyelin değişmesi yüksek akım sıklığında daha da yüksek olur.

Elektrolitte kaybolan akım miktarını azaltmak ve O_2 ayrılmasının karşısını almak için fon elektroliti kullanılmıştır. Bu amaçla fon elektrolitin (NaCl) çözeltideki konsantrasyonunun % 1–4,5 arasında etkisi araştırılmıştır.

Şekil 3'de NaCl fon elektrolitinin %3 konsantrasyonunda %3' lük hidroklorik asidin (akım sıklığı $0,2 \text{ A/cm}^2$ ve $T=35^{\circ}\text{C}$ 'de) akım miktarına bağlı olarak GKH'nin akıma göre verimine etkisi incelenmiştir.



Şekil 3. NaCl fon elektroliti ortamında akım miktarına bağlı olarak KH'nin artması (A) ve çözeltide HCl'un konsantrasyonunun azalması (B).

$T = 35^{\circ} C$, $i_a = 0,2 A/cm^2$; 1. HCl-%3 2. $C_{HCl} \%3 + C_{NaCl} \%3$

Şekil'den görüldüğü gibi akım miktarlarına bağlı olarak hidroklorik asidin konsantrasyonu gittikçe azalmakta ve çözeltide GKH oluşmaktadır.

En iyi sonuçlar NaCl konsantrasyonu %3-4 olduğunda gerçekleşmektedir. O halde, çözeltinin hacmine göre 35-40 A/l akım vermekle çözeltide GKH'nin konsantrasyonunu % 5'lik HCl 'de 70 g/L'e kadar artırmak mümkündür. Bu zaman hidroklorik asidin konsantrasyonu NaCl olmadığında sadece %1'e kadar azalır, NaCl kullanıldığında %0,5'e kadar azalır ve reaksiyonun seçiciliği %100'e yaklaşır ve çözeltide organik fazın oluşması gözlenir.

Kaynaklar

- 1- Oşin L.A., **Sentetik gliserinin üretimi**. Moskva, Ximiya, (1974).
- 2- Malinovski M.S., **Olefin oksidlere ve onların töremeleri**. Moskva, (1961).
- 3- Paken A.M., **Epoksid Bileşikleri ve Epoksit Reçineleri**. Moskva, Qoshimizdat, (1962).
- 4- De la Maar P.V.D., Bolton R., **Doymamış sistemlere elektrofil birleşme**. Moskva, Mir, (1968).
- 5- Tedoradze G.A., Aşurov D.A., **Monomerlerin elektrosentezi**. Moskva, Nauka, (1980)
- 6- Aşurov D.A., Ağayev A.A., **Elektrokimya yolu ile klor içeren alkollerin sentezi**. II Elektrokimya Günleri. Atatürk Üniversitesi. Erzurum. 2-4 Subat. Bildiri özetleri p. 57, (2000)
- 7- Aşurov D.A., Babayev N.B. Jurnal Prikladnoy ximii. 10, 2379. (1983).