

ŠTÚDIUM FOTOCHLORÁCIE BENZÉNU ZA ÚČELOM ZVÝŠENIA OBSAHU γ -IZOMÉRU V TECHNICKOM HEXACHLÓRCYKLOHEXÁNE (I) STANOVENIE ZÁKLADNÝCH PARAMETROV

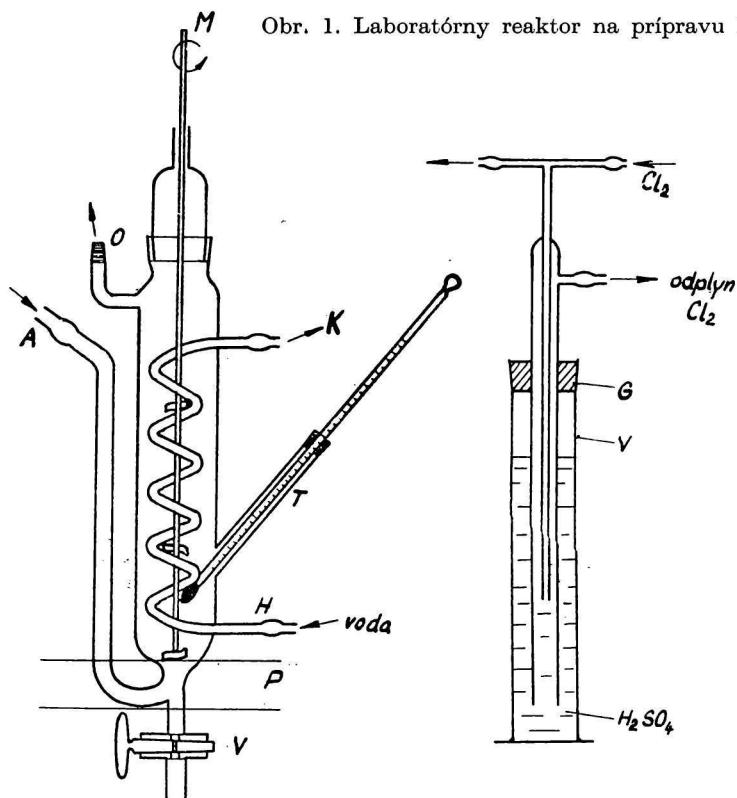
GUSTÁV RENDKO

Úlohou práce bolo zvýšiť obsah γ -izoméru v hexachlórcyklohexáne (t. j. benzénhexachloride, BHC) v kontinuálnom prevádzkovom zariadení (chladenom vodou a vzduchom) tak, aby to nevyžadovalo nijaké alebo len nepatrné zmeny v zariadení. Preto sa v hľadaní podmienok museli vypustiť nízke teploty a muselo sa pracovať v oblasti pomerne nízkych koncentrácií vzniknutého BHC.

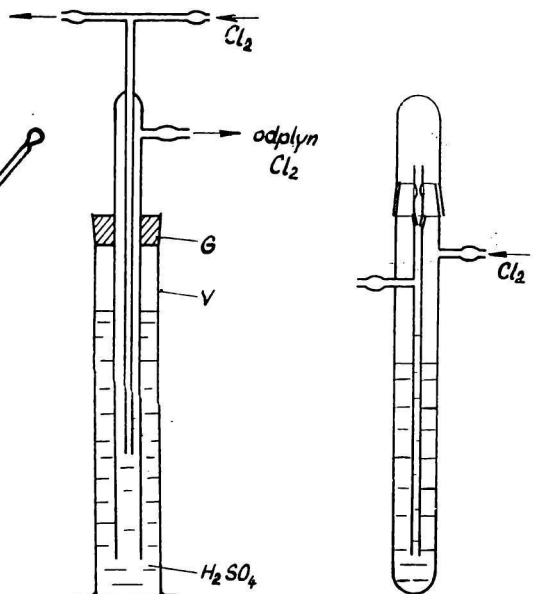
Experimentálna časť

Pre objasnenie a overenie reakcie sledovali sa najsilnejšie vplyvy, dôležité pre obsah γ -izoméru BHC.

Pracovalo sa diskontinuítne v reaktore znázornenom na obr. 1. Reaktor bol zo skla zn. SIAL. Pozostával z miešadla (*M*), chladiaceho hada (*H*), privodu chlóru (*A*), odvodu



Obr. 2. Regulátor tlaku.

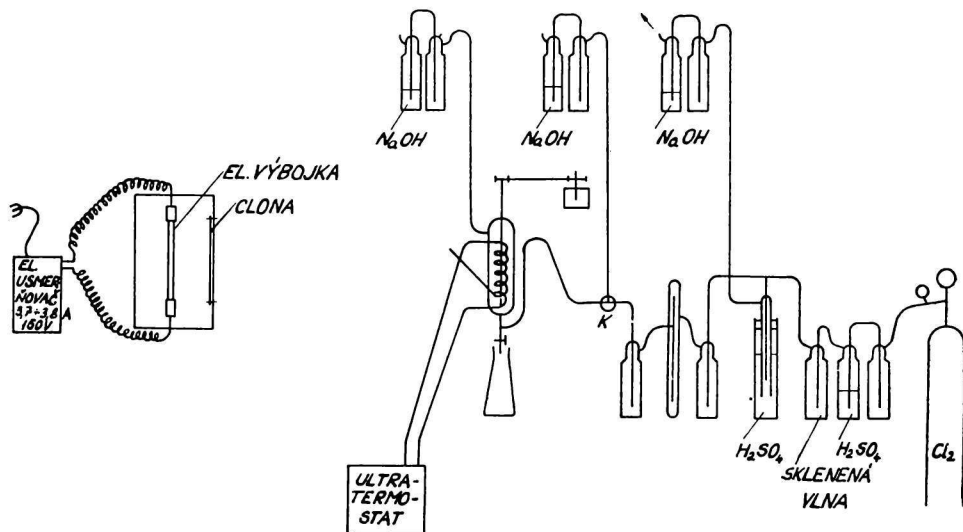


Obr. 3. Prietokomer chlóru.

odplynu (*O*), vzorkovacieho a vypúšťacieho ventilu (*V*) a zo šikmej trubice (*T*) s teplomerom. Plyný chlór po prechode cez koncentrovanú kyselinu sírovú prechádzal cez regulátor tlaku (obr. 2). Nadbytok chlóru sa absorboval v roztoku NaOH. Chlór vychádzajúci z regulátora viedol sa cez kapilárnu clonu pre meranie množstva dávkovaného chlóru (obr. 3): Spodná časť reaktora, kde sa chlór stýkal s benzénom a roztok chlóru ešte nebol rozmiešaný, clonila sa tmavým papierom (*P*). Chladiacim hadom (*H*) cirkulovala voda na udržiavanie požadovanej teploty 15—70 °C. Na udržiavanie vyššej teploty sa zapojil ultratermostat. Pri práci pri teplote okolo 30 °C sa namiesto ultratermostatom chladilo vodou z vodovodu. Do reaktora sa dávalo 200—230 ml reakčnej zmesi. Počas práce sa kohútom (*V*) brali vzorky zmesi (2—6 g) a v nich sa stanovoval voľný chlór (vytláčaním jódu z okysleného roztoku KJ a titrovaním 0,1 N tiosíranom sodným na škrobový maz). Unikajúci odplyn sa absorboval v 10 %-nom NaOH a stanovoval sa voľný chlór (ako vyššie) a chlorovodík (po neutralizácii kyselinou sírovou sa chloridy titrovali roztokom 0,1 N-AgNO₃ na indikátor K₂CrO₄).

Reakcia sa katalyzovala svetlom ortuťovej výbojky (výbojka zn. Tesla o výkone 750 W), umiestenej mimo prístroja v rozličnej vzdialenosti. Ortuťová výbojka sa napájala zo siete cez usmerňovač.

Pred vpúšťaním chlóru do reakčnej zmesi nechal sa celý prístroj (regulátor tlaku, clonka, premývačky) určitý čas premývať chlór, aby sa zbavil vzduchu. Potom sa cez trojcestný kohút usmernil chlór do reakčnej zmesi, takže reakčná zmes bola znečistená iba vzduchom nachádzajúcim sa v ramene (*A*) až po trojcestný kohút (*K*). Ináč sa reakčná zmes neprebublávala nijakým inertným plynom. Celý prístroj je schematicky znázornený na obr. 4.



Obr. 4. Laboratórne zariadenie na výrobu BHC.

Reakčná doba bola zväčša 45 minút.

Množstvo chlóru, merané rozdielom hladín prietokomeru ($dp\ Cl_2$), bolo obvykle 45 mm (t. j. 795 mg chlóru za jednu minútu).

Benzén bol čistoty p. a.

Plynný chlór sa čistil prebublávaním cez premývačku s koncentrovanou H_2SO_4 .

V zreagovanej zmesi sa špecifická váha stanovila hustomerom.

Prístroj sa prepláchol 100 ml benzénu, ktorý sa pridal do reakčného roztoku. Z reakčného roztoku sa nechal nezreagovaný benzén, prípadne rozpúšťadlo alebo iná prchavá zložka odpariť z olejového kúpeľa pri 135°C (ako v prevádzke), a to bez vodnej pary a bez vákuu. Neskôr sa olejový kúpeľ nahradil vodným kúpeľom, takže produkt bol belší. Destilačná banka sa obalila tmavým papierom, aby nezreagovaný chlór pri destilácii ďalej nereagoval. Azeotropická destilácia benzénu nie je výhodná, lebo v chladiči sa objavujú početné kryštálky BHC, takže zvyšok v banke nepredstavuje vyrobené množstvo zmesi BHC. Zvyšok v banke sa po vybratí nechal dosušiť najprv v sušiarňi pri 105°C a po rozotretí ešte teplom infračervenej lampy.

V takto pripravenej vzorke BHC sa stanovoval γ -izomér BHC chromatograficky na kolóne silikagélu pomocou *n*-hexánu alebo petroléteru bez nitrometánu [1]: 1,5 g látky sa extrahovalo 4×10 ml petroléteru; kolóna obsahovala 35–50 g silikagélu + + 8–10 ml H_2O ; eluovalo sa petroléterom pod tlakom a nakoniec chloroformom. Oddelená frakcia γ -izoméru sa po zjednotení vážila.

Výsledky

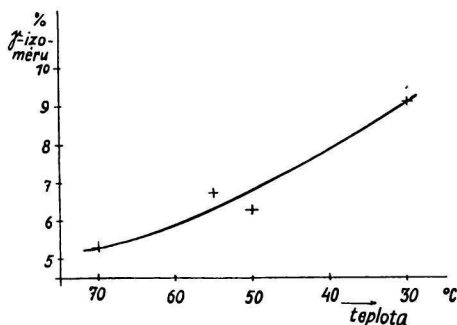
1. Dĺžka reakčnej doby v medziach 15–60 minút v opísanom zariadení pri vzdialenosti svetla 20 cm nemala vplyv na zvýšenie obsahu γ -izoméru (pozri tab. 1).

Tabuľka 1
Závislosť obsahu γ -izoméru BHC od dĺžky reakčnej doby

Reakčná doba (min.)	15	30	45	60
Náplň: benzén (ml)	200	200	200	200
Vzdialenosť svetla (cm)	20	20	20	20
Teplota ($^\circ\text{C}$)	30	30	30	30
$d_p \text{ Cl}_2$ (mm)	45	45	45	45*
Sušiny (g)	11,0	29,5	46,5	60,0
Obsah γ -izoméru (%)	9,27	8,83	9,11	8,63

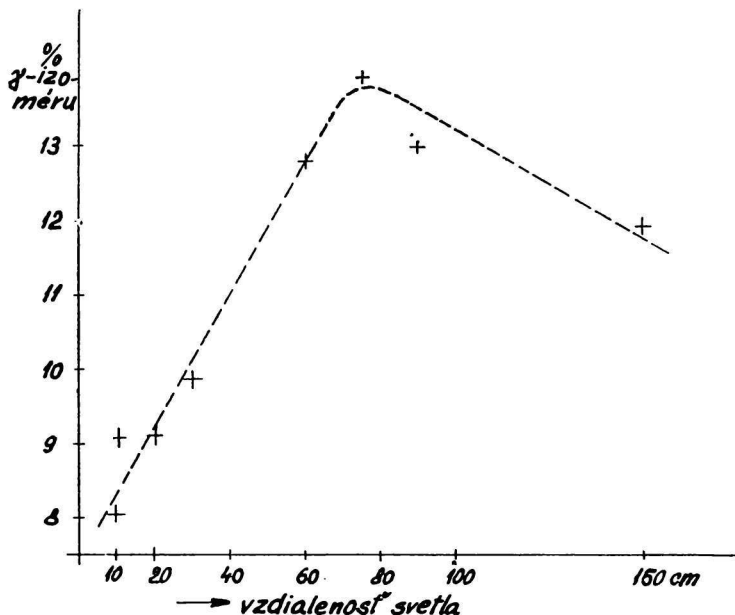
* T.j. 0,795 g/min.

2. Teplota v rozmedzí 30 – 70°C , ako vidieť z grafu 1, ukázala sa ako dôležitý činiteľ pri tvorbe γ -izoméru. Čím nižšia je teplota, tým vyšší je obsah γ -izoméru. Každých



Graf 1. Závislosť tvorby γ -izoméru od teploty.

20 °C zníženia reakčnej teploty za daných okolností má za následok zvýšenie obsahu γ -izoméru asi o 1,88 %. (V reakčnej nádobe bolo 200 ml benzénu, svetlo bolo vzdialené 20 cm, $dp\ Cl_2 = 45\ mm$, reakčná doba 45 minút.)



Graf 2. Závislosť tvorby γ -izoméru od intenzity svetla.

3. *Intenzita svetla* je ďalším dôležitým faktorom, ktorý značne vplýva na obsah γ -izoméru. Menila sa posúvaním svetelného zdroja vo vzdialenosti 10—150 cm. Výsledky zobrazuje graf 2, z ktorého vidieť, že obsah γ -izoméru rastie tým viac, čím väčšia je vzdialenosť zdroja svetla, a dosahuje pri tomto osvetlení (750 W) zo vzdialenosti asi 75 cm maximum. Pri týchto vzdialenostiach je zvýšená koncentrácia chlóru v roztoku, čo značí, že dodaný chlór pomalšie reaguje, a preto sa hromadí: teda čím menšia je intenzita svetla (do určitého stupňa — do optimálnej veľkosti), tým vyšší je obsah γ -izoméru.

Teplota reakčnej zmesi sa udržiavala pri 30 °C, $dp\ Cl_2 = 30\ mm$, reakčná doba bola ca 45 minút.

Poznámka:

Pri väčších vzdialenostiach zdroja svetla ťažko ovládať koncentráciu chlóru na zvolenej výške, lebo chlór nahromadený v roztoku naraz začne prudko reagovať (za zvýšenia teploty). Keď táto búrlivá fáza prejde a koncentrácia chlóru poklesne, znova sa začne chlór hromadiť, až opäť dosiahne určitú hraničnú koncentráciu, pri ktorej sa zaktivuje, a znova nastane prudká reakcia. Pri veľkej intenzite svetla (malá vzdialenosť zdroja svetla) sa dodaný chlór ihneď aktivuje, a preto reakcia prebieha plynule bez nahromadenia chlóru.

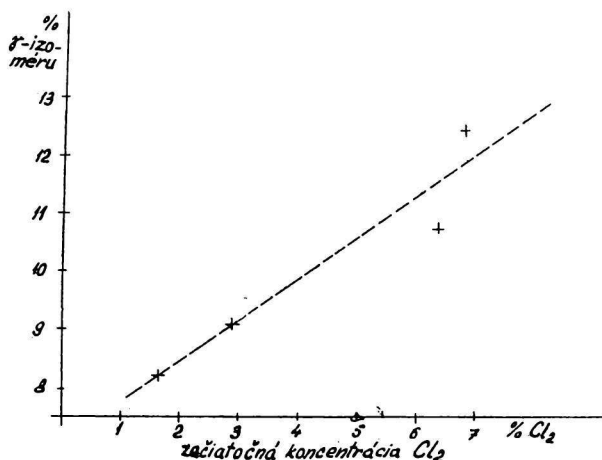
4. *Dávkovanie chlóru* v medziach $dp\ 22$ — $90\ mm$ ($0,578$ — $1,120\ g/min.$) neovplyvnilo tvorbu γ -izoméru pri vzdialenosti svetla 20 cm, teplote 30 °C a reakčnej dobe 90 až 20 minút ($\varnothing\ 8,93\ \%$ γ -izoméru).

5. *Rôzne dávkovanie chlóru pri vzdialenosti zdroja svetla 90 cm.* V tomto pokuse sa chlór dávkoval v množstvách úmerných dp 20—80 mm, čo sa prejavilo zvýšeným obsahom γ -izoméru oproti osvetleniu zo vzdialenosti 20 cm. Ani tu sa neprejavil vplyv rôzneho dávkovania na obsah γ -izoméru (teplota 30 °C, prietok $Cl_2 = 0,48$ —1,09 g/min., reakčná doba 45 minút, $\varnothing$ 12,1 % γ -izoméru).

6. *Pomalé dávkovanie chlóru.* Aby sa posúdil vplyv „rýchlosti“ reakcie chlóru s benzénom na tvorbu γ -izoméru, volila sa príprava BHC pomalým chlôrovaním (5 hodín). Spočiatku sa nastavil tlak Cl_2 na prietokomere na 9—15 mm (počas 25 minút), potom sa znížil na 2—3 mm (počas 275 minút) (vzdialenosť zdroja svetla 75 cm, náplň 200 ml benzénu, teplota 30 °C). Zistilo sa, že pomalé pridávanie chlóru má za následok iba malý pokles obsahu γ -izoméru (11,73 %).

7. Oproti uvedeným zásahom, ktoré nemajú podstatný vplyv, ukázala sa *koncentrácia chlóru* v reakčnej zmesi popri teplote a intenzite svetla ďalším dôležitým činiteľom pre obsah γ -izoméru, ako aj pre kvalitu BHC.

Najprv sa benzén nasycoval chlóróm rozdielne dlhý čas: od 5 do 40 minút, čím boli dané predpoklady pre tvorbu rôzneho množstva sušiny, a potom sa osvetľovalo 40 minút. Ako vidieť z grafu 3, obsah γ -izoméru postupne stúpa so vzrastajúcou koncentráciou



Graf 3. Závislosť tvorby γ -izoméru od koncentrácie chlóru.

chlóru v roztoku (vzdialenosť svetla 75 cm, teplota 30 °C, dp $Cl_2 = 45$ mm). Pri nízkych koncentráciách chlóru v benzéne pred osvetlením vzniká mazlavý produkt, zatiaľ čo pri vyšších koncentráciách chlóru produkt je kryštalický. Mazlavosť zapríčiňujú látky vzniknuté vedľajšími reakciami.

Aby pri spúšťaní prevádzky kontinuítnej výroby (nízka začiatočná koncentrácia chlóru) nevznikol mazlavý produkt, treba benzén v reaktoroch pred osvetlením nasýtiť chlóróm na dostatočnú koncentráciu a až potom osvetľovať za súčasného privádzania ďalšieho benzénu, nasýteného chlóróm. Oddestilovaný benzén sa musí rektifikáciou dôkladne zbaviť prítomného chlórbenzénu, lebo tento vytvára pri ďalšej reakcii s chlóróm vyššie deriváty BHC (heptaderivát).

Na overenie predpokladu, že koncentrácia Cl_2 v reakčnej zmesi vplyva na množstvo vytvoreného γ -izoméru, urobil sa tento pokus:

V prvom prípade sa za stáleho pridávania čerstvého chlóru nechal chlór reagovať s benzénom 45 minút. Potom sa za tmy odstránil z reakčnej zmesi voľný chlór.

V druhom pokuse, ktorý sa robil za rovnakých podmienok ako v predchádzajúcom prípade, t. j. za stáleho pridávania čerstvého chlóru, nechal sa roztok reagovať 45 minút. Potom sa bez ďalšieho pridávania chlóru nechal rozpustený chlór ešte ďalších 30 minút reagovať, čím jeho koncentrácia poklesla.

Vo výsledných reakčných zmesiach sa stanovilo množstvo γ -izoméru.

V prvom prípade (vyššia koncentrácia Cl_2) bol obsah γ -izoméru o 1,4 % vyšší než pri druhom pokuse (priemerná nižšia koncentrácia Cl_2).

Návrh na reaktor pre výrobu technického BHC s vysokým obsahom γ -izoméru

S ohľadom na parametre, ktoré priaznivo vplyvajú na tvorbu γ -izoméru, reaktor má vyhovovať týmto podmienkam:

a) Má zaručovať dostatočné chladenie: Výhodnejšie sú zariadenia, kde roztok benzénu a chlóru preteká trubicou o malom priemere, ktorá prepúšťa účinné svetlo a je ponorená do chladiaceho prostredia. Menej výhodné sú reaktory o veľkých rozmeroch, ochladzované len plášťom.

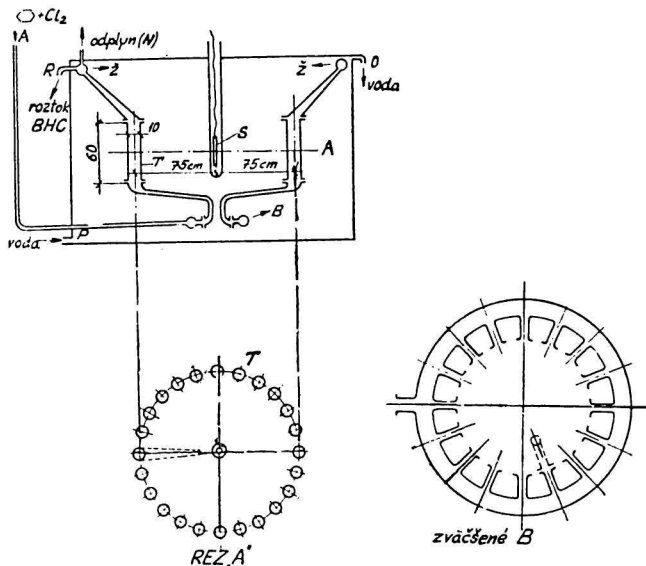
b) Intenzita svetla má byť optimálna. Výhodný je systém, kde reakčný priestor (napríklad rúra s roztokom chlóru v benzéne) je v určitej optimálnej vzdialenosti od výbojky. Menej výhodný je reaktor, v ktorom výbojka je ponorená do reakčnej zmesi, pretože roztok nachádzajúci sa v najbližšej vzdialenosti osvetľovacieho zdroja je ožarovaný silnou svetelnou energiou, ktorá nepriaznivo vplyva na tvorbu γ -izoméru.

c) Koncentrácia chlóru má dosahovať čo najvyššie optimálne hodnoty. Nesprávne je nechať chlór doreagovať až na nulovú koncentráciu, a to či už v reaktore alebo v prietokovej trubici.

Výhodné je najprv rozpustiť chlór v benzéne do potrebnej koncentrácie mimo osvetľovacieho priestoru a takto získaný roztok potom osvetľovať a viesť reakciu len dotiaľ, kým koncentrácia chlóru neklesne pod hodnotu, ktorá je ešte optimálna pre tvorbu γ -izoméru (napríklad zo začiatkovej koncentrácie chlóru 7 % na 3,5 %).

Na obr. 5 je uvedená schéma návrhu reaktora, ktorý by vyhovoval uvedeným požiadavkám: Benzen sa nasýti chlórmi aspoň na 7 % v priestore bez osvetľovania mimo reaktora. Tento roztok sa vedie prírodnou rúrou (A) do spodnej časti prístroja. Tu sa rozdelí do viacerých (24) rúrok, v ktorých stúpa, až dosiahne zbernú rúru (Ž), kde jedným spoločným prepacom (R) odtieká na ďalšie spracovanie. Rúry (T) majú byť zhotovené z materiálu, ktorý prepúšťa účinné svetlo. Majú byť umiestené asi 75 cm od ortuťovej výbojky (S). Lampa i reakčné rúry sú ponorené do chladiaceho kúpeľa (K) s prívodom (P) a odvodom (O) chladiacej tekutiny. Zberná rúra je opatrená odpynom (N). Zreagovaný roztok z prepadu (R) ide do odparky, kde sa najprv zbaví chlóru

a časti benzénu. Chlór sa znova absorbuje do protiprúdne stekajúceho benzénu v sprchovom absorbéri, naplnenom kyselinovzdornými krúžkami, a po dosiahnutí vhodnej koncentrácie chlóru v benzéne sa opäť vracia do reaktora.



Obr. 5. Schéma prevádzkového reaktora na výrobu BHC so zvýšeným obsahom γ -izoméru.

Reakčné rúry majú priemer asi 10 cm a sú vysoké 60 cm, ak je do reaktora vložená len jedna ortuťová výbojka. Na spodku sa zužujú na 2 cm. Zúžená časť rúry je asi na 30 cm približná k výbojke za účelom aktivácie chlóru. Zúžená rúra spôsobuje rýchlejší prietok zmesi, takže v tejto časti len malá časť chlóru reaguje. Rýchlosť prietoku sa vyreguluje tak, že v prepade odchádza reakčná zmes s dostatočne veľkou koncentráciou voľného chlóru (3,5—4 % Cl_2). Je potrebné, aby prepádové potrubie a celé zariadenie až do zbavenia sa chlóru bolo bez prístupu svetla, lebo ináč by sa zapchávalo novovznikajúcim BHC. Kapacitu takéhoto jednolampového reaktora možno odhadnúť približne na 600 kg BHC za 24 hodín.

Súhrn

Sledovali sa niektoré základné podmienky výroby pre zvýšenie obsahu γ -izoméru BHC v technickom produkte.

Ukázalo sa, že zvyšovanie obsahu γ -izoméru závisí od nízkej teploty, optimálnej intenzity svetla a vysokej koncentrácie voľného chlóru v reakčnom roztoku.

Ďalej sa zistilo, že tvorba γ -izoméru podstatne nezávisí od dĺžky reakčnej doby ani od rýchlosti dávkovania chlóru.

Navrhuje sa reaktor na výrobu technického BHC s vysokým obsahom γ -izoméru.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХЛОРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ γ -ИЗОМЕРОВ В ТЕХНИЧЕСКОМ ГЕКСАХЛОРОЦИКЛОГЕКСАНЕ (I) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ

ГУСТАВ РЕНДКО

Выводы

Были исследованы некоторые основные условия производства для увеличения содержания γ -изомера ВГХ (бензолгексахлорида) в техническом продукте.

Оказалось, что увеличение содержания γ -изомера зависит от низкой температуры, от оптимальной интенсивности света и от высшей концентрации хлора в реакционном растворе.

Далее было обнаружено, что возникновение γ -изомера в основном не зависит от продолжительности времени реакции а также и не от скорости дозировки хлора.

Был предложен реактор для производства техн. ВГХ с высшим содержанием γ -изомера.

Поступило в редакцию 29. 9. 1959 г.

STUDIUM DER PHOTOCHLORIERUNG VON BENZOL ZWECKS ERHÖHUNG DES GEHALTES AN γ -ISOMER IM TECHNISCHEN HEXACHLORCYCLOHEXAN (I) BESTIMMUNG DER GRUNDLEGENDEN PARAMETER

GUSTÁV RENDKO

Zusammenfassung

Es wurden einige grundlegende Herstellungsbedingungen für die Erhöhung des Gehaltes an γ -Isomer des BHC im technischen Produkt untersucht.

Es zeigte sich, dass eine Erhöhung des Gehaltes an γ -Isomer abhängig ist von einer niedrigen Temperatur, einer optimalen Lichtintensität und einer hohen Konzentration an freiem Chlor in der Reaktionslösung.

Es wurde ferner gefunden, dass die Bildung des γ -Isomers weder von der Länge der Reaktionsdauer, noch von der Geschwindigkeit der Dosierung des Chlors wesentlich abhängig ist.

Der Autor schlägt einen Reaktor für die Erzeugung technischen BHC mit einem hohen Gehalt an γ -Isomer vor.

In die Redaktion eingelangt den 29. 9. 1959

LITERATÚRA

1. Ramsay L. L., Patterson W. J., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 29, 337—346 (1946). — 2. Aepli O. T., Munter P. A., Gall J. F., Anal. Chem. 20, 610—613 (1948).

Do redakcie došlo 29. 9. 1959

Adresa autora:

Inž. Gustáv Rendko, Bratislava, Továrnská 9.