

ŠTÚDIUM FOTOCHLORÁCIE BENZÉNU ZA ÚČELOM ZVÝŠENIA OBSAHU γ -IZOMÉRU V TECHNICKOM HEXACHLÓRCYKLOHEXÁNE (II) VPLYV KATALYZÁTOROV A ROZPÚŠŤADIEL

GUSTÁV RENDKO

V I. časti tejto práce sa sledovali základné podmienky zvýšenia obsahu γ -izoméru BHC, ako je vplyv teploty, intenzity svetla, dĺžky reakčnej doby, dávkovania chlóru a koncentrácie chlóru, pričom sa na reakčnú zmes obsahujúcu len benzén a chlór pôsobilo svetlom ortuťovej výbojky.

V II. časti sa do reakčnej zmesi pridávala ďalšia zložka v podobe katalyzátora alebo rozpúšťadla.

Pracovnú metodiku uvádzame v [1].

V prvých pokusoch sa použili rozličné chlórované uhlovodíky, a to v malých množstvách pôsobiacich ako katalyzátor a vo veľkých množstvách pôsobiacich súčasne ako rozpúšťadlo i ako katalyzátor.

Experimentálna časť

1. Výsledky pri použití *chloroformu* sú uvedené v tab. 1. Chloroform účinne zvyšuje obsah γ -izoméru. Význam chloroformu spočíva nielen vo funkcii katalyzátora, ako napríklad pri použití 1 % CHCl_3 , ale aj v spoločnom pôsobení zriedovadla a katalyzátora. Ďalší význam CHCl_3 použitého vo väčšom množstve je v tom, že umožňuje pracovať pri nižších teplotách.

Keďže ako sa na začiatku spomenulo, pokusy sa mali viesť len takým smerom, aby sa v prevádzkových podmienkach nevyžadovali nijaké veľké zmeny (ani montáž chladiarenského zariadenia), pokusy s ďalším silným chladením sa nerobili. (Chladilo sa len úžitkovou vodou.)

Pri použití chloroformu v množstvách nad 15 % reakciu možno len ťažko zvládnuť. Rozpustený chlór asi po 20 minútach od začiatku osvetľovania začína prudko reagovať, pričom teplota silne stúpa a roztok sa pení, až je nebezpečenstvo, že reakčná zmes prebehne do odplynu. Penenie je zapríčinené tvorbou chlorovodíka (substitučné reakcie). Je pozoruhodné, že prudká reakcia nastala vtedy, keď sa po odstavení prívodu chlóru do reakčnej zmesi (aby sa mohla odobrať vzorka reakčnej zmesi na zisťovanie množstva voľného chlóru) znova začal chlór zavádzať. Podobný úkaz sa opakoval i pri ďalších pokusoch.

2. Pri použití *chloridu uhlíčitého* v množstvách 0,5—50 % obj. (vzdialenosť svetla 75 cm, teplota 30 °C, $dp \text{ Cl}_2$ 45 mm, reakčná doba 45 minút) dosiahlo sa za prítomnosti 10 a 25 % CCl_4 priemerne 14,5 % γ -izoméru. Nad koncentráciou 25 % CCl_4 roztok za danej teploty bol už nasýtený za necelých 40 minút pri dosiahnutí 16,7 % BHC v reakčnej zmesi v 10 % CCl_4 (resp. 14 % BHC v 25 % roztoku CCl_4). Pre prevádzku by to bolo nevýhodou, keďže by sa muselo pracovať s pomerne zriedenými roztokmi. Obdobne ako pri použití CHCl_3 aj pri použití vyše 25 % CCl_4 sa dá reakcia ťažko zvládnuť, lebo substitučné reakcie spôsobujú penenie a prudké stúpanie teploty.

3. Vplyv *vzdialenosti zdroja svetla* (intenzity) na obsah γ -izoméru za prítomnosti perchlóretylénu ako katalyzátora. Rovnako ako pri predchádzajúcich pokusoch vzdialenosť

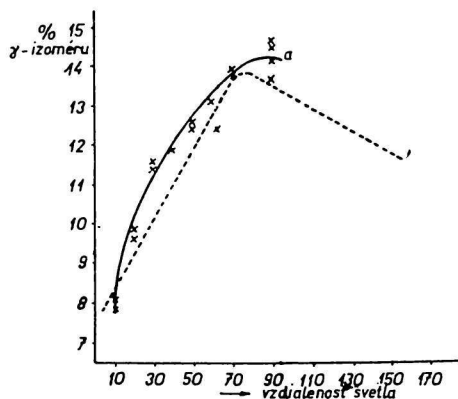
Tabuľka 1
Vplyv chloroformu na obsah γ -izoméru

Náplň	benzén (ml)	198	30	30	26 g	24 g	170
	CHCl ₃ (ml), (g)	2	170	170	234 g	215 g	30
Svetlo (cm)		75	75	75	55	60	75—100
Teplota (°C)		30	30	20	17	17	17—30
dp Cl ₂ (mm)		45	45	30—45	6—20	25	45
Reakčná doba (min.)		45	45	45	90	45	38
Špec. v./°C		0,970/15	1,450/23	1,425/18	1,440/17	1,380/19	1,065/17
Voľný Cl ₂ po x min. (%)		15 min./3,968	11 min./2,301	10 min./2,131	10 min./1,110	14 min./2,744	10 min./3,704
		31 min./6,296	30 min./0,364	30 min./5,391	25 min./2,074	31 min./0,257	20 min./8,49
		45 min./5,757	45 min./0,416	45 min./0,381	40 min./0,133	45 min./0,212	38 min./5,59
					60 min./0,122		
					90 min./0,084		
Odplyn	HCl (mg)	4,5	346	2996	2841	2458	118
	Cl ₂ (mg)	0	14	28,3	0	5,1	0
Sušina (g)		24,29	27,9	26,5	18,6	24,8	34,9
Obsah γ -izoméru (%)		13,28	16,25	14,38	12,08	14,12	13,45

zdroja svetla podstatne vplýva na obsah γ -izoméru. Čím viac sa táto vzdialenosť zväčšuje, tým viac stúpa obsah γ -izoméru vo výslednej zmesi BHC, a to aj za prítomnosti katalyzátora (pozri graf 1). (Použilo sa 1 % perchlóretylénu, 200 ml náplne, teplota bola 20 °C, dp Cl_2 15 mm, reakčná doba 90 minút.) Pri práci so zdrojom svetla vzdialeným viac než 40 cm sa svetlo nechalo najprv pôsobiť prvých 10 minút iba zo vzdialenosti 20 cm, aby nastala iniciácia, avšak počas 5 minút sa posúvalo do konečnej vzdialenosti, pri ktorej ostalo do konca reakcie.

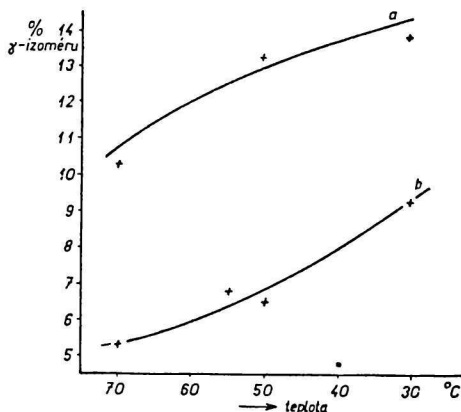
4. Použitie trichlóretylénu (TE) ako katalyzátora. TE v použitých koncentráciách (0,5—5 %) spôsobuje malé zvýšenie obsahu γ -izoméru, avšak značne pôsobí substitučne. Obdobne ako pri predchádzajúcich chlórovaných uhľovodíkoch sa pozorovalo, že po odobratí vzorky (prerušený prívod chlóru) a po novom zavádzaní Cl_2 začína sa prudká reakcia za vývoja tepla (svetlo 90 cm, teplota 30 °C, dp Cl_2 45 mm, reakčná doba 45 minút, v odplyne je pri použití 1 % TE 45,9 mg HCl, pri použití 5 % TE 236,7 mg HCl, náplň 200 ml; priemerný obsah γ -izoméru 13,51 %).

Vplyv teploty na obsah γ -izoméru za prítomnosti 0,5 % TE (200 ml reakčnej zmesi, zdroj svetla vzdialený 90 cm, dp Cl_2 45 mm, reakčná doba 45 minút) je znázornený na grafe 2.



Graf 1. Závislosť obsahu γ -izoméru od intenzity svetla.

a — 1 % perchlóretylénu v zmesi, b — reakčná zmes bez katalyzátora (krivka z grafu 2 [1]).



Graf 2. Závislosť obsahu γ -izoméru od teploty.

a — 0,5 % TE, vzdialenosť zdroja svetla 90 cm, b — reakčná zmes bez katalyzátora (krivka z grafu 1 [1]).

5. Na katalytickú účinnosť sa skúšali aj niektoré v literatúre [2] odporúčané látky: *p*-nitrotolúen (PNT), kyselina chlórbenzénsulfónová (CIBS) a síra (S). Výsledky sú uvedené v tab. 2.

6. V niektorých prípadoch [3, 4] sa odporúča benzén na izoláciu, prípadne obohacovanie γ -izoméru. Podľa tohto postupu sa v benzéne rozpustí chlór a osvetľuje sa. Po adícii chlóru sa roztok BHC zahusť oddestilovaním časti benzénu, až značné množstvo α -izoméru a β -izoméru vykryštaluje a ostane roztok silne obohatený γ -izomérom. Po odfiltrovaní zrazeniny sa získa roztok obohatený γ -izomérom. Z vykryštalovaného α -izoméru a β -izoméru sa totálne extrahujú zvyšky γ -izoméru, pričom sa do roztoku dostane aj značné množstvo balastného α -izoméru a β -izoméru. Možno uvažovať o vrátení tohto

Tabuľka 2
Vplyv niektorých látok na obsah γ -izoméru

Náplň	benzén (ml)	200	200	200	200
	katalyzátor (g)	PNT-2	PNT-0,25	ClBS-1	S-1
dp Cl ₂ (mm)		45	45	45	45
Svetlo (cm)		90	75	90	75
Teplota (°C)		30	30	30	30
Reakčná doba (min.)		45	45	45	45
Špec. v. / °C		0,960/15	0,972/23	0,981/15	0,967/15
Voľný Cl ₂ po x min. (%)	12 min./3,524	10 min./3,44	14 min./3,889	11 min./3,313	
	25 min./5,866	30 min./7,18	35 min./5,68	34 min./7,40	
	45 min./6,696	45 min./5,91	45 min./4,167	45 min./8,0	
Odplyn	HCl (mg)	278,6	7,5	3,3	5,4
	Cl ₂ (mg)	28,3	0	0	0
Sušina (g)		14,7 ^a	32,65 ^b	30,7 ^c	34,95
Obsah γ -izoméru BHC (%)		14,42	11,43	13,2	11,40

Poznámky k tab. 2:

a) Pri použití 2 g PNT na 200 ml benzénu vzniklo len 16,7 g žltej lepkavej sušiny (dovedn a 2 g PNT). Obsah γ -izoméru v zmesi bol 12,68 % (vypočítaný obsah čistého BHC 14,42 %). (Veľký odplyn — substitúcia.)

b) I keď dodané množstvo PNT nezvýšilo obsah γ -izoméru, produkt bol normálny, nelep-kavý a s bohatšou sušinou, s malou substitúciou (v odplyne bolo málo HCl).

c) Roztok bol silne koncentrovaný, časť BHC začala kryštalovať v reakčnej nádobe. Produkt bol tmavý, ale tvrdý. Obsah γ -izoméru v zmesi BHC s katalyzátorom bol 12,78 % (v samotnom BHC 13,22 %).

extraktu na nové nasýtenie chlóróm a do výroby BHC. Je otázka, ako bude vplýva zmes α -izoméru a β -izoméru na tvorbu γ -izoméru. Preto sa niektoré pokusy vykonal tak, že sa rozpustila zmes α -izoméru a β -izoméru (zvyšky po extrakcii γ -izoméru) v benzéne a takto získaný roztok sa podrobil chlorácii obdobne ako v ostatných prípadoch. Od celkovej sušiny sa odpočítalo pridané množstvo α -izoméru a β -izoméru (s 2,2 % γ -izoméru) a v novovzniknutom množstve BHC sa vypočítal percentuálny prírastok γ -izoméru. Pri použití bežného technického produktu značne znečisteného železom, ktoré prichádzalo s benzénom, prejavil sa nepriaznivý vplyv prítomného železa, a to pri vlastnej syntéze, ako aj pri oddestilovaní rozpúšťadla. Produkt bol tmavý v dôsledku rozkladu. Preto sa v ďalších pokusoch roztok α -izoméru a β -izoméru v benzéne filtroval a získaný čistý roztok sa podrobil chlorácii. Zistilo sa, že odstránenie železa pôsobilo

priaznivo a sám účinok α -izoméru a β -izoméru bol pozitívny pre tvorbu γ -izoméru. Výsledky sú uvedené v tab. 3.

Tabuľka 3
Vplyv α -izoméru a β -izoméru BHC na tvorbu γ -izoméru

Zloženie reakčnej zmesi	benzén (ml)	200	200	200	60	80
	$\alpha + \beta$ (g)	15 ^a	25	20	10	12
	CCl ₄ (ml)	—	—	—	—	120
	CHCl ₃ (ml)	—	—	—	140	—
Svetlo (cm)	90	75	75	75	75	
Teplota (°C)	30	30	30	30 ^b	30	
dp Cl ₂ (mm)	45	45	45	45	35—40	
Reakčná doba (min.)	45	45	45	45	45	
Špec. v./°C	0,995/15	1,006/27	1,005/2	1,355/24	1,370/22	
Voľný Cl ₂ po x min.	12 min./3,52	16 min./4,02	11 min./3,11	12 min./2,69	11 min./1,89	
(%)	30 min./6,77	32 min./5,02	30 min./6,13	30 min./0,38	33 min./4,02	
	45 min./4,65	45 min./3,78	45 min./3,89	45 min./0,31	45 min./3,10	
Odplyn	HCl (mg)	12,8	3,2	11,0	2375	234
	Cl ₂ (mg)	0	0	0	32,7	9,7
Sušina (g)	21,4	35,1	32,5	31,1	23,3	
Obsah γ -izoméru v novovzniknutom BHC	11,0	13,15	14,26	13,62	13,01	

a — Technický BHC: nefiltrovaný roztok; suspendované železo.

b — Po 20 minútovej reakcii sa obsah začal silne peniť a teplota stúpala na 37 °C. Bolo treba intenzívne chladit'. V odplyne bolo mnoho HCl (substitučné reakcie!).

Podľa K. Schwabeho a H. Siebera [5] rozpúšťajú sa izoméry BHC v CCl₄, benzéne a v acetóne nezávisle od toho, či je rozpúšťadlo už nasýtené iným izomérom alebo nie.

V danom prípade roztok už obsahuje rozpustený α -izomér a β -izomér, a preto sa rovnováha pri tvorbe zmesi BHC posunuje v prospech neprítomného γ -izoméru.

7. *Syntéza BHC vo vodnej emulzii.* Do 200 ml benzénu sa pridalo 17,5 g „Duboemulgotu“ (výrobok z Dubovej na Slovensku) a 175 ml vody. Po zamiešaní sa vytvorila emulzia. Do tejto sa privádzal chlór o pretlaku na clonke 45 mm (t. j. 0,795 g Cl₂/min.). Reakčná zmes sa udržiavala na teplote ca 17 °C. Svetlo bolo vo vzdialenosti 55 cm. V priebehu reakcie sa emulzia nerozrušila. Po 40 minútach sa emulzia vypustila a aparátúra sa prepláchla 100 ml benzénu. Spojené roztoky sa zahustili oddestilovaním 166 ml benzénu

(+ 7 ml H₂O). Zvyšok v banke sa rozvrstvil a vrchná benzénová vrstva sa odparila do sucha. Zvyšok bol 11,0 g BHC (s časťou „Duboemulgotu“). Obsah γ -izoméru sa stanovil spôsobom opísaným v [1]. Emulgátor ľahko prechádzal stĺpcom (pred vlastnými izoméromi BHC). Vo vyrobenom BHC bolo 17,2 % γ -izoméru.

Poznámka

Obsah voľného Cl₂ po 17 minútach bol 4,94 %
 po 32 minútach bol 8,92 %
 po 40 minútach bol 11,04 %

Odplyn: HCl 529,8 mg
 Cl₂ 2,6 mg

Návrh na výrobu BHC so zvýšeným obsahom γ -izoméru

Zoberúc do úvahy tri základné parametre pre zvýšenie obsahu γ -izoméru v technickom BHC, t. j. nízku teplotu, optimálnu intenzitu svetla a vysokú koncentráciu chlóru, navrhol som v práci [1] vhodný reaktor. Po uvážení kladnej úlohy niektorých prídavných látok, ako sú chlórované uhľovodíky, α -izomér a β -izomér, navrhujem tento technologický postup pre výrobu BHC so zvýšeným obsahom γ -izoméru (pozri schému 1):

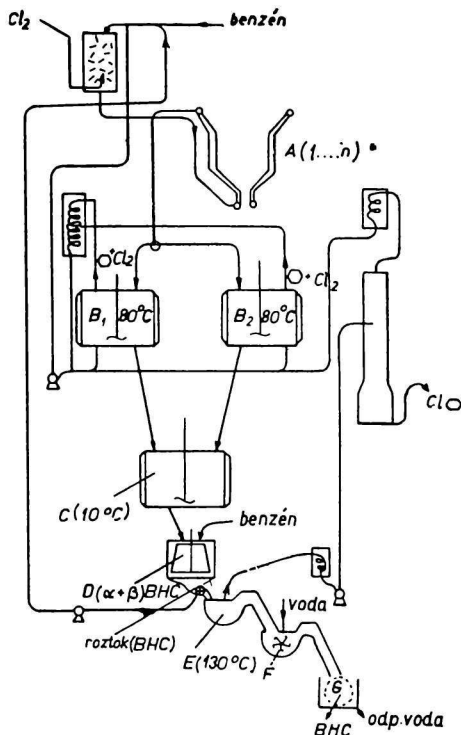


Schéma 1. Zariadenie na výrobu BHC so zvýšeným obsahom γ -izoméru.

1. V benzéne, v ktorom je prípadne prídavok chlórovaného uhľovodíka (CHCl₃, CCl₄ a i.), rozpustí sa chlór bez prítomnosti svetla na koncentráciu chlóru asi 7 % (mimo vlastného reaktora).

2. Zmes benzénu a chlóru sa podrobí fotosyntéze v reaktore (A) znázornenom na schéme 1.

3. Zriedený roztok BHC sa znova nasýti chlóróm a vracia sa do reaktora (A) so svetlom. To sa opakuje tak dlho, až výsledný roztok obsahuje aspoň 20 % BHC.

4. Vyrobená zmes s 20 % BHC sa vedie do kontinuítnej odparky (B), kde sa odoženie všetok nezreagovaný chlór a toľko benzénu, že v odparovacej nádrži vykryštaluje značná časť α -izoméru a β -izoméru. Oddestilovaný benzén s chlóróm sa kondenzuje v chladiči, pričom chlór sa rozpustí v benzéne. Vzniknutý roztok benzénu a chlóru sa čerpá do dosycovača chlóróm.

5. Ešte horúca kaša sa vypustí do kryštalizačnej nádoby (C), kde sa chladí, pričom ďalšia časť α -izoméru a β -izoméru vykryštaluje, zatiaľ čo γ -izomér ako lepšie rozpustný ostáva v roztoku benzénu.

6. Po úplnej kryštalizácii sa obsah vytlačí na centrifúgu (D), kde sa získa vytekajúci roztok BHC so zvýšeným obsahom γ -izoméru.

7. V centrifúge ostanú kryštály α -izoméru a β -izoméru. Tieto sa prepláchnu čistým benzénom, čím sa extrahujú zvyšky γ -izoméru a rozpustí sa časť α -izoméru a β -izoméru. Toto premývanie sa môže diať veľmi intenzívne, jednak aby sme získali všetok γ -izomér, jednak aby do roztoku prešlo značné množstvo α -izoméru a β -izoméru, ktoré pôsobia kladne pri zvyšovaní obsahu γ -izoméru.

8. Medzitým čo sa kaša z odparky (B_1) zahusťuje a vypúšťa do kryštalizačnej nádoby (C), priteká roztok z reaktora (A) do paralelne umiestenej odparky (B_2). Takto odparky (B_1) a (B_2) sa navzájom striedajú. Kým sa jedna plní prichádzajúcim roztokom a súčasne sa časť benzénu odparuje, v druhej sa končí zahusťovanie a obsah sa vypúšťa do kryštalizačnej nádoby.

9. Odcentrifugované a čistým benzénom premyté kryštály BHC ($\alpha + \beta$) sa z centrifúgy odstránia ako balast na ďalšie spracovanie.

10. Premývacie roztoky so zvyškami γ -izoméru so značným množstvom α -izoméru a β -izoméru sa spoja s benzénom, v ktorom sme absorbovali nezreagovaný chlór, a do ich zmesi sa pridá prípadne niektorý chlórovaný uhľovodík. Táto zmes sa doplní chlóróm a vracia sa do reaktora (A).

11. Z centrifúgy vytekajúci kryštalizačný lúh so zvýšeným obsahom α -izoméru sa vedie do odparky (E) (130 °C), kde sa oddestiluje zvyšok benzénu a tavenina BHC vteká do vody vo vodnom žľabe (F), čím sa ochladí, vykryštaluje a súčasne sa dezodorizuje. Rýchlosťou miešacieho zariadenia vo vodnom žľabe (F) sa reguluje jemnosť častíc BHC. Suspenzia BHC vo vode padá do šikmého sita (G), kde voda vytečie a BHC sa transportuje na dosušenie a na izoláciu γ -izoméru.

Diskusia

Použitie chlórovaných uhľovodíkov priaznivo vplýva na tvorbu γ -izoméru BHC. Ich hlavný význam je v možnosti práce pri nízkych teplotách. V reaktoroch musí byť značne voľný priestor, keďže hrozí penenie obsahu ako dôsledok substitučných reakcií. Pretože zmes α -izoméru a β -izoméru priaznivo pôsobí na tvorbu γ -izoméru, možno túto okolnosť využiť na frakčnú kryštalizáciu benzénového roztoku BHC, čím vzniknú kryštalizačné lúhy so zvýšeným obsahom γ -izoméru. Priaznivá hospodárska stránka sa prejavuje v tom, že vykryštalovaný podiel α -izoméru a β -izoméru so zvyškami kryštalizačného

lúhu (a teda s určitým obsahom γ -izoméru) možno dôkladne premývať a premývacie roztoky vracat do výroby.

Bolo by zaiste vďačné zaoberať sa výrobou BHC vo vodnej emulzii za použitia organických emulgačných činidiel.

Súhrn

Pokračovalo sa v sledovaní zvýšenia obsahu γ -izoméru účinkom niektorých rozpúšťadiel a katalyzátorov, ako je CHCl_3 , CCl_4 , perchlóretylén, trichlóretylén, *p*-nitrotoluén, kyselina chlórbenzénsulfónová, síra a zmesi α -izoméru a β -izoméru BHC.

Účinnou bola vodná emulzia benzénu.

Záverom sa uvádza návrh na technologický postup výroby BHC so zvýšeným obsahom γ -izoméru.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХЛОРАЦИИ БЕНЗЕНА С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ γ -ИЗОМЕРА В ТЕХНИЧЕСКОМ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАНЕ (II) ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И РАСТВОРИТЕЛЕЙ

ГУСТАВ РЕНДКО

Продолжалось исследование повышения содержания γ -изомера действием некоторых растворителей и катализаторов как CHCl_3 , CCl_4 , перхлорэтилен, трихлорэтилен, *p*-нитротолуен, хлорбензенсульфоновая кислота, сера, смесь α и β -изомеров БГХ (бензолгексахлорид).

Водяная эмульсия показала́сь эффективной.

Наконец приводится предложение на технологический прием производства БГХ с повышенным содержанием γ -изомера.

Поступило в редакцию 24. 9. 1959 г.

STUDIUM DER PHOTOCHLORIERUNG VON BENZOL ZWECKS ERHÖHUNG DES GEHALTES AN γ -ISOMER IM TECHNISCHEN HEXACHLORCYCLOHEXAN (II) EINFLUSS VON KATALYSATOREN UND LÖSUNGSMITTELN

GUSTAV RENDKO

Zusammenfassung

Die Arbeiten, welche sich mit der Untersuchung der Erhöhung des Gehaltes an γ -Isomer im technischen Hexachlorcyclohexan durch die Einwirkung einiger Lösungsmittel und Katalysatoren beschäftigen, wie CHCl_3 , CCl_4 , Perchloräthylen, Trichloräthylen, *p*-Nitrotoluol, Chlorbenzolsulfonsäure, Schwefel, und ein Gemisch der α - und β -Isomeren des BHC, wurden fortgesetzt.

Als wirksam zeigte sich eine wässrige Benzolemulsion.

Zum Schluss wird ein Vorschlag für ein technologisches Verfahren der Herstellung von technischem BHC mit einem erhöhten Gehalt an γ -Isomer angeführt.

In die Redaktion eingelangt den 24. 9. 1959

LITERATÚRA

1. Rendko G., Chem. zvesti 15, 389 (1961). — 2. Hidetaka Uota, Japan 4375 (50), dec. 16. — 3. Jukiyoshi Nakajima, Japan 4226 (153), aug. 28. — 4. Bill M., Williams, USP 2584376, feb. 5 (1952). — 5. Schwabe K., Sieber H., Chem. Techn. 3, 3—4 (1951).

Do redakcie došlo 24. 9. 1959

Adresa autora:

Inž. Gustáv Rendko, Bratislava, Palisády 23.