

P Ô V O D N Ě O Z N Á M E N I A

Analýza produktov chlorácie 1,3-dichlór-2-buténov
plynovou chromatografiou

J. VOJTKO, M. HRUŠOVSKÝ

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava

Vypracovala sa metodika analýzy chloračných produktov zmesi 1,3-dichlór-2-buténov a stanovila sa závislosť elučných údajov od teploty v pracovnom intervale.

Pri chlorácii zmesi *cis*-1,3-dichlór-2-buténu a *trans*-1,3-dichlór-2-buténu vzniká pri teplotách -50°C až $+50^{\circ}\text{C}$ ako hlavný produkt 2,3,4-trichlór-1-butén. Ako ďalšie produkty sa tvoria 1,2,3,3-tetrachlórbután a 1,2,2,3,4-pentachlórbután [1].

Na uvedenú zmes chloračných produktov nie je možné aplikovať metódy chemickej analýzy, keďže chemické vlastnosti zložiek zmesi sa príliš málo navzájom líšia. Destilačná analýza je značne zdĺhavá a najmä na oddelenie *cis*-dichlórbuténov a *trans*-dichlórbuténov by bola potrebná veľmi účinná rektifikačná kolóna. Skutočnosť, že tieto látky možno bez rozkladu previesť do plynného stavu, umožňuje použiť na analýzu plynovú chromatografiu.

O analýze uvedených produktov nie je v literatúre zmienka. Pre voľbu metódy (najmä výber zakotvenej fázy) sa vychádzalo z údajov literatúry, týkajúcich sa analýz príbuzných chlórderivátov alifatických uhľovodíkov. Tvar vln chromatografických záznamov týchto látok je symetrický pri polárnych, ako aj nepolárnych zakotvených fázach. Na rozdeľovanie alifatických chlórderivátov plynovou chromatografiou sa použili tak nepolárne fázy (parafín na celite [2], Apiezon L [3], squalan [4], benzyldifenyl [5]) a stredne polárne fázy (di-*n*-decylftalát [6], dinonylftalát [7], dimetyl glykolftalát [8], trikrezylfosfát [7], tritolylfosfát [9], trifenyľfosfát [10]), ako aj silne polárne fázy (β, β' -oxydipropionitril [11], polyetylén glykol [12] atď.).

Vo všeobecnosti rozdeľovanie na nepolárnych fázach zodpovedá bodom varu zložiek zmesi, rozdeľovanie na polárnych fázach závisí okrem toho aj od polarít jednotlivých zložiek zmesi. Pre rozdelenie produktov chlorácie sme zvolili málo používané silne polárne zakotvené fázy, a to tetrakis(β -kyanoetoxy)metán a tris(β -kyanoetoxy)propán, ktoré sa chemickým charakterom a polaritou podobajú β, β' -oxydipropionitrilu. Vysoká polarita umožnila rozdeľovať aj izoméne látky, ktorých body varu sú veľmi blízke a rozdiely v polarite nie sú význačné.

Experimentálna časť

Zariadenie

Pri analýzach sa používal komerčný prístroj Chrom I (Laboratorní přístroje, n. p., Praha), vybavený plameňovým ionizačným detektorom. Použili sa dve *U* trubice z nehrdzavejúcej ocele o celkovej dĺžke 1,70 m a vnútornom priemere 6 mm. Prietok dusíka bol 50 ml/min. pri pretlaku 570 torr. Posuv registračného papiera bol 160 mm/hod. Vzorka sa do prístroja vnášala mikroinjekčnou Hamiltonovou striekačkou. Dávkované množstvá sa pohybovali od 3 do 5 μ l.

Chemikálie

Ako nosič sa použil Rysorb (VÚOS, Pardubice-Rybitví) o zrnitosti 0,2—0,3 mm. V obidvoch prípadoch zakotvená fáza tvorila 10 % celkovej váhy náplne. Syntetizovala sa podľa H. A. Brusona [13] z týchto surovín: Glycerín chemicky čistý. Pentaerytrit prekrýštalizovaný; b. t. 251 °C. Metylalkohol chemicky čistý. NaOH p. a. Kovový sodík. Etyléndichlorid chemicky čistý. Akrylonitril rektifikovaný. Destilovaná voda.

Jednotlivé chloračné produkty sa izolovali z produktov chlorácie technického dichlór-buténu rektifikáciou. Z nich sa nepodarilo získať iba *cis*-1,3-dichlór-2-butén o dostatočnej čistote.

Výsledky

Elučné časy namerané pre chloračné produkty na zakotvených fázach, a to tetrakis(β -kyanoetoxymetyl)metáne a tris(β -kyanoetoxyl)propáne, sú v tab. 1.

Tabuľka 1

Elučné časy produktov chlorácie

Zlúčenina	B. v. (°C/torr)	Zakotvená fáza tetrakis(β -kyanoetoxymetyl)metán					Zakotvená fáza tris(β -kyanoetoxyl)propán			
		t_{\max} (s)					t_{\max} (s)			
		140 °C	137 °C	132 °C	125,5 °C	121,5 °C	120 °C	113 °C	108 °C	102,5 °C
<i>trans</i> -1,3-dichlór-2-butén	127,9/745	97	113	122	135	162	188	229	237	291
<i>cis</i> -1,3-dichlór-2-butén	129,9/745	143	160	179	—	244	222	274	310	373
2,3,4-trichlór-1-butén	40—41/10	345	385	459	595	680	664	864	1055	1334
1,2,3,3-tetrachlórbután	55—57/10	534	586	700	923	1080	862	1213	1467	1930
1,2,2,3,4-pentachlórbután	85/10	1512	1715	2090	2845	3330	—	—	—	—

Zistilo sa, že špecifické elučné objemy pre tetrakis(β -kyanoetoxymetyl)metán v intervale 121,5—140 °C a pre tris(β -kyanoetoxy)propán v intervale 102,5—120 °C vyhovujú Antoineovej rovnici v tvare

$$\log V_g^0 = B + \frac{A}{T}, \quad (1)$$

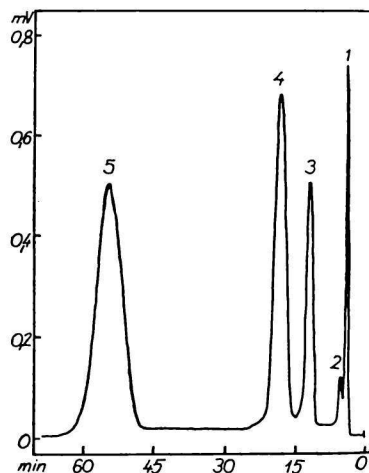
kde $\log V_g^0$ = logaritmus špecifického elučného objemu v ml/g zakotvenej fázy,
 T = teplota analýzy v stupňoch Kelvina,
 A, B = konštanty.

Konštanty A a B pre jednotlivé zložky sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2
 Konštanty Antoineovej rovnice

Zložka zmesi	Zakotvená fáza tetrakis(β -kyanoetoxymetyl)metán		Zakotvená fáza tris(β -kyanoetoxy)propán	
	A	B	A	B
<i>trans</i> -1,3-dichlór-2-butén	2126	-4,2623	1642	-2,9350
<i>cis</i> -1,3-dichlór-2-butén	2213	-4,3126	1935	-3,6081
2,3,4-trichlór-1-butén	2768	-5,2659	2537	-4,6640
1,2,3,3-tetrachlórbután	2883	-5,3556	2745	-5,0807
1,2,3,3,4-pentachlórbután	3203	-5,6782	—	—

Chromatogram zmesi hlavných zložiek chloračných produktov, rozdelenej na tetrakis(β -kyanoetoxymetyl)metáne pri teplote 122,5 °C, je na obr. 1.



Obr. 1. Chromatogram zmesi hlavných chloračných produktov.

1. *trans*-1,3-dichlór-2-butén; 2. *cis*-1,3-dichlór-2-butén; 3. 2,3,4-trichlór-1-butén;
4. 1,2,3,3-tetrachlórbután; 5. 1,2,2,3,4-pentachlórbután.

Rozdeľovacia účinnosť kolóny, vyjadrená počtom teoretických etáží n podľa rovnice

$$n = 16 \left(\frac{x}{y} \right)^2 \quad (2)$$

vypočítala sa pre hlavné chloračné produkty na zakotvenej fáze, tetrakis(β -kyanoetoxy-metyl)metáne, pri teplote 122,5 °C podľa obr. 1 a je spracovaná v tab. 3.

Tabuľka 3

Počet teoretických etáží na tetrakis(β -kyanoetoxy-metyl)metáne

Zložka zmesi	
<i>trans</i> -1,3-dichlór-2-butén	539
<i>cis</i> -1,3-dichlór-2-butén	498
2,3,4-trichlór-1-butén	405
1,2,3,3-tetrachlórbután	387
1,2,3,3,4-pentachlórbután	514

Diskusia

Obidve použité zakotvené fázy sú chemicky veľmi podobné. Väčšia molekulová váha tetrakis(β -kyanoetoxy-metyl)metánu a s ňou spojený nižší tlak pár dovoľujú pracovať pri vyššej teplote, prakticky do 145 ± 5 °C, kým pri tris(β -kyanoetoxy)propáne len do 125 ± 5 °C.

Údaje o tepelnej stabilite týchto fáz sa v literatúre značne rozchádzajú. P. Chovin [14] uvádza pre tetrakis(β -kyanoetoxy-metyl)metán maximálne použiteľnú teplotu 125 °C, zatiaľ čo J. Ratuský [15] až 200 °C. Pre tris(β -kyanoetoxy)propán autori [15] udávajú 180 °C. Uvedené rozdiely spočívajú zrejme v odlišnom hodnotení stability zakotvených fáz, ako aj v rôznom stupni čistoty. Nami hodnotená a uvádzaná stabilita bola v tom, že pri vyšších teplotách, než sa uvádzajú, nebolo možné kompenzovať základný ionizačný prúd $5 \cdot 10^{-11}$ A.

Určité, aj keď malé rozdiely medzi týmito dvoma fázami vidieť v tab. 1. Z hodnôt konštánt A Antoineovej rovnice (čo je vlastne smernica priamky) vyplýva, že pri použití tetrakis(β -kyanoetoxy-metyl)metánu ako zakotvenej fázy zmena pracovnej teploty ovplyvňuje rozdelenie v menšej miere než pri tris(β -kyanoetoxy)propáne. Tieto rozdiely nie sú však podstatné.

Ako vidieť na obr. 1, pre rozdelenie uvedenej zmesi by bola veľmi vhodná programová regulácia teploty, pretože zložky zmesi sa značne líšia v bodoch varu.

V chloračnom produkte, získanom priamou chloráciou technického dichlór-buténu, zachytili sa malé množstvá doteraz neidentifikovaných látok. Ich určenie je predmetom ďalších prác. Podobne je rozpracované aj použitie týchto zakotvených fáz na analýzu produktov dehydrochlorácie 2,3,4-trichlór-1-buténu.

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНОВ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Я. Войтко, М. Грушовски

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

В работе описываются условия анализа продуктов хлорирования смеси *cis*- и *trans*-1,3-дихлор-2-бутенов. Были измерены объемы элюатов и рассчитаны константы Антона для основных продуктов хлорирования и для сырья. Из изучаемых веществ в качестве неподвижной фазы самым выгодным оказался тетракис(β -цианоэтоксиметил)метан, который хорошо разделяет все компоненты, образующие изучаемую систему и имеет давление паров меньше, чем трис(β -цианоэтокси)пропан. Рекомендуется программное регулирование температуры.

Preložila T. Dillingrová

GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON PRODUKTEN DER CHLORIERUNG DER 1,3-DICHLOR-2-BUTENE

J. Vojtko, M. Hrušovský

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit werden Arbeitsbedingungen für die gaschromatographische Analyse von Produkten der Chlorierung eines Gemisches von *cis*- und *trans*-1,3-Dichlor-2-buten beschrieben. Die Retentionsvolumina und die Konstanten der Antoine-Gleichung wurden für die Hauptprodukte der Chlorierung und für das Ausgangsmaterial ermittelt. Unter den untersuchten Trennflüssigkeiten erwies sich als vorteilhaftere Flüssigphase das Tetrakis(β -Cyanoäthoxymethyl)methan, da es eine gute Trennung von allen Komponenten des untersuchten Systems ermöglicht, und einen niedrigeren Dampfdruck als das Tris(β -Cyanoäthoxy)propan aufweist. Eine Programmregelung der Temperatur wird empfohlen.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Carothers W. H., Berchett G. I., *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2004 (1933).
2. Warren G. W., Priestley L. J., Haskin J. F., Yarborough V. A., *Anal. Chem.* **31**, 1013 (1959).
3. Urone P., Smith J. E., Katnik R. J., *Anal. Chem.* **34**, 476 (1962).
4. Hollis O. L., Hayes W. H., *Anal. Chem.* **34**, 1223 (1962).
5. James A. T., *Chem. Process Eng.* **36**, 95 (1955).
6. Archer T. E., Bevenue A., Zweig G., *J. Chromatography* **6**, 457 (1961).
7. Harrison G. F., v knihe *Vapour Phase Chromatography* (Editors D. H. Desty, C. L. A. Harbourn), 332. Butterworths, London 1957.
8. Brodský J., Mačka M., Mikl O., *Chem. průmysl* **10**, 460 (1960).
9. Haslam J., Jeffs A. R., *Analyst* **83**, 455 (1958).
10. Šingliar M., Bobák A., Brida J., *Chem. zvesti* **14**, 3 (1960).
11. Šingliar M., *Plynová chromatografia v praxi*, 152. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1961.
12. Proft E., Oberender H., *J. prakt. Chem.* **25**, 225 (1964).
13. Bruson H. A., U. S. pat. 2 401 607 (1946).
14. Chovin P., *J. Gas Chromatography* **2**, 83 (1964).
15. Ratuský J., Baštár L., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 3066 (1964).

Do redakcie došlo 15. 12. 1965

Adresa autorov:

Inž. Ján Vojtko, prof. dr. inž. Mikuláš Hrušovský, Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.