

PÕLEVKIVI GAASBENSIINI PENTEN-PENTAAN FRAKTSIOONI POLÜKLOREERIMISEST

H. RANG

C₅-süsivesinikke polükloreeritakse polükloorpentaanide saamiseks, mis on vaheproduktideks heksakloortsüklopentadieni sünteesil. On välja töötatud meetodid pentaanide üheaastmeliseks pidevaks polükloreerimiseks [1] ning vähese penteenide sisaldusega pentaanide [2] ja tsüklopentadieni [3] kaheaastmeliseks pidevaks kloreerimiseks. Ka põlevkivi gaasbenziini penteen-pentaan fraktsioon suure penteenide ja piperüleeni sisaldusega on kloreeritav üheaastmelisel pideval protsessil [4]. Pideval C₅-süsivesinike polükloreerimisel on protsessi alustamiseks alati vaja polükloorpentaane, mida kasutatakse reaktsioonikeskkonnaks ja mis saadakse perioodilisel kloreerimisprotsessil. Seepärast väärivad põlevkivi gaasbenziini penteen-pentaan fraktsiooni perioodiline kloreerimisprotsess, selle mehhanism ja võimalikud kõrvalreaktsioonid ning -produktid lähemat uurimist.

On teada, et kõrvalproduktidest vaba polükloorpentaanide segu saadakse eelnevalt väävelhappega rafineeritud gaasbenziini penteen-pentaan fraktsioonist, mis sisaldas minimaalselt dieene (1% piperüleeni) [4]. Piperüleeni eraldamine põlevkivi gaasbenziinist väävelhappega rafineerimise teel on seotud suurte fraktsiooni kadudega. Seega on tehnoloogiliselt otstarbekohasem kasutada polükloorpentaanide saamiseks siiski dieenide sisaldusega penteen-pentaan fraktsiooni. Sel juhul pole perioodilisel protsessil võimalik saada kõrvalproduktideta polükloorpentaane [4]. Nii osutub vajalikuks välja selgitada optimaalsed tingimused vähima lisandite sisaldusega polükloorpentaanide saamiseks. Kloreerimiseks kasutati varem kirjeldatud kloreerimiskolonn [4]. Kolonn täideti põlevkivi gaasbenziini penteen-pentaan fraktsiooniga, mis sisaldas 30% pentaane, 53% penteene ja 17% piperüleeni (määratud gaas-vedelikkromatograafiliselt). Põhiliseks kloreerimismeetodiks valiti kaheaastmeline kloreerimine. Esmalt kloreeriti valgustuseta, jahutades kuni kaksiksidemete kloreerimiseni (broomary 0). Järgnevalt kloreeriti ultraviolettkiirgusel jahutuseta. Teises astmes oli reaktsioonisegu temperatuur keskmiselt 100° C. Kloreeriti, kuni reaktsioonisegu erikaal oli keskmiselt 1,65. Esimesel etapil täheldati reaktsioonisegu tumenemist, mõningatel juhtudel isegi pruunistumist ja sogastumist. Edasisel kloreerimisel reaktsioonisegu helenes ja muutus läbipaistvaks. Kui reaktsioonisegu vahepealne värvus oli eriti tume, jäi pärast segu helenemist kloraatori jahutajale tumepruun sade, mis oli leelises lahustuv ja mille maksimum infrapunases spektris oli 1710–1730 cm⁻¹. Need on faktid, mis viitavad hapete tekkele. Lõpuks saadi reaktsiooniprodukt, mille värvus oli enamasti kollane, varieerudes selle heledast kuni tumeda toonini.

Reaktsiooni mehhanismi ja kõrvalreaktsioonide kulgemise uurimiseks võeti kloreerimisel reaktsioonisegust proovid. Need pesti eelnevalt 10%-lise naatriumsulfiitilahusega, siis 5%-lise soodalahusega ja veega ning kuivatati veevabal magneesiumsulfaadil. Järgnevalt määrati proovide füüsikalised konstandid, kloorisisaldus ja infrapunased spektrid spektromeetril ИКС-14 (kasutati naatriumkloriidprismat).

Kõrvalproduktide eraldamiseks polükloorpentaanidest puhastati viimaseid silikageelil. Selleks lasti neid nõrguda läbi silikageeliga (jahvatatud mark KCM, sõelutud välja fraktsioon 70—150 meš) täidetud poorse põhjaga silindrilise lehtri (läbimõõt 2 cm). Polükloorpentaanide värvilised kõrvalproduktid adsorbeerusid silikageelil. Järgnevalt pesti silikageeli tetrakloorsüsinikuga polükloorpentaanide täielikuks eraldamiseks. Läbi silikageeli nõrgunud polükloorpentaanid olid värvusetud. Edasi pesti silikageeli veevaba metanooliga. Metanoolilahuse värvus varieerus kollasest kuni tumekollaseni. Pärast metanooli aurutamist vaakumis saadi viskoosne pruun vedelik, mille infrapunane spekter on esitatud joonisel 1 (44-M). Intensiivne maksimum 1710 cm^{-1} viitab karbonüülsele sidemele, maksimumid $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ C—Cl-sidemetele. Sellest võib järeldada, et meil on tegemist polükloorketoonidega. Et see leelises on peaaegu lahustumatu, pole oksüdatsioon kuni hapete tekkimiseni ja süsinikuahela katkemiseni edasi kulgenud. Produkti keskmine moolkaal on 429 (polükloorpentaanidel 270—280), mis viitab ühtlasi polümerisatsiooniprotsessile. Polümeriseerunud on tõenäoliselt dienedid (polümeriseeruvad oksüdatsioonil [5]) ning alkeenide ja dienedide oksüdatsioonil vaheproduktidena tekkivate peroksüüdide toimet ka alkeenid.

Hapnikku sisaldavaid kõrvalprodukte leidub polükloorpentaanide segus tavaliselt mõni protsent, üksikutel juhtudel isegi kuni 10%.

Polümeerseist hapnikku sisaldavaist lisandist saab vabaneda ka destillatsiooni teel vaakumis. Destilleeritakse 80—85% polükloorpentaanidest. Destillaadi infrapunases spektris karbonüülse sideme maksimumi ei esine ja destillaat on värvusetu.

Esitatud arutelust järeldub, et esmaseks kõrvalreaktsiooniks põlevkivi gaasbensiooni penteen-pentaan fraktsiooni polükloreerimisel võib olla oksüdatsioon (peamiselt dienedide, aga ka alkeenide oksüdatsioon), millega kaasneb polümerisatsioon. Peamisteks polümerisatsiooniproduktideks on oksüdatsioonil polümeriseeruvad dienedid või ka dienedid ja alkeenid, mis polümeriseeruvad oksüdatsioonil tekkivate peroksüüdide toimet. Oksüdatsiooni põhjustab reaktsioonianumas esineda võiv õhuhapnik või lähtematerjalis lahustunud õhk. Samuti võib seda põhjustada protsessi katkestamisel (reaktsiooni keskus on küllaltki pikk — mõnikümme tundi) reaktsioonianumasse sattuv õhk. Seejuures on kloreerimisprotsessil vabanev kloorvesinik oksüdatsiooni katalüsaatoriks [6, 7]. Viimast tõestab ka see, et piperüleeni õhuhapniku manulusel soolhappega loksutades piperüleen pruunistub ja tema infrapunases spektris tekib karbonüülse sideme maksimum. Siit järeldub, et küllastamatuid süsivesinikke sisaldavaid C_5 -fraktsioone kloreerides tuleb esimesel etapil vältida asendusreaktsiooni ja kloorvesiniku eraldumist. Seda saavutatakse madala temperatuuriga. Tuleb vältida ka õhu sattumist klooraatorisse. Selleks on vaja klooraator läbi puhuda inertse gaasiga (N_2 , CO_2) või klooriga. Maksimaalseks temperatuuriks esimesel etapil võib olla +10 kuni +15°. Kõrjeldatud tingimustel diene sisaldavat lähtematerjali kloreerides saadi hapnikku sisaldavate kõrvalproduktide sisalduseks polükloorpentaanides 1—2%. Saadud polükloorpentaanid olid helekollase värvusega. Kõrvalproduktide teke oli tõenäoliselt tingitud dienedide ja alkeenide oksüdatsioonist nende seismisel enne kloreerimisprotsessi.

Täiendavaks tingimuseks on veel katkestamatu kloreerimine ja mõningane kloori ülehulk (5—10% kloorist jääb reageerimata).

Joonisel 1 (32, 44) esitatakse kõrvalproduktideta (dienedevabast penteen-pentaan fraktsioonist saadud) ja kõrvalproduktide sisaldusega polükloorpentaanide infrapunased spektrid.

Ka polükloorpentaanid on võimelised oksüdeeruma kloori manulusel. Eksperimentaalselt tõestati see järgmiselt: 100 g kloorpentaanide segu (peamiselt di- ja trikloorpentaanid) asetati kolbi, milles oli 100 g silikageeli (tera suurusega 2—3 mm). Läbi kolvi juhti 1 tunni vältel kloori. Kolbi ei valgustatud. Valguse puudumine ja segus esinev hapnik (adsorbeerunud silikageelil), samuti väike vaba tee kloreerimisahelreaktsiooni kulgemiseks välistasid täielikult kloreerimisprotsessi (kloorisisaldus märgatavalt ei kasvanud). Segu tumenes pärast ühetunnist kloori läbijuhtimist tugevasti ja kasvas ka karbonüülse sideme maksimum infrapunases spektris.

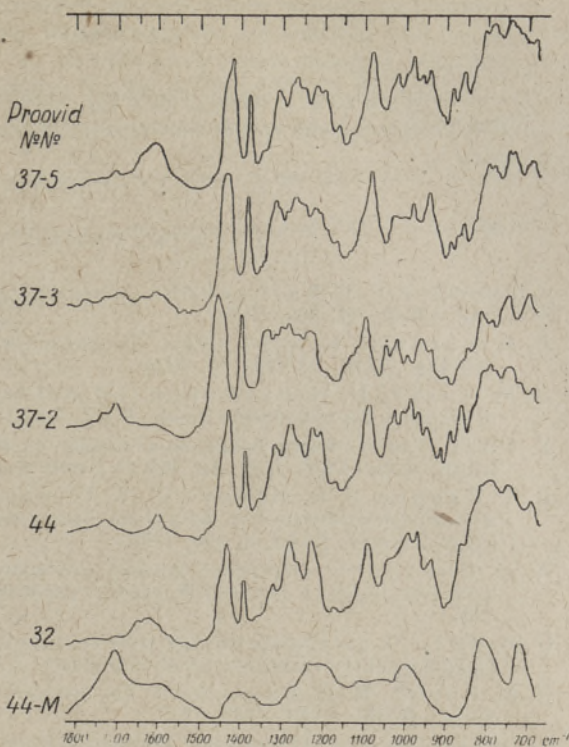
Reaktsioonisegu tumenemine on iseloomulikuks oksüdatsiooni näitajaks. Di- ja trikloorpentaanide oksüdatsioon toimub ka ultraviolettkiirgusel, kui kloori segust läbi ei juhitata. 600 g di- ja trikloorpentaane jäeti 20 tunniks kloorerimiskolooni õhuhapniku juurde pääsuga seisma. Toimus märgatav segu tumenemine ja karbonüülse sideme maksimumi kasv infrapunases spektris. Tumenenud produkti pesemine leeliselahusega muutis selle märgatavalt heledamaks. Ka silikageeliga eraldatud oksüdatsiooni-produkt oli osaliselt leelises lahustuv, mis viitab ketoonide kõrval ka hapete tekkele.

Varem esitatud skeemi kohaselt toimub heksakloorisüklopentadieeni sünteesil polükloorpentaanidest esmalt kloorerimine, siis dehüdrokloorerimine, tsükliksatsioon ja deklloorerimine [8]. Polükloorpentaanide valmistamisel, millist protsessi käsitletakse ka käesolevas artiklis, toimub senistel andmetel [2, 8] ainult kloorerimine. Aurufaasis kloorerimisel leiavad aset kõik nimetatud reaktsioonid. Uurides meie proovide infrapunaseid spektreid selgus, et kloorerimise teisel etapil (100° temperatuuril) tekib kaksikside (1610–1620 cm^{-1}), mis viitab dehüdrokloorerimisele (joon. 1: 37-2, 37-3, 37-5). Seega toimub dehüdrokloorerimine mitte ainult termilisel kloorerimisprotsessil, vaid see algab juba polükloorpentaanide kloorerimisel vedelas faasis 100° temperatuuril.

Järelikult võib vedelas faasis kloorerimist vaadelda järgmiste etappidena: 1) pentaen-pentaanide kloorerimine, 2) polükloorpentaanide dehüdrokloorerimine.

Neile lisandub aurufaasis kloorerimisel veel nonakloorpenteeni teke polükloorpentaanidest ja -penteenidest. Edasi kulgevad reaktsioonid juba varem toodud skeemi [8] järgi.

Proovi nr.	Erikaal, d_4^{20}	Cl-sisaldus, %	Moolkaal
32	1,6500	78	296
37-2	1,3991	65	205
37-3	1,4923	71	240
37-5	1,6004	75	281
44	1,6513	78,2	304
44-M		58,4	429



• Joon. 1. Proovide infrapunased spektrid.

Et polükloorsüsvesinikud on küllaltki kergesti dehüdroklooreritavad, sellele viitab ka trikloorbutaanide tugev dehüdrokloorerumine juba 150° temperatuuril [9].

Tabelis esitatakse põlevkivi gaasbensüüni pentaen-pentaan fraktsiooni kloorerimisel võetud proovide iseloomustus.

Järeldused

1. Põlevkivi gaasbensiooni penteen-pentaan fraktsiooni polükloreerimisel on võimalikuks kõrvalreaktsiooniks oksüdatsioon, millega kaasneb polümeerisatsioon. Oksüdeeruvad ja polümeriseeruvad peamiselt dieenid ja ka alkeenid.
2. Ultraviolettkiirguses hapniku manulusel oksüdeeruvad ka polükloorpentaanid.
3. Polükloorpentaanide dehüdrokloreerimine toimub osaliselt juba vedelas faasis kloreerimisel.

KIRJANDUS

1. E. T. McBee, C. F. Baranaukas, Production of hexachlorocyclopentadiene. Ind. Eng. Chem., 41, 806, 1949.
2. Л. М. Коган, Н. Н. Бурмакин. О химизии процессов глубокого хлорирования пентана. ЖОХ, XXVIII, 27, 1958.
3. Л. М. Коган, Н. Н. Бурмакин. Об особенностях получения гексахлорциклопентадиена из циклопентадиена. ЖПХ, XXXIII, 7, 1653, 1960.
4. Х. Ранг. Синтез гексахлорциклопентадиена из пентен-пентановых фракций сланцевых газбензинов. Изв. АН ЭССР, Серия физ.-матем. и техн. наук, 2, 90, 1962.
5. Д. Т. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Современные представления о механизме окисления углеводородов в жидкой фазе. Успехи химии, XXVI, 4, 416, 1957.
6. Н. М. Эмануэль. Окисление жидких углеводородов, инициированных газовыми катализаторами в начальный период развития процесса. ЖФХ, XXX, 4, 847, 1956.
7. Н. М. Эмануэль. Определяющая роль начального периода жидкофазных реакций, инициированных газовыми катализаторами. ДАН СССР, 102, 3, 559, 1955.
8. Л. М. Коган, Н. Н. Бурмакин. Об основах технологии гексахлорциклопентадиена. ЖПХ, XXXI, 1585, 1958.
9. E. Hawkins, E. George. Dehydrochlorination process. Brit. pat. 805816. (10. 12. 58), РЖХ, 23, 83, 134, 1959.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
6. II 1963

О ПОЛИХЛОРИРОВАНИИ ПЕНТЕН-ПЕНТАНОВОЙ ФРАКЦИИ СЛАНЦЕВОГО ГАЗБЕНЗИНА

Х. Ранг

Резюме

Был изучен процесс полихлорирования пентен-пентановых фракций сланцевого газбензина, содержащегося 53% пентенов, 30% пентанов и 17% пиперилена. Показано, что возможными побочными реакциями являются окисление и сопровождающая его полимеризация, главным образом пиперилена, а также и пентенов. Полихлорпентаны могут окисляться при ультрафиолетовом излучении в присутствии кислорода воздуха.

Дегидрохлорирование полихлорпентанов происходит частично уже при хлорировании их в жидкой фазе при температуре 100°.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6. II 1963

POLYCHLORINATION OF THE PENTENE-PENTANE FRACTION OF SHALE OIL

H. Rang

Summary

In this article the polychlorination of the pentene-pentane fraction of shale oil containing 53% pentenes, 30% pentanes and 17% piperylene was examined. At optimal reaction conditions the amount of secondary reactions (oxidation and polymerisation) was decreased to the minimum.

The oxidation reactions of polychloropentanes occur in the presence of air and ultra-violet light.

The chlorination of polychloropentanes in the liquid phase at 100° C is accompanied by their partial dehydrochlorination.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry*

Received
Feb. 6th, 1963