

ODDELOVANIE CHLÓROVANÝCH PROPÁN-PROPÉNOV PLYNOVOU CHROMATOGRAFIOU

M. ŠINGLIAR, A. BOBÁK, J. BRIDA

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

Pri chlorácii propylénu za vyšších teplôt (okolo 520 °C) ako hlavný produkt vzniká alylchlorid.

Okrem tejto látky sa však tvorí ešte celý rad iných nasýtených a nenasýtených chlórderivátov propylénu. Len z monoderivátov a diderivátov je možných 17 izomérov.

Chemická analýza chlórovaných uhľovodíkov je dodnes veľmi málo účinná. Alylchlorid za prítomnosti látok s dvojitou väzbou a s chlórom na molekule nie je možné chemickými metódami stanoviť. Destilačná metóda je pre analýzu takejto zmesi, kde mnohé izoméry majú veľmi blízky bod varu, nevhodná. Preto sme na stanovenie použili plynovú chromatografiu.

Niektoré z chlórovaných propánov a propylénov sa už chromatograficky stanovovali. A. T. James [1, 2] oddeľoval *izopropylchlorid* a *n-propylchlorid* na benzyldifenyle, J. Haslam a A. R. Jeffs [3] stanovovali *dichlórpropán* na parafínovom vosku a *tritolylfosfáte*. G. F. Harrison [4] nameral elučné časy pre alylchlorid a iné deriváty na štyroch zakotvených fázach: *parafíne*, *silikónovom oleji*, *dinonylfталáte* a *trikrezylfosfáte*. Na nepolárnom *parafíne*, *slabo polárnom silikónovom oleji* alebo *dinonylfталáte* sa alylchlorid s *n-propylchloridom* prekrýva už pri 30 °C. Na *polárnejšom trikrezylfosfáte* tieto látky koincidujú pri teplote 70 °C. Pretože teplota kolóny musí byť vzhľadom na vyššie vrúce komponenty aspoň 70 °C (stredný bod varu), nehodí sa ani jedna z uvedených látok.

Experimentálna časť

Chromatografickú aparatúru sme zhotovili vo vlastnom laboratóriu. Kolóna bola špirálová o dĺžke 2 m a vnútornom priemere 6 mm. Vyhrievala sa vzdušným termostatom. Náplň kolóny tvorila kremelina svetlofilter o zrnitosti 0,2—0,4 mm, nasýtená v jednom prípade 20 % polyetylenglykolu (b. v. 210 °C pri 3 mm Hg) a v druhom prípade 16,7 % *trifenylfosfátu* (b. v. 255 °C pri 5 mm Hg).

Detektorom bola tepelno-vodivostná cela s platinovými vláknami, stočenými do špirálky. Studený odpor vlákna bol 10 Ω. Prúd v diagonále sa registroval zapisovacím potenciometrom o citlivosti 7,5 mV. Ako nosný plyn sa používal dusík o prietoku 32,5 ml/min.

Potrebné chlórované deriváty sme pripravili alebo dehydrochloráciou *1,2-dichlórpropánu* (*2-chlórpropén*, *1-chlórpropén cis, trans*), alebo z príslušných alkoholov a kyseliny soľnej (*izopropylchlorid*, *n-propylchlorid*). Ostatné deriváty sme izolovali z vedľajších produktov vzniknutých pri syntéze alylchloridu. Nepodarilo sa nám pripraviť čistý *trans-1,2-dichlórpropén*, *1,1-dichlórpropén* (obidva majú bod varu okolo 77 °C), *cis-1,2-dichlórpropén* a *2,3-dichlórpropén* (obidva vrú okolo 92,5 °C).

Namerané relatívne elučné objemy sú pre obidve zakotvené fázy uvedené v tab. 1. Spomínané dvojice látok vykazovali na obidvoch zakotvených fázach jednu vlnu. Len pri 100 °C na trifenyfosfáte bol náznak oddeľovania druhej dvojice. Prvú vlnu sme prísúdili *cis*-1,2-dichlórpropénu s ohľadom na jeho menšiu dielektrickú konštantu.

Tabuľka 1
Relatívne elučné objemy

Látka	B. v.	Trifenyfosfát		Polyetylén-glykol 100 °C
		70 °C	100 °C	
2-chlórpropén	22,6	0,380	0,425	—
<i>cis</i> -1-chlórpropén	32,8	0,578	0,624	0,64
izopropylchlorid	34,8	0,578	0,624	0,64
<i>trans</i> -1-chlórpropén	37,4	0,736	0,740	0,68
alychlorid	45,1	1,000	1,000	1,00
propylchlorid	46,5	0,934	1,048	0,68
2,2-dichlórpropán	69,7	2,06	2,30	2,65
<i>trans</i> -1,2-dichlórpropén	77	3,61	3,71	2,90
1,1-dichlórpropén	77,2	3,61	3,71	2,90
3,3-dichlórpropén	83—85	5,55	4,18	4,45
1,1-dichlórpropán	86,8—88,3	4,30	4,22	3,10
<i>cis</i> -1,2-dichlórpropén	92,5	7,99	6,82	4,80
2,3-dichlórpropén	92,5—93,8	7,99	6,95	4,80
1,2-dichlórpropán	96,2	6,65	7,01	
<i>cis</i> -1,3-dichlórpropén	103—104	10,30	11,30	
<i>trans</i> -1,3-dichlórpropén	112	11,40	13,3	
1,3-dichlórpropán	120,5	16,10	17,3	
Elučný objem alychloridu $V_R^2 =$		151,8 ml	72,50 ml	131,8 ml

Chromatogram surového alychloridu na trifenyfosfáte, z ktorého bol hlavný podiel alychloridu oddestilovaný, je na obr. 1.

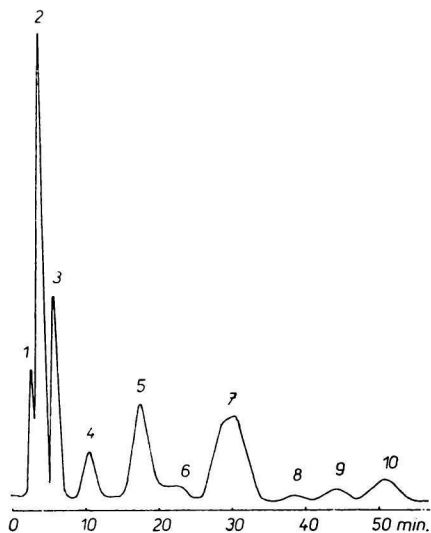
Získané chromatogramy sme kvantitatívne vyhodnocovali zmeraním výšky vlny. Pomocou ciachovacej krivky sme odčítali množstvo frakcie a vypočítali percentuálny obsah. Závislosť výšky vlny od množstva alychloridu, izopropylchloridu, ako aj 1,2-dichlórpropánu je lineárna v rozsahu do 5 mg.

Diskusia

Z tab. 1 vidieť, že na stanovenie surového alychloridu možno síce použiť obidve zakotvené fázy, avšak výsledky oddeľovania sú v obidvoch prípadoch rôzne. Polyetylénglykol veľmi dobre oddeľuje dvojicu alychlorid—propylchlorid, avšak všetky predné frakcie idú ako jedna vlna. Dichlórderiváty sa

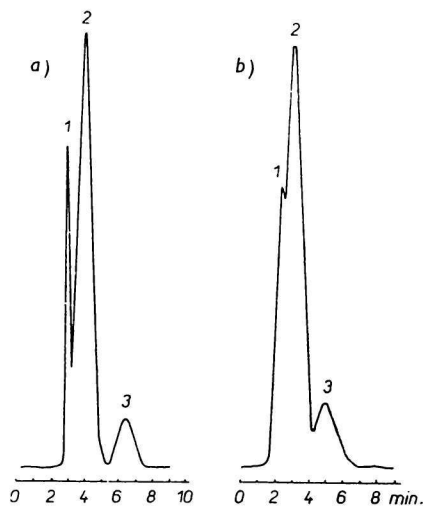
tak isto neoddeľujú úplne. Tento spôsob oddeľovania je výhodný pre stanovenia, pri ktorých nie je potrebné vedieť presný obsah vedľajších produktov. Z takéhoto chromatogramu možno pomer predných a zadných frakcií ku alylchloridu odhadnúť z pomeru plôch. Na trifenylfosfáte sa úplne oddelí dvojica alylchlorid—propylchlorid len na dlhšej kolóne. Táto zakotvená fáza má však výhodu, že je možné rozdeliť surový alylchlorid takmer úplne na jeho zložky.

Preverili sme si aj údaje literatúry o rozdeľovacej schopnosti trikrezylfosfátu. Chromatogram predných frakcií alylchloridu, získaný na trifenylfosfáte i trikrezylfosfáte, je na obr. 2.



Obr. 1. Chromatogram surového alylchloridu.

1. 2-chlórpropén, 2. 1-chlórpropén + izopropylchlorid, 3. alylchlorid, 4. 2,2-dichlórpropán, 5. *trans*-1,2-dichlórpropén + 1,1-dichlórpropén, 6. 1,1-dichlórpropán, 7. 3,3-dichlórpropén + 1,2-dichlórpropán, 8. *cis*-1,2-dichlórpropén + 2,3-dichlórpropén, 9. *cis*-1,3-dichlórpropén, 10. *trans*-1,3-dichlórpropén.



Obr. 2. Oddeľovanie predných frakcií alylchloridu.

a — na trifenylfosfáte, b — na trikrezylfosfáte.

Ostatné podmienky oddeľovania: kolóna o dĺžke 2 m, o priemere 6 mm, 16,7 % zakotvenej fázy, zrnitosť nosiča 0,2—0,4 mm, teplota kolóny 70 °C, prietok dusíka 32,5 ml/min.

1. 2-chlórpropén, 2. izopropylchlorid, 3. alylchlorid.

Na obr. 1 jasne vidieť, že aj trikrezylfosfát má menšiu rozdeľovaciu schopnosť. Je to tým viac zaujímavejšie, že obidve látky sú veľmi podobné čo do funkčných vlastností; obidve majú po fosforylskupine a benzénové jadro. Príčinu menšej oddeľovacej účinnosti treba preto hľadať skôr vo fyzikálnych vlastnostiach tejto látky.

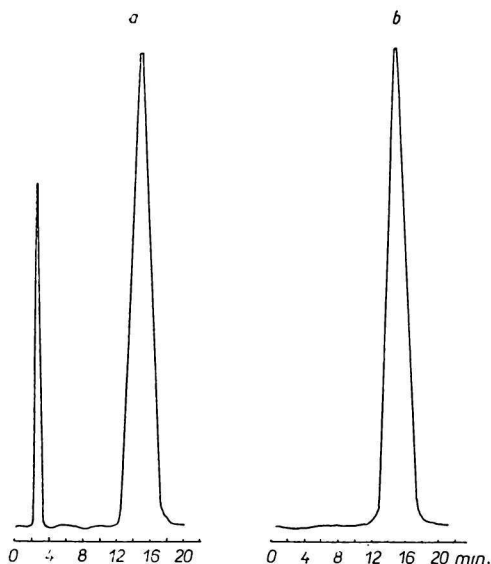
Pomerne značne rozdielna je pri obidvoch látkach viskozita. Pre trifenylofosfát je 10,1 cP/50 °C, pre trikrezylfosfát je 19,6 cP/50 °C. Z rovnice van J. J. Deemterovej [5] možno zistiť, že difúzny koeficient D_1 závisí okrem teploty aj od viskozity zakotvenej fázy; stúpnutím viskozity klesá a naopak. Tým sa mení hodnota tretieho člena rovnice a v dôsledku toho aj hodnota výškového ekvivalentu teoretického poschodia v kolóne. Ako vidieť z tab. 2,

Tabuľka 2

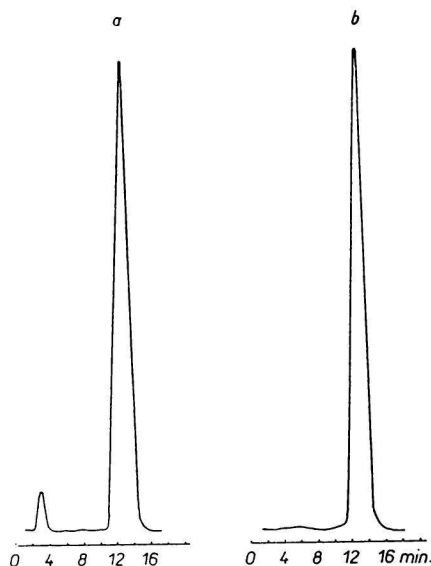
Počet teoretických poschodí

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

Látka	Trifenylofosfát 70 °C n	Trikrezylfosfát 70 °C n
2-chlórpropén	183	30
izopropylchlorid	174	38
alychlorid	282	64



Obr. 3. Chromatografická analýza dichlóretánu.

 a — surového, b — destilovaného.

Obr. 4. Chromatografická analýza trichlóretylénu.

a — technického, b — destilovaného.
Podmienky stanovenia: kolóna o dĺžke 2 m, 16,7 % trifenylofosfátu, teplota kolóny 90 °C, zrnitosť nosiča 0,2—0,4 mm, prietok dusíka 32,5 ml.

pre trikrezylfosfát je počet teoretických poschodí oveľa nižší než pre trifenylofosfát.

Na trifenylofosfáte sa analyzovali aj vzorky technického a čistého dichlóretánu, trichlóretylénu a i. (obr. 3 a 4). Jeho dobré oddelovacie vlastnosti sa aj tu potvrdili.

Súhrn

Opisujú sa podmienky chromatografického stanovenia allylchloridu za prítomnosti iných chlórderivátov propylénu. Namerali sa elučné objemy pre nasýtené a nenasýtené monoderiváty a dichlólderiváty propylénu. Ako optimálna stacionárna fáza sa ukázal trifenylofosfát, ktorý sa vo všeobecnosti hodí na oddelovanie halogénderivátov. Diskutuje sa o príčine menšej rozdelovacej schopnosti trikrezylfosfátu, ktorý sa v literatúre uvádza ako zakotvená fáza pre oddelenie halogénderivátov.

ДЕЛЕНИЕ ХЛОРИРОВАННЫХ ПРОПАН-ПРОПЕНОВ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

М. ШИНГЛИАР, А. БОБАК, Я. БРИДА

Исследовательский институт петрохимии в Новых

Выводы

В работе описываются условия хроматографического определения аллилхлорида в присутствии иных хлоридов пропилена. Были определены элюированные объемы для предельных и непредельных моно и дихлоридов пропилена. Оптимальной стационарной фазой оказался трифенилфосфат, который вообще является пригодным для деления галогендериватов. Дискутируется о причине меньшей способности деления у трикрезилфосфата, который приводится в литературе, как принятая неподвижная фаза для деления галогендериватов.

Поступило в редакцию 4. 5. 1959 г.

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF PROPAN-PROPEN CHLORDERIVATES

M. ŠINGLIAR, A. BOBÁK, J. BRIDA

Research Institut for Petrochemistry Nováky

Summary

Conditions of chromatographic determination of allylchlorid in the presence of other chlororderivates is described. Relative elution volumes for saturated and unsaturated mono, and dichlororderivates of propene has been measured. As the best stationary phase

was found triphenylphosphate, which gives very good results by separation of other halogenderivates. Authors discussed the reasons of lower separation efficiency of tricresylphosphate, which was used as a stationary phase for separation of some halogencompounds.

Received, Mai 4th, 1959

LITERATÚRA

1. James A. T., *Research* 8, 8 (1953). — 2. James A. T., *Chem. Process Eng.* 36, 95 (1955). — 3. Haslam J., Jeffs A. R., *Analyst* 83, 455 (1958). — 4. Harrison G. F., Desty D. H., *Vapour Phase Chromatography*, London 1957, D-70. — 5. van Deemter J. J., Zuiderweg F. J., Klinkenberg D., *Chem. Eng. Sci.* 5, 271 (1956).

Do redakcie došlo 4. 5. 1959

Adresa autorov:

Inž. Michal Šingliar, inž. Anton Bobák, Ján Brida, Nováky, Výskumný ústav pre petrochémiu.