

# Anwendung hochenergetischer Strahlung zur chemischen Produktenbildung\*

Von J. HOIGNÉ

Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Der größte Teil der chemischen Prozesse, die in Labor und Industrie durchgeführt werden, sind auf Reaktionen von Ionen, Radikalen und Molekülen zurückführbar. Bereits für diese Teilchen ist eine große Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten bekannt. In der Photochemie, namentlich jedoch in der Strahlungschemie, werden die Reaktionsmöglichkeiten noch gewaltig erhöht: außer Ionen und Radikalen sind elektronisch angeregte Moleküle, angeregte Ionen und angeregte Radikale im Reaktionssystem möglich. Es müssen sogar verschiedene elektronische Zustände erwartet werden. Dabei hat jeder dieser Anregungszustände seine eigene chemische Reaktivität. Eine weitere Charakteristik der strahlungsschemisch erzeugten Reaktionsteilchen ist, daß sie anfänglich – im mikroskopischen Maßstab betrachtet – eine äußerst inhomogene Konzentrationsverteilung aufweisen können. (Bildung der Teilchen in Ionisationsbahnen und «spurs» der ionisierenden Teilchen.) Deshalb weichen Reaktionskinetik und Produktbildungen häufig von denjenigen ab, die man auf Grund der Erfahrungen der klassischen Chemie erwartet<sup>1</sup>.

Die hochenergetische Strahlung ist für den Chemiker ein äußerst vielfältiges, leider aber zum Teil auch kostspieliges und unhandliches Werkzeug. Im folgenden soll gezeigt werden, wie dieses Werkzeug sinnvoll eingesetzt werden kann.

In welchen Reaktionssystemen werden die mannigfachen Reaktionsmöglichkeiten auf die wesentlichen reduziert und unerwünschte Nebenreaktionen so gut als möglich ausgeschlossen?

Eine Klassifizierung der diesbezüglich verwendbaren Methoden soll einen Überblick erleichtern.

## 1. Methoden zur selektiven strahlungsschemischen Produktenerzeugung

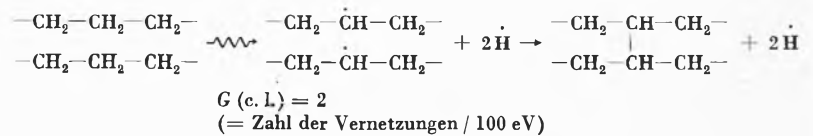
### 1.1. Kombinationsreaktionen der Radiolysenprodukte chemisch einfachster Moleküle

Eine Einschränkung der Reaktionsmöglichkeiten kann vorerst durch die Verwendung chemisch einfachster Ausgangsprodukte erzwungen werden. Wie man bereits auf diese Art interessante Produkte erzeugen kann, soll an zwei Beispielen illustriert werden. (Als «chemisch einfach» sollen hier Moleküle mit nur ein oder zwei verschiedenen Bindungsarten bezeichnet werden, die demzufolge nur wenige unterscheidbare Fragmentierungsreaktionen aufweisen können.)

\* Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1</sup> T. GÄUMANN, vorgängige Publikation.

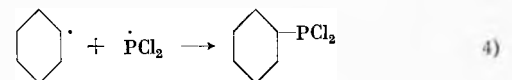
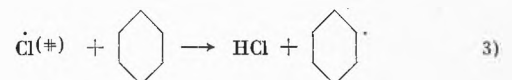
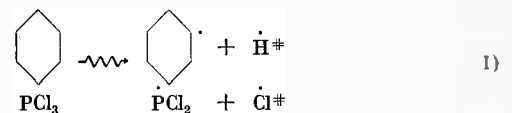
### Beispiel 1 a. Vernetzung von Polyäthylen





Außer C–H-Bindungen werden durch die Bestrahlung auch C–C-Bindungen aufgespalten, was zu einer Degradierung des Kunststoffes führen kann. Diese ist jedoch im vorliegenden Fall weniger häufig<sup>2</sup>, und eine Rekombination der primär gebildeten Radiolysenprodukte führt weitgehend zu Vernetzungsreaktionen.

In den USA veredelt die Firma W. R. Grace Co. 1500 t Polyäthylenfilm/Jahr<sup>3</sup>, und die Herstellung des Irrathens der General Electric<sup>4</sup> beruhte ebenfalls auf diesem Verfahren.

### Beispiel 1 b. Darstellung substituierter Kohlenwasserstoffe<sup>5 a, b</sup>



50% bei 25prozentigem Umsatz  
[G = 3 bis 5]

Analoge Systeme: anstelle von :  und andere KW  
anstelle von PCl<sub>3</sub>: AsCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, POCl<sub>3</sub>.

Es werden bei diesem Beispiel nur 2% Bicyclohexyl, 2% P<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und 3% Cyclohexylchlorid gebildet. Daß mehr

<sup>2</sup> A. CHAPIRO, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, High Polymers, Vol. XV, Interscience Publishers, New York 1962, S. 385–442.

<sup>3</sup> E. E. FOWLER und P. C. AEBERSOLD, Status of the U.S. Program on Isotopes and Radiation Development, *Isotopes Rad. Technol.* 1 (1963) 11.

<sup>4</sup> A. D. LITTLE, Inc., *Radiation—A Tool for Industry* (1959), S. 109–16.

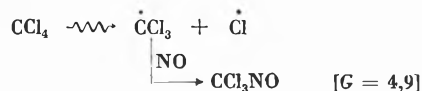
<sup>5</sup> A. HENGLEIN, a) *Large Radiation Sources in Industry*, International Atomic Energy Agency, Wien 1960, S. 139–47; b) *Int. Appl. Rad. Isotopes* 8 (1960) 156–63; c) *ibid.* 149–55.

Radikalkombinationen zur gewünschten Produktbildung führen, als eine statistische Radikalkombination erwarten läßt, ist jedenfalls durch eine nicht homogene primäre Verteilung der Radikalteilchen bedingt: Die radiolytisch abgespaltenen Fragmente können überschüssige Energie enthalten und die Reaktionen 3 und 4 am Ort ihrer Bildung auslösen.

Die Strahlungschemie erlaubt auf diese Art häufig ein sonst schwierig darzustellendes Produkt aus einfachen Ausgangsmaterialien zu erhalten. Solche präparative Methoden werden bis jetzt nur im Labormaßstab angewandt. Es wird viel Strahlungsenergie pro Gewichtseinheit erzeugten Produktes notwendig (keine Kettenreaktion, kleine Moleküle), und die Strahlungskosten fallen dadurch stark ins Gewicht.

## 1.2. Reaktionen von Radiolysenprodukten mit Radikalfängern

Beispiel 2. Darstellung von Nitroverbindungen<sup>5 a, c</sup>



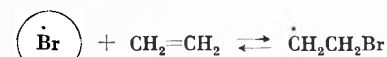
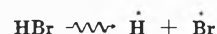
Dieses System besteht aus einer radikalbildenden Substanz (CCl<sub>4</sub>) und einem Radikalfänger (NO).

Die Strahlung sollte bei solchen Systemen nur die erste Komponente zersetzen. Diese muß deshalb in großem Überschuß vorliegen. Sie darf selbst keine Radikalfängereigenschaften haben. Auf dem Prinzip dieser zweiten Methode basieren die primären Schritte strahlungschemischer Oxydationen, die bei Bestrahlungen in Gegenwart von Sauerstoff (Radikalfänger) ausgeführt werden. Auch die Hydroxylierungs- und Acetylierungsreaktionen von ungesättigten organischen Verbindungen (Radikalfänger) in wässriger bzw. essigsaurer Lösung (Radikalbildner) kann man dieser Klasse zuordnen<sup>6</sup>.

## 1.3. Induzierung von Kettenreaktionen

Außer den Vernetzungsreaktionen von Polymeren dürfte namentlich die strahlungschemische Induzierung von Kettenreaktionen von wirtschaftlichem Interesse sein.

Beispiel 3. «Dow Prozeß» zur Herstellung von Äthylenbromid<sup>7</sup>



Reaktionsgeschwindigkeit:  $\propto \sqrt{I}$       G:  $\sim 2 \cdot 10^5$

Diesen strahlungschemischen Prozeß wendet in den USA die Dow-Chemical für das kontinuierliche Verfahren der Äthylenbromid-Darstellung an. Es werden mit einer relativ kleinen Anlage von 1800 Ci Kobalt-60 momentan etwa 400 t/Jahr produziert. Im Abschnitt 2 und 3 werden wir auf die Vorteile des strahlungschemischen Systems, verglichen mit photochemischen und katalytischen Verfahren, eingehen.

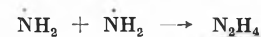
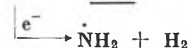
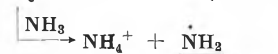
Eine strahlungschemische Induzierung von Kettenreaktionen kann auch für die Sulfoxylchlorierung von Kohlenwasserstoffen bedeutungsvoll werden und wäre, bei günstigeren Marktendenzen, für die Darstellung von Gammexan aus Benzol und Chlor [G (Benzolhexachlorid)  $\sim 10^5$ ] in Frage gekommen. Weitere Prozesse dieser Art sollen vor der technischen Verwirklichung stehen.

## 1.4. Selektive Energieübertragung

Häufig muß man weitere Wege suchen um die ungeheure Zahl von Reaktionsmöglichkeiten einzuschränken, die durch die Absorption hochenergetischer Strahlung ausgelöst werden können. Eine verheißungsvolle Möglichkeit besteht darin, daß man die Strahlung primär in einem inerten Material absorbiert und sekundär bestimmte Anregungsenergien von diesem auf das Reaktionssystem überträgt. Als inertes Material kommen für Reaktionen in der Gasphase Edelgase und in der flüssigen Phase z.B. Aromaten in Betracht. In der festen Phase sind sowohl organische als auch anorganische Matrizen denkbar. Auch heterogene Systeme, bei denen die Strahlung im festen Körper absorbiert und auf oberflächlich adsorbierte Moleküle übertragen wird, wurden untersucht. Im weiteren Sinne muß auch die strahlungschemische Reinigung vergifteter heterogener Katalysatoroberflächen in dieses Kapitel eingereiht werden<sup>8</sup>.

Aus den letzteren drei Möglichkeiten sind jedoch vorläufig keine präparativen Methoden hervorgegangen.

Beispiel 4a. Darstellung von Hydrazin in der Gasphase<sup>9</sup>



G(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) = 2,2

<sup>6</sup> A. J. SWALLOW, *Radiation Chemistry of Organic Compounds*, Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1960, S. 196.

<sup>7</sup> D. E. HARMER, J. S. BEALE, C. T. PUMELLY und B. W. WILKINSON, *Proceedings of a Conference on Industrial Uses of Large Radiation Sources, Salzburg 1963*, International Atomic Energy Agency, Wien 1963, S. 205-30.

<sup>8</sup> a) E. H. TAYLOR, *J. Chem. Educat.* 36 (1959), Lind Jubilee Symposium; b) J. HOIGNÉ und D. BALLANTINE, *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* 14 (1963) 221-9.

<sup>9</sup> F. W. LAMPE, W. S. KOSKI, E. R. WEINER und W. H. JOHNSTON, a) *Int. J. Appl. Rad. Isotopes* 14 (1963) 231; b) *Ind. Uses Large Rad. Sources, Proceedings of a Conference on Industrial Uses of Large Radiation Source, Salzburg May 1963*, International Atomic Energy Agency, Wien 1963, S. 205-30.

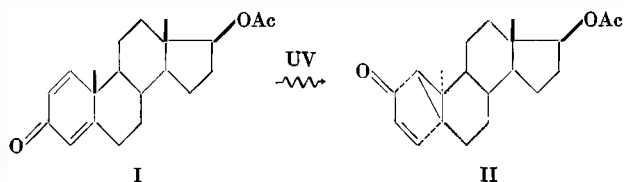
Das  $\text{NH}_3$  wird in kleiner Konzentration dem Edelgas beigelegt, und der größte Teil der Strahlungsenergie wird vom Edelgas adsorbiert. Angeregte Ionen werden rasch in den elektronischen Grundzustand fallen. Das Ionisationspotential von Xe liegt etwas höher als dasjenige von  $\text{NH}_3$ , und die Ionisation kann übertragen werden. Weil dabei kein großer Energieüberschuß auftritt, kann man von einer «schonenden Ionisation» des  $\text{NH}_3$  sprechen: die Energie reicht nicht aus, um das  $\text{NH}_3$  zu zersetzen. Würde jedoch die Strahlung z. B. primär von Neon absorbiert ( $I_p = 21 \text{ eV}$ ) und sekundär auf  $\text{NH}_3$  übertragen, so könnte zusätzlich eine Reaktion nach



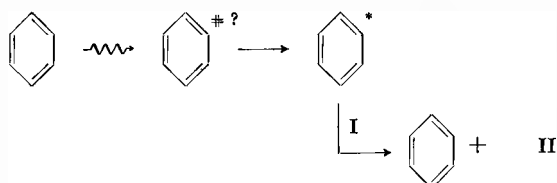
aufzutreten. Wasserstoffatome zersetzen jedoch das Produkt Hydrazin.

In Anbetracht des hohen Hydrazinpreises scheint diese Darstellungsart interessant. Vorläufig sind keine diesbezüglichen ökonomischen Abschätzungen möglich.

Beispiel 4 b. Umlagerungsreaktionen von Ketonen in Aromaten<sup>10</sup>  
Photochemisch werden Dienone, wie z. B. Dehydrotestosteron leicht umgelagert nach:



Wird nun eine solche Verbindung ionisierender Strahlung unterworfen, so kann diese Umlagerung ebenfalls eintreten, jedoch ist bei einem solchen Molekül die Wahrscheinlichkeit einer destruktiven CO-Abspaltung bzw. Dissoziation von C-H- und C-C-Bindungen viel größer. Die Selektivität der photochemischen Reaktion kann jedoch auch strahlungschemisch erreicht werden, wenn man die hochenergetische Energie primär in einem aromatischen Lösungsmittel absorbiert. Das Benzol wird in einen untersten angeregten Zustand übergehen (Singulett oder Triplett), und diese Energie kann vom Benzol auf das gelöste Dienon, in welchem sie eine Umlagerung hervorruft, leicht übertragen werden:



G (I → II) = 1,7 in 3-prozentiger Lösung  
(bezogen auf die in der gesamten Lösung absorbierte Energie)

<sup>10</sup> J. HOIGNÉ, K. SCHAFFNER und R. WENGER, Publikation in Vorbereitung.

## 2. Vergleich der strahlungschemischen und photochemischen Verfahren

Können strahlungschemische Prozesse auch photochemisch durchgeführt werden, so erscheint der photochemische Prozeß, vom Chemiker aus gesehen, häufig übersichtlicher. Vorteilhaft sind für den strahlungschemischen Prozeß jedoch folgende Punkte:

- Mit  $\gamma$ -Strahlen können große Reaktionsvolumen gleichmäßig durchstrahlt werden. Dadurch erhält man z. B. in den Fällen, da die Geschwindigkeiten von Kettenreaktionen mit der Wurzel der Geschwindigkeit der Induktionsreaktion zunehmen, günstigere Reaktionsbedingungen.
- Kettenreaktionen verlaufen häufig stark exotherm (z. B. Chlorierung von Benzol). Eine Verteilung des Reaktionsablaufes über ein großes Volumen erleichtert, die Temperatur im optimalen Bereich zu halten.
- Da die  $\gamma$ -Strahlung durchdringend ist, kann das ganze Reaktionsgefäß ohne Fenster und aus Metall ausgeführt werden. Die Lösungsmittel können gefärbt sein, und die Schwierigkeit einer Reinigung der Fenster von undurchsichtigen Ablagerungen fällt weg. Die Verwendung von Metallgefäßen erleichtert einen optimalen Wärmeübergang und erhöht die Betriebssicherheit.
- Wie die Autoren des Berichtes über den Dow-Prozeß<sup>7</sup> erwähnen, fallen bei der Verwendung von hochenergetischen Strahlen auch die Einsparung wesentlicher Energie- und die tiefen Unterhaltskosten ins Gewicht. (Die Nettokosten für das jährlich zu ersetzende Co-60 betragen für eine 500-t-Produktion 375 \$.)

## 3. Vergleich strahlungschemischer und katalytischer Verfahren

Allgemein muß festgehalten werden, daß sich Radikale billiger mit Hilfe von Katalysatoren als mit Hilfe von Strahlung erzeugen lassen. Trotzdem muß in vielen Fällen eine strahlungschemische Induzierung erwogen werden:

- Die strahlungschemische Induktion ist unabhängig von der Temperatur – solange wesentlich unterhalb der Pyrolysentemperatur gearbeitet wird. Daher kann der Prozeß bei einer für die Kettenreaktion optimalen Temperatur induziert werden; die Temperatur muß keiner Induktionsreaktion angepaßt werden.
- Die strahlungschemische Induzierung bringt keine Katalysatorreste in das Produkt. Manchmal müssen jedoch statt dessen Radiolysenprodukte in Kauf genommen werden.
- Bei größeren Produktionsmengen ist eine strahlungschemische Induzierung aus Sicherheitsgründen, z. B. gegenüber einer Verwendung von Peroxyden vorzuziehen.

- Gegenüber dem Einsatz von  $\text{AlCl}_3$ -Katalysatoren liegt die Strahlung im Vorteil, da sie auch in feuchten Lösungsmitteln Reaktionen induzieren kann.
- In verarbeiteten Fertigprodukten oder reinen Einkristallen können ohne weitere Eingriffe durch die Strahlung chemische Reaktionen ausgelöst werden.

#### 4. Produktionskosten

Eine Kostenabschätzung liegt außerhalb dem Rahmen dieser Arbeit, doch sollen Richtlinien zur Veranschaulichung gegeben werden.

Für die strahlungschemischen Reaktionen ist es üblich «G-Werte» anzugeben (siehe Beispiele 1 bis 4). Aus der Kenntnis des G-Wertes kann die Menge der Energie, die für die Herstellung von 1 kg Produkt benötigt wird, wie folgt angegeben werden:

$$\frac{\text{kWh}}{\text{kg (Prod.)}} = \frac{2,7 \cdot 10^3}{MG \cdot G}$$

MG: Molekulargewicht      G: G-Wert

Der Preis für 1 kWh absorbiertes Strahlungsenergie variiert je nach Bestrahlungsanlage innerhalb weiter Grenzen und muß für jeden Fall speziell berechnet werden.

Als Richtwert kann z. B. für eine mittlere Co-Quelle 40 Fr./kWh angenommen werden.

Günstige kg-Preise erhält man dann, wenn das Molekulargewicht der gebildeten Substanz groß ist (Vernetzungsreaktionen von Polymeren) oder wenn die G-Werte besonders groß sind (Kettenreaktionen). So berechnen sich die Bestrahlungskosten für das Bromäthylen des Beispiels 3 zu 0,4 Rp./kg, jedoch für das Cyclohexylphosphorchlorid (Beispiel 1b) zu 146 Fr./kg.

#### Zusammenfassung

Die Anwendung hochenergetischer Strahlung muß für viele Verfahren in Forschung und Produktion in Betracht gezogen werden. In der Chemie scheint eine Bestrahlung namentlich auf dem Gebiet der Hochpolymeren und zur Induzierung von Kettenreaktionen wirtschaftlich in Betracht zu fallen. Mögliche Patentumgehungen erfordern eventuell weitere Aufmerksamkeit.

Der Einsatz ionisierender Strahlung öffnet neue technische Wege zur Durchführung chemischer Prozesse und erweitert die Zahl der chemischen Reaktionsmöglichkeiten. Gleichzeitig werden jedoch von den chemischen Prozessen, damit ein strahlungschemischer Prozeß vernünftig durchgeführt werden kann, umfangreichere Kenntnisse notwendig.