

Über die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen

1. Mitteilung.

Die Chlorierung von Propan

von Dr. Herbert Kälbel und Dr. Albert Meusel
experimentell bearbeitet von H. Korte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
A. Literaturübersicht und Versuchsanordnung	4
B. Über die thermische Chlorierung von Propan	6
I. Einflusses des Mischungsverhältnisses Propan : Chlor	6
a) Mol-Verhältnis Propan : Chlor = 1 : 1	6
b) Mol-Verhältnis Propan : Chlor = 2 : 1	13
c) Mol-Verhältnis Propan : Chlor = 3 : 1	17
Zusammenfassung I	23
II. Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsverlauf	23
a) Reaktionstemperatur = 300°C	24
b) Reaktionstemperatur = 330°C	27
Zusammenfassung II	28
III. Einfluss der Raumgeschwindigkeit	28
a) Raumgeschwindigkeit 940	29
b) Raumgeschwindigkeit 3760	29
Zusammenfassung III	30
6. Zusammenfassung	30

E i n l e i t u n g

Die chemische Weiterverarbeitung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist verhältnismässig einfach und wird auch schon technisch besonders in Amerika weitgehend durchgeführt (Herstellung von Lösungsmitteln, Alkoholen, Estern, Olefin-Oxyden, Kunstkautschuk, Schmieröl usw.). Die chemische Veredlung gesättigter Kohlenwasserstoffe ist unvergleichlich schwieriger, da die Reaktionsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe nur sehr gering ist, und, wenn sie vorhanden ist, zu ausserordentlich unübersichtlichen Stoffen führt. Da ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei der Fischer-Tropsch-Synthese an Kobaltkontakten nur in ganz bestimmten Verhältnissen anfallen, und, wie gesagt, die Reaktionen der Olefine weitgehend bekannt sind, haben wir uns seit Jahren mit der Frage beschäftigt, auf welche Weise man bei gesättigten Kohlenwasserstoffen eine Reaktionsfähigkeit hervorrufen kann. Hierzu gibt es verschiedene Wege, z.B. die Möglichkeit der Chlorierung und der Crackung. Von uns wurde die Chlorierung der Kohlenwasserstoffe genauer untersucht.

Die bei der Chlorierung erhaltenen Chlorprodukte sind wesentlich reaktionsfähiger als die gesättigten Kohlenwasserstoffe. Grundsätzlich können auf dem Wege über die Chlorierung ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten werden, d.h. auch die primär aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhaltenen Produkte. Die Möglichkeit der Herstellung von Schmierölen, Weichmachern, Harzen, Isolierölen u.a.m. wurde von uns bereits eingehend dargelegt. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Chlorierung des Gasols, insbesondere zunächst mit der Chlorierung von Propan. Die bei der Chlorierung erhaltenen Chlorpropane können für die verschiedensten Verwendungszwecke eingesetzt werden. Von uns näher untersucht wurden bereits folgende Möglichkeiten:

a) Die Herstellung von Lösungsmitteln

Die besonderen Vorzüge der bekannten chlorhaltigen Lösungsmittel wie Trichloräthylen, Dichloräthylen, Chloroform usw., welche in der hervorragenden Lösefähigkeit, verbunden mit Unbrennbarkeit,

liegen, müsste grundsätzlich auch bei den Chlorpropanen auftreten. Auf ihre technische Eignung in der Lackindustrie wurden unsere Chlorpropane bereits von Herrn Studienrat Stock untersucht und als ganz besonders brauchbar befunden. Da Herr Stock Befürchtungen hinsichtlich von Hautschäden der damit arbeitenden Personen äusserte, haben wir dieses Produkt dem bekannten Gewerbe-Toxikologen Herrn Prof. Flury in Würzburg zur Begutachtung übersandt. Die Ergebnisse liegen noch nicht vor, wir werden zu gegebener Zeit darüber berichten.

b) Die Herstellung von Wasch- und Netzmitteln

Die Chlorgasole lassen sich nach dem Verfahren unserer Schmieröl-Synthese in sogenannte Alkyl-Naphthaline überführen. Die Sulfonierung dieser Alkyl-Naphthaline führt zu hervorragenden Netzmitteln. Die im Laboratorium hergestellten Netzmittel dieser Art sind den im Handel befindlichen Produkten gleichwertig. Der Bedarf an derartigen Netzmitteln ist sehr hoch, ebenso der Preis hierfür. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen. Auch hierüber folgt ein Bericht, sobald ein gewisser Abschluss erreicht ist.

c) Die Herstellung von Sicherheits-Flugkraftstoff

Durch Kondensation von Chlorgasol, insbesondere Chlorpropan mit Benzol lassen sich hochwertige Sicherheits-Flugkraftstoffe herstellen. Diese Kraftstoffe haben eine Mischoctanzahl von über 130, eine Siedelage, die zwischen 150 und 155° liegt. Die Reaktion lässt sich sehr leicht mit Hilfe unseres Schmierölverfahrens durchführen. Auf diese Weise gelingt es, ausgehend von gesättigtem Gasol, höchstwertige Kraftstoffe herzustellen. Der Stand der Arbeiten auf diesem Gebiet ist im Augenblick so, dass der Sicherheits-Flugkraftstoff vom Reichsluftfahrtministerium geprüft wird, die chemischen Arbeiten ruhen zur Zeit bis zum Eingang des Untersuchungsergebnisses. Auch hierüber wird berichtet werden.

d) Weitere Verwendungsmöglichkeiten

Aus gesättigten Chlorgasolen lassen sich in einfacher Weise Alkohole herstellen. Diese Reaktion wird in grossem Masse in Amerika zur Herstellung von Lösungsmitteln angewandt.

Mit Hilfe von Ammoniak lassen sich aus Chlorgasolen Alkyl-Amine herstellen, diese Stoffe dürften für die Waschmittelindustrie Interesse haben.

Ausgehend von Chlorgasolen kann man ferner direkt zu Estern gelangen, die als Lösungsmittel hochbewertet sind.

Der als klopfmindernder Zusatz zu Flugbenzin erwünschte Isopropyläther lässt sich ebenfalls aus Chlorpropan herstellen.

Durch diese Aufführung ist die Verwendungsmöglichkeit von gesättigten Chlorgasolen noch nicht erschöpft, die aufgeführten Beispiele dürften aber genügen, um darzutun, dass auf dem Umweg über die Chlorierung die sonst chemisch resistenten gesättigten Gasolkohlenwasserstoffe einer lohnenden Veredlung zugeführt werden können.

A. Literaturübersicht und Versuchsanordnung

Die vorhandene Literatur über die thermische Chlorierung von Propan berichtet hauptsächlich über Methoden und Verfahren, die die Darstellung von n-Propylchlorid oder bestimmten höher chlorierten Propanen zum Ziele haben¹⁾, während über die hauptsächlichliche Darstellung von 2-Chlorpropan nur wenig bekannt ist. In der von Egloff, Schaad und Lowry²⁾ gegebenen Literaturübersicht wird berichtet, dass Schorlemmer³⁾ bei der photochemischen Chlorierung von Propan eine Ausbeute von 66 % an 2-Chlorpropan erreichte - was aber erst in letzter Zeit durch besondere Feinfraktioniermethoden bewiesen wurde - während Schorlemmer selbst in seiner Arbeit³⁾ nur über 1-Chlorpropan bzw. Dichlorpropan als hauptsächlichliche Reaktionsprodukte berichtet. Mason und Wheeler⁴⁾ berichten, dass die Ausbeuten an 1-Chlorpropan bei ihren thermischen Chlorierungen grösser waren, als die an 2-Chlorpropan. H.B. Hass, E.F. Mc. Bee und P. Weber⁵⁾ versuchen, an Hand der in den Kohlenwasserstoffen vorhandenen, an primären, sekundären und tertiären C-Atomen gebundenen Wasserstoffatome, die theoretisch möglichen Ausbeuten an den entsprechenden chlorierten Kohlenwasserstoffen zu errechnen. Sie berichten ferner, dass bei Propan theoretisch nur ein Verhältnis von 1-Chlorpropan : 2-Chlorpropan = 48 % : 52 % möglich ist, und führen dafür einige Versuche an, deren Ergebnisse sich mit den theoretisch errechneten Ausbeuten decken.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Aufgabe gestellt, durch Ermittlung der günstigsten Reaktionsbedingungen die Chlorierungsreaktion so zu lenken, dass eine maximale Ausbeute an 2-Chlorpropan ohne Anwendung von Katalysatoren, erreicht wird.

Die Versuchsapparatur (Abb.1) für die Durchführung der gestellten Aufgabe wurde so entwickelt, dass sie ohne grundsätzliche Änderungen eine Übersetzung des Verfahrens ins Technische, ermöglicht.

Propan und Chlor wurden Stahlflaschen entnommen, mit konz. Schwefelsäure (1) und Silikagel (2) gereinigt und getrocknet und dann, nach Durchgang durch geeichte Strömungsmesser (3), in einem T-Stück (4) vor dem Reaktionsrohr (5) kalt gemischt (s. S. 4). Das kalte Propan-Chlorgemisch wurde in das aus

Jenaer-Gerätglas bestehende Reaktionsrohr (5) geleitet, das in zwei hintereinandergeschalteten Aluminiumblocköfen (6) gleichmässig erhitzt wurde. Die Ofentemperatur wurde durch Gasregler nach Haage geregelt und an 4 Messstellen und zwar, an Kopf und Ende Ofen I und Ofen II, überwacht. Der Reaktionsraum hatte eine Länge von 1800 mm und eine lichte Weite von 12 mm. Das aus dem Reaktionsraum (5) austretende Reaktionsgemisch, bestehend aus chloriertem Propan, überschüssigem Propan und neu entstandenen Olefinen, ferner dem bei der Reaktion abgespaltenen Chlorwasserstoff und gegebenenfalls nicht umgesetzten Chlor, wurde, nach Passieren einer Sicherheitsvorrichtung (7), zur Absorption des Chlorwasserstoffs zunächst durch 2 Vorlagen mit Wasser (8) geleitet. Hieran schlossen sich 2 Vorlagen mit 1-n KJ-Lösung (a) an zum qualitativen und quantitativen Nachweis von nicht umgesetztem Chlor. Das restliche Gemisch von chloriertem Propan, Propan und Olefinen wurde in einem mit Aktivkohle gefüllten, aussen mit Wasser gekühlten Turm (10) geleitet, dessen Adsorptionsvermögen etwa 100 Ltr. Propan bzw. etwa 450 g Propylchlorid betrug. Hinter dem Aktivkohleturm (10) waren dann noch zwei Vorlagen (11) geschaltet, die durch Alkohol-Trockeneis auf -35°C gekühlt wurden und die Aufgabe hatten, das gegebenenfalls mit dem Abgas durchschlagende chlorierte Propan abzufangen. Das Abgas wurde, nach Durchgang durch eine geeichte Gasuhr (12), in einen Gasometer geleitet, aus dem nach Versuchsschluss eine Gasdurchschnittsprobe entnommen wurde.

Die Eichung des Strömungsmessers wurde so durchgeführt, dass das getrocknete Propangas über den Strömungsmesser in einen mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Auslauf-Gasometer geleitet und das durch das Propan verdrängte Flüssigkeitsvolumen in der Zeiteinheit gemessen wurde. Das mit konz. Schwefelsäure und Silikagel getrocknete Chlor wurde, nachdem der Gasstrom konstant war, über den Strömungsmesser in zwei hintereinandergeschaltete, mit 33 %iger Natronlauge gefüllte Waschflaschen geleitet, worin das Chlor quantitativ absorbiert wurde und so die in der Zeiteinheit erfolgte Gewichtszunahme ermittelt. Die absorbierte Chlormenge wurde ausserdem durch Titration exakt bestimmt.

Das für die Durchführung der Versuche angewandte Propan wurde von der I.G. Farbenindustrie geliefert und bestand zu 99,6 % aus gesättigtem Kohlenwasserstoff mit der C-Zahl 3,09. Das Chlor wurde von der Goldschmidt A.G. geliefert.

Gewinnung der Reaktionsprodukte. Das in dem Aktivturm adsorbierte Reaktionsprodukt, bestehend aus Chlorpropan und C₃-Kohlenwasserstoffen, wurde mit Wasserdampf, der in einem Überhitzer (13) auf 140°-150° C überhitzt war, abgeblasen. Um ein frühzeitiges Abkühlen des überhitzten Wasserdampfes zu verhindern, wurde gleichzeitig durch den äusseren Mantel des Turmes Heissdampf geleitet. Das abgeblasene Produkt wurde nach richtiger Einstellung der Dreiweghähne (16) in einem Kugelkühler (14) ausgekühlt und das anfallende Kondensat, Chlorpropan + Wasser, in einer Vorlage (15) aufgefangen. Das Abgas wurde durch zwei auf - 35° C gekühlte Vorlagen (11) geleitet, um das im Kühler (14) nicht ausgekühlte, vom Gasstrom mitgeführte Produkt abzufangen. Das restliche Abgas wurde, nach Durchgang durch eine geeichte Gasuhr (12), und nachdem eine Gasdurchschnittsprobe entnommen war, in einen Gasometer geleitet. Das angefallene flüssige Reaktionsprodukt wurde im Scheidetrichter vom Wasser abgetrennt und anschliessend über Chlorkalzium getrocknet.

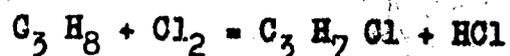
B) Über die thermische Chlorierung von Propan

Zwecks Ermittlung der für eine bevorzugte Bildung von 2-Chlorpropan günstigen Reaktionsbedingungen, wurde der Einfluss der Variablen, Mischungsverhältnis, Temperatur und Raumgeschwindigkeit näher untersucht.

I. Einfluss des Mischungsverhältnisses Propan : Chlor.

a) Mol-Verhältnis Propan : Chlor = 1 : 1

Zunächst wurde das gemäss der Reaktion



theoretische Verhältnis 1 Mol Chlor auf 1 Mol Propan untersucht. Als Temperatur wurde 330° gewählt, in Anlehnung an bekannte Arbeiten aus der Literatur.

Versuchsbedingungen:

Strömungsgeschwindigkeit: Propan = 24 l/h
Chlor = 24 l/h
Versuchstemperatur: 330°C
Versuchsdauer: 5 1/2 Stunden.

Reaktionsprodukte:

Flüssig: 288,0 g
Gasförmig (Abgas): 50,7 l
Gasförmig (aus A-Kohle): 2,7 l
Chlorwasserstoff: 216,0 g
Nicht umgesetztes Chlor: 0,05 g

Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte

Zwecks Ermittlung der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (Gehalt 1-Chlorpropan, 2-Chlorpropan und Dichloriden) wurde das flüssige Produkt destilliert. Durch Chlorbestimmungen in den einzelnen Fraktionen wurde die Reinheit der erhaltenen Destillate überprüft. Im folgenden ist der Gang der Untersuchung im einzelnen geschildert.

Destillation

250 cm³ des flüssigen Reaktionsproduktes wurden in einem 350 cm³ Rundkolben im Ölbad über eine 75 cm hohe, mit Porzellan-Raschigringen gefüllte Kolonne destilliert, wobei die Vorlagen durch Eis-Kochsalz auf -40°C gekühlt wurden. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug 2 Tropfen /sec. Bei der Destillation wurden 3 Fraktionen herausgeschnitten:

Fraktion 1: bis 43,8°C = 40,05 Gew. %
Fraktion 2: 43,8° - 47,0°C = 11,14 Gew. %
Fraktion 3: 47,0° - 109,0°C = 48,81 Gew. %

Der Siedeverlauf ist in Abb. 2 wiedergegeben. Sie lässt erkennen, dass etwa 62 Vol.% bis 50°C überdestillieren. Die Siedepunkte der beiden isomeren Monochlorpropane liegen bei 36,5°C (2-Chlorpropane) und 46,4°C (1-Chlorpropan). Bis 50°C gehen somit nur die Monochlorpropane über. Es sind demnach wesentlich weniger Monochloride gebildet worden, als nach obiger Reaktionsgleichung zu erwarten waren. Eine Erklärung über die erhöhte Bildung von Dichloriden wird im Anschluss an die Besprechung der Analysen der gasförmigen Reaktions-

produkte gegeben.

Chlorbestimmungen in den Fraktionen

Die Bestimmung der Chlorgehalte der flüssigen Reaktionsprodukte wurde nach der Methode von ter Meulen durchgeführt, die eine Halbmikromethode darstellt und auf der katalytischen Hydrierung des Chlors einem Nickelkontakt, Umsetzung des gebildeten HCl mit NH₃ und Abscheidung des gebildeten NH₄ Cl in einem unbeheizten Rohrteil, beruht. Nicht abgeschiedenes NH₄ Cl wird schliesslich über leicht glühendem Ba CO₃ zersetzt, unter Bildung von NH₃ und Ba Cl₂. Es wurden folgende Chlorgehalte ermittelt:

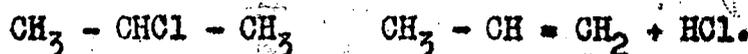
- Fraktion 1: 44,0 % = Monochlorpropan (theoret. : 45,2 %)
- Fraktion 2: 43,8 % = Monochlorpropan (" : 45,2 %)
- Fraktion 3: 62,2 % = Dichlorpropane (" : 62,8 %).

Die Chlorbestimmungen der Fraktionen bestätigen, dass die Fraktionen 1 und 2 aus Monochloriden, die Fraktion 3 aus Dichloriden bestehen.

Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte

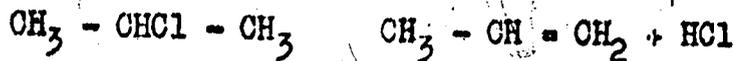
<u>Analyse des Abgases</u>		<u>Analyse der gasförmigen Produkte aus der Aktivkohle.</u>	
CO ₂	= 0,0 %	CO ₂	= 24,8 %
s.KWs	= 44,0 %	s.KW	= 40,0 %
O ₂	= 0,5 %	O ₂	= 0,0 %
CO	= 3,0 %	CO	= 2,0 %
H ₂	= 0,3 %	H ₂	= 0,2 %
KW	= 52,2 %	KW	= 27,8 %
N ₂	= 0,0 %	N ₂	= 0,0 %
C-Zahl	= 2,88	C-Zahl	= 2,88

Die Analysen zeigen, dass bei der Reaktion eine erhebliche Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstanden ist, die aus Propylen bestehen, das wahrscheinlich in Sekundärreaktion durch Abspalten von HCl aus den Monochlorpropan gebildet wurde:



Die erhebliche Menge von Propylen im Abgas (44,0 %) erklärt

die eingangs geschilderte erhöhte Bildung von Dichloriden, wenn man bedenkt, dass die Chlorierung der Olefine wesentlich leichter erfolgt, als die der Paraffine. Dadurch, dass die Spaltreaktion



zeitlich später erfolgt als die Chlorierung des Propan, also zu einem Zeitpunkte, da schon das meiste zur Verfügung stehende Chlor zur Chlorierung des Propan verbraucht ist, ist zu erklären, dass nur ein Teil des Propylens in Dichloriden umgesetzt wurde, der Rest jedoch ins Endgas entweicht. Die Chlorwasserstoffabspaltung aus primär gebildeten Monochlorpropanen wurde vermutlich durch die während des Versuches im Reaktionsraum aufgetretene starke Kohlenstoffabscheidung, die bisweilen zu Verstopfungen führte, katalytisch beschleunigt. Die auf einer Oxydationsreaktion beruhende starke Kohlenstoffabscheidung ist verursacht 1.) durch das ungünstige Mischungsverhältnis von $\text{C}_3 \text{H}_8 : \text{Cl}_2 = 1 : 1$ und 2.) durch die hohe Reaktionstemperatur. Da aus der Literatur bekannt ist, ⁶⁾ dass Sauerstoff diese unkontrollierbaren Nebenreaktionen (Kohlenstoffabscheidung) begünstigt, wurde dieser Faktor dadurch ausgeschaltet, dass vor Beginn des Versuches die ganze Apparatur 10 Minuten lang mit Propan gespült wurde, so dass auch die letzten Spuren Sauerstoff aus der Apparatur verdrängt waren. Der hohe CO_2 -Gehalt der gasförmigen Produkte aus der A-Kohle ist darauf zurückzuführen, dass beim Aufbau der Vorlagen, (das abgeblasene Produkt wurde in 2 auf -35°C ausgekühlte Vorlagen ausgekühlt), das entstehende Gas durch einen leichten CO_2 -Strom abgeführt wurde.

Chlorumsatz

Das mit dem Propan zur Reaktion gebrachte Chlor verlässt den Reaktionsraum z.T. gebunden in Form von Propylchlorid, z.T. in Form von Chlorwasserstoff, resultierend aus der Substitution, zum geringsten Teil in unverändertem Zustand. Die Chlorbestimmung in dem flüssigen Reaktionsprodukt wurde bereits geschildert. Der bei der Chlorierungsreaktion entstehende Chlorwasserstoff wurde, wie eingangs beschrieben, durch Ein-

leiten und Absorption in Wasser aus dem Endgas entfernt. Die nachgeschalteten Waschflaschen mit KJ-Lösung dienen der Absorption von gegebenenfalls bei der Reaktion nicht umgesetztem Chlor. Der Inhalt der Absorptionsgefäße wurde vereinigt und dann in bekannter Weise das Chlor neben dem Chlorwasserstoff bestimmt.

Unter Auswertung der durch die Untersuchung der flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte erhaltenen Zahlenwerte ergibt sich nachstehende Versuchsbilanz, die sowohl für Propan als auch für Chlor aufgestellt wurde.

Versuchsbilanz

Propan:

Eingesetzt:	242,0g	=	100,0 %
Gefunden:			
In Form von Monochloriden:	80,8 g	=	33,4 %
In Form von Dichloriden:	52,2 g	=	21,6 %
Als Propan im Endgas:	48,6 g	=	20,1 %
Als Propan im Reaktionsgas aus A-Kohle:	1,4 g	=	0,6 %
Als Propylen im Endgas:	40,9 g	=	16,9 %
Als Propylen im Reaktionsgas aus A-Kohle:	2,0 g	=	0,8 %
Wiedergefundene Propanmenge:	225,9 g	=	93,4 %
Verlust:	16,1 g	=	6,6 %

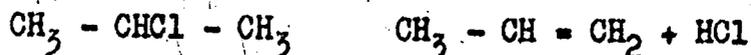
Chlor:

Eingesetzt:	390,0 g	=	100,0 %
Gefunden:			
In Form von Monochlorpropanen:	66,6 g	=	17,1 %
In Form von Dichlorpropanen:	88,2 g	=	22,6 %
In Form von HCl:	216,0 g	=	55,4 %
Unverändertes Chlor:	0,05 g	=	0,01 %
Wiedergefundene Chlormenge:	370,85 g	=	95,1 %
Verlust:	19,15 g	=	4,9 %

Die Bilanz zeigt, dass nur 55,0 % des eingesetzten, d.h. theoretisch umsatzbaren Propans zu Chlorpropanen, davon nur 33,4 % zu Monochlorpropanen umgesetzt wurden, während 17,7 %

als Propylen wiedergefunden wurden, das im Hinblick auf die beabsichtigte Bildung von 2-Chlorpropan einen Verlust darstellt, da es bei Rückführung in den Chlorierungsprozess in Dichloride überführt wird.

Die Chlorierung zeigt, dass nur 39,7 % des eingesetzten Chlors zur Bildung von Chlorpropanen und von diesen nur 17,1 % zur Bildung von Monochloriden verbraucht wurden. 55,4 % der umgesetzten Chlormenge liegen in Form von Chlorwasserstoff vor. Sie ist demnach höher, als die theoretische Menge (50 %), weil durch die Spaltreaktion



noch zusätzlich HCl neben dem Chlorwasserstoff der Chlorierungsreaktion auftritt und das gebildete Propylen nur teilweise zu Dichlorpropanen umgesetzt wurde. Im Falle einer völligen Chlorierung des Propylens würde sich ja der theoretische Wert von 50 % HCl wieder einstellen, da dann ein entsprechend grösserer Anteil des eingesetzten Chlors in Form von Dichlorpropanen nachzuweisen wäre.

Ergebnis

Das theoretische Mischungsverhältnis 1 Mol Chlor auf 1 Mol Propan ist bei der angewandten hohen Reaktionstemperatur von 330°C unvorteilhaft, da die hohe Chlorzufuhr zu Oxydationsnebenreaktionen führt, die sich in einer starken Kohlenstoffbildung bemerkbar machen. Die Reaktionstemperatur von 330°C ist bei der gewählten Strömungsgeschwindigkeit zu hoch, weil ein Teil der gebildeten Monochlorpropane bereits in Sekundärreaktion thermisch gespalten wird.

Tafel 1

Thermische Chlorierung von Propan

Molares Mischungsverhältnis $C_3H_8 : Cl_2 = 1 : 1$

Nr.	Temp. °C	C_3H_8 Umsatz % d. Theorie	% d. einges. Cl_2 im Prod.	% d. einges. Cl_2 in HCl	Gew. % 1-Cl-Prop.	Gew. % 2-Cl-Prop.	Gew. % Dichloride im Endgas	% s. KWS im Endgas	Kohlenstoffabscheidung
15	330	55,0	39,7	55,4	11,14	40,05	48,81	44,0	stark
11	330	55,2	39,4	54,9	11,4	39,4	49,2	42,6	"
14	330	55,0	38,8	55,1	11,0	39,5	49,5	43,7	"

In Tafel 1 sind einige Kontrollversuche aufgeführt, die mit dem molaren Mischungsverhältnis $C_3H_8 : Cl_2 = 1 : 1$ durchgeführt wurden. Sie bestätigen, dass die unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuche gut reproduzierbare Ergebnisse lieferten.

b) Mol-Verhältnis Propan : Chlor = 2 : 1.

Das Ergebnis des vorigen Versuches Propan : Chlor = 1 : 1 veranlasste, das Mischungsverhältnis auf 2 Mol Propan : 1 Mol Chlor zu erhöhen und unter Einbehaltung der Reaktionstemperatur die Strömungsgeschwindigkeit auf das 2,5 fache zu erhöhen.

Versuchsbedingungen:

Strömungsgeschwindigkeit: Propan = 72 l/h
Chlor = 36 l/h
Versuchstemperatur: 330°C
Versuchsdauer: 4 Stunden.

Reaktionsprodukte:

Flüssig: = 379,0 g
Gasförmig (Endgas): = 124,0 l
Gasförmig (aus A-Kohle): = 44,5 l
Chlorwasserstoff: = 232,4 g
Unverändertes Chlor: = 0,0 g

Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte

Destillation:

Fraktion 1: bis 43,8°C = 57,6 Gew. %
Fraktion 2: 43,8 - 47,0°C = 12,5 Gew. %
Fraktion 3: 47,0 - 120°C = 29,9 Gew. %

Chlorbestimmung:

Fraktion 1: 44,2 % = Monochlorpropane (theoret.: 45,2 %)
Fraktion 2: 44,0 % = Monochlorpropane (" ")
Fraktion 3: 61,5 % = Dichlorpropane (" 62,8 %)

Der Siedeverlauf in Abb. 2 lässt die Auswirkung der Veränderung des Mischungsverhältnisses von Propan : Chlor deutlich erkennen.

wenn man die Kurven für die Mischungsverhältnisse 1 : 1 und 2 : 1 miteinander vergleicht. In Gewichtprozent ausgedrückt ergibt sich folgendes Bild. Die Ausbeute an 2-Chlorpropan ist von 40,05 auf 57,6 Gew. % gestiegen, die Ausbeute an monochloriertem Propan von 51,2 auf 70,1 Gew. %, während die Dichloride von 48,8 auf 29,9 Gew. % zurückgegangen sind.

Untersuchungen der gasförmigen Reaktionsprodukte

<u>Analyse des Endgases</u>		<u>Analyse der gasförmigen Produkte aus der A-Kohle</u>	
CO ₂	= 1,0 %	CO ₂	= 0,5 %
s.KWs	= 12,5 %	s.KWs	= 13,0 %
C ₂	= 0,4 %	C ₂	= 1,3 %
CO	= 0,4 %	CO	= 0,3 %
H ₂	= 0,0 %	H ₂	= 0,0 %
KW	= 85,7 %	KW	= 81,9 %
N ₂	= 0,0 %	N ₂	= 0,0 %
C-Zahl	= 3,17	C-Zahl	= 3,18

Versuchsbilanz

<u>Propan</u>		% d. einges. Menge	% d. theoret. umsetzb. Menge
Eingesetzt:	528,0 g		
Gefunden:			
In Form von Monochloriden:	145,5 g	27,55	55,1
In Form von Dichloriden:	42,2 g	8,0	16,0
Als Propan im Endgas:	195,0 g	49,60	
Als Propan im Reaktionsgas aus A-Kohle:	66,8 g		
Als Propylen im Endgas:	28,4 g	5,37	10,8
Als Propylen im Reaktionsgas aus A-Kohle:	11,9 g	2,25	4,5
Wiedergefundene Propanmenge:	489,8 g	92,77	
Verlust:	38,2 g	7,22	

Chlor

Eingesetzt:	426,0 g	100,0 %
Gefunden:		
In Form von Monochloriden:	120,0 g	28,17 %
In Form von Dichloriden:	71,2 g	16,71 %
In Form von HCl:	223,4 g	52,42 %
Unverändertes Chlor:	0,0 g	-
Wiedergefundene Chlormenge:	414,6 g	97,3 %
Verlust:	11,4 g	2,7 %

Bei Aufstellung der Propan-Bilanz wurde das wiedergefundene Propan zunächst in % der eingesetzten Menge ausgedrückt. Im Hinblick darauf, dass doppelt so viel Propan im Versuch eingesetzt wurde, als theoretisch umsetzbar war, wurde der prozentuale Umsatz gleichfalls in Bezug auf die theoretisch umsetzbare Propanmenge ermittelt.

Bei einem Vergleich der Bilanzen für die Versuche $C_3H_8 : Cl_2 = 1 : 1$ und $2 : 1$ stellt man fest, dass unter Bezug auf die theoretisch umsetzbare Menge, der Propananteil, der zu Monochloriden umgesetzt wurde, von 33,4 % auf 55,1 % angestiegen ist, während das zu Dichloriden umgearbeitete Propan von 21,6 auf 16,0 % zurückgegangen ist. Der in Propylen verwandelte Propananteil ist in beiden Versuchen ungefähr gleichgeblieben, 16,9 % bei dem Verhältnis $1 : 1$ und 15,3 % bei $2 : 1$. Die Verschiebung des Reaktionsverlaufs in Richtung einer stärkeren Bildung von Monochlorverbindungen ist ebenfalls deutlich aus der Versuchsbilanz zu ersehen. Im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe (Mischungsverhältnis $1 : 1$), bei der nur 17,1 % des eingesetzten Chlors zu Monochloriden, 22,6 % jedoch zu Dichloriden verarbeitet wurden, liegen jetzt beim Mischungsverhältnis $2 : 1$ 28,2 % des angesetzten Chlors in Form von Monochloriden nur noch 16,7 % in Form von Dichloriden vor.

Ausserdem zeigte der Versuch, dass oxydative Nebenreaktionen stark unterdrückt wurden, was sich in einer nur geringen C-Abscheidung im Reaktionsrohr bemerkbar machte.

Die durchgeführten Kontrollversuche zeigten ganz ähnliche Ergebnisse, wie aus der Gegenüberstellung in Tafel 2 ersichtlich ist.

Tafel 2

Thermische Chlorierung von Propan

Mol-Mischungsverhältnis $C_3H_8 : Cl_2 = 2 : 1$.

Vers. Nr.	Temp. °C	C_3H_8 -Umsatz % d. Theori	% d. einges. Cl_2 im Prod.	% d. einges. Cl_2 in HCl	Gew. % 1-Cl-Prop.	Gew. % 2-Cl-Prop.	Gew. % Dichloride	% s. KW im Endgas	Kohlenstoffabscheidung
K 92	330	71,1	44,8	52,7	12,5	57,6	29,9	12,5	gering
K 91	330	69,6	45,7	51,5	13,2	56,9	28,9	13,1	"
K 93	330	70,1	45,2	52,5	12,3	56,3	30,3	13,7	"

3164

Ergebnis

Die Erhöhung des molaren Mischungsverhältnisses Propan : Chlor von 1 : 1 auf 2 : 1 bewirkte eine Steigerung der Ausbeuten an Monochloriden von 51,2 % auf 70,1 Gew. %, an 2-Chlorpropan von 40,05 auf 57,6 Gew. %. Die Kohlenstoffabscheidung war nur noch gering. Die Bildung von Propylenen durch thermische Spaltung ist, bezogen auf die theoretisch umsetzbare Menge Propan, unvermindert geblieben. (15,2 % gegen 16,9 %).

C) Mol-Verhältnis $C_3H_8 : Cl_2 = 3 : 1$

Die günstige Auswirkung der Veränderung des Mischungsverhältnisses von Propan : Chlor = 1 : 1 auf 2 : 1 in Bezug auf die Erhöhung der Ausbeute an 2-Chlorpropan gab Veranlassung, den Propananteil bei der Chlorierung weiter aus 3 : 1 zu erhöhen. Die übrigen Reaktionsbedingungen waren bis auf die etwas niedrige Strömungsgeschwindigkeit (96 l/h gegen 108 l/h) die gleichen geblieben.

Versuchsbedingungen

Strömungsgeschwindigkeit:	Propan = 72 l/h
	Chlor = 24 l/h
Versuchstemperatur:	330°C
Versuchsdauer:	6 Stunden

Reaktionsprodukte

Flüssig:	392,0 g
Gasförmig (Endgas):	295,0 l
Gasförmig (A-Kohle):	9,0 l
Chlorwasserstoff:	230,3 g
Unverändertes Chlor:	0,0 g

Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte

Destillation

Fraktion 1:	bis 43,8°C	= 75,4 Gew. %
Fraktion 2:	43,8°C - 47,0°C	= 9,6 Gew. %
Fraktion 3:	47,0°C - 121°C	= 15,0 Gew. %

Chlorbestimmung

Fraktion 1:	44,8 % (Monochlorpropan theoret. 45,2 %)
Fraktion 2:	43,9 % (" " 45,2 %)
Fraktion 3:	61,3 % (Dichlorpropan " 62,8 %)

Der obigem Destillationsergebnis zu Grunde liegende Siede-
verlauf (Abb. 2) lässt gegenüber den bereits untersuchten
Mischungsverhältnissen 1 : 1 und 2 : 1 eine weitere Erhöhung
der Ausbeuten an Monochlorpropanen erkennen. Das flüssige
Reaktionsprodukt besteht zu 85,0 Gew. % aus Monochloriden.
75,4 Gew. % sind nach der Siedeanalyse als 2-Chlorpropan
anzusprechen. Daneben sind 10,0 Gew. % Dichloride entstanden.

Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte

<u>Analyse des Endgases</u>		<u>Analyse der gasförmigen Reaktions- produkte aus der A-Kohle</u>	
CO ₂	= 0,0 %	CO ₂	= 0,0 %
s.KWS	= 3,0 %	s.KWS	= 2,5 %
O ₂	= 0,3 %	O ₂	= 9,2 %
CO	= 0,6 %	CO	= 0,4 %
H ₂	= 0,3 %	H ₂	= 0,4 %
K.W.	= 95,8 %	K.W.	= 76,7 %
N ₂	= 0,0 %	N ₂	= 12,0 %
C-Zahl	= 3,12	C-Zahl	= 2,93

Die Gasanalysen zeigen den günstigen Einfluss des molaren
Mischungsverhältnisses deutlich an, da die Bildung von
Olefinen in noch weiterem Umfang unterdrückt wurde. Dement-
sprechend war auch die Ausbeute an Dichloriden gesunken, wie
durch die Siedeanalyse ebenfalls bestätigt wird.

Versuchsbilanz

Propan

		% d.einges. Propanmenge	% d.theoret. umsetzb.Pro- panmenge
Eingesetzt:	792,0 g		
Gefunden:			
In Form von Monochloriden:	182,5 g	23,0	69,0
In Form von Dichloriden:	21,9 g	2,8	8,3
Als Propan im Endgas:	518,0 g)		
Als Propan im Reaktions- gas aus der A-Kohle:	12,6 g)	67,0	0,9
Als Propylen im Endgas:	16,2 g	2,0	6,1
Als Propylen im Reaktions- gas aus der A-Kohle:	0,3 g		
Wiedergefundene Propanmenge:	751,5 g	94,8	
Verlust:	40,5 g	5,2	

Chlor

Eingesetzt:	426,0 g	100 %
Gefunden:		
In Form von Monochloriden:	150,5 g	35,4 %
In Form von Dichloriden:	36,9 g	8,7 %
In Form von HCl:	220,3 g	51,8 %
Unverändertes Chlor:	0,0 g	0,0 %
Wiedergefundene Chlormenge:	407,7 g	95,9 %
Verlust:	18,3 g	4,1 %

Die Aufstellung der Bilanz erfolgte nach gleichen Gesichtspunkten wie im vorigen Abschnitt. Die in der letzten Spalte der Propanbilanz aufgeführten Zahlenwerte (% der theoretisch umsetzbaren Propanmenge) lassen jedoch trotzdem den entscheidenden Einfluss der erhöhten Propanmenge erkennen. 69,0 Gew. % des theoretisch umsetzbaren Propans liegen jetzt als Monochlorpropane vor. Beim Mischungsverhältnis 2 : 1 waren es 51,1 %. Gegenüber 16,0 % Dichlorpropan wurden jetzt nur noch 8,3 Gew. % der theoretisch umsetzbaren Menge in Dichlorpropane verwandelt. Sehr wichtig ist, dass die Spaltreaktion stark zurückgedrängt worden ist. Nur noch 6,1 Gew. % der theoretisch chlorierbaren Propanmenge werden im Endgas als Propylen festgestellt.

Die Erhöhung der Propanbeimischung bewirkte ausserdem eine praktisch vollständige Ausschaltung der oxydativen Kohlenstoffabscheidung.

Tafel 3

Thermische Chlorierung von Propan

Molares Mischungsverhältnis $C_3H_8 : Cl_2 = 3 : 1$

Vers. Nr.	Temp. °C	C_3H_8 -Umsatz Gew.-% d. Theorie	Gew.-% d. ein- ges. Chlors im Produkt	Gew.-% d. ein- ges. Cl_2	Gew.-% 1-Cl-Prop.	Gew.-% 2-Cl-Prop.	Gew.-% Dichloride	% s. KW 1. Endgas	Kohlen- stoffab- scheidung
K 90	330	77,3	44,1	51,8	9,6	75,4	15,0	3,0	keine
K 96	330	77,9	44,8	51,3	10,1	74,8	15,1	3,9	"
K 97	330	77,5	44,3	51,5	9,8	74,5	15,7	3,6	"

In Tafel 3 sind die Ergebnisse einiger Kontrollversuche zusammengestellt. Sie zeigen nur geringe Abweichungen und bestätigen die beschriebenen Versuchsergebnisse.

31 20 1
168

Tafel 4

Thermische Chlorierung von Propan
 Einfluss des molaren Mischungsverhältnisses Propan : Chlor auf den
 Verlauf der Chlorierungsreaktion

Mol-Ver- hältnis $C_3H_8:Cl_2$	Zusammensetzung der Reaktions- produkte Gew. %		Propan umgesetzt in % der theoretisch umsetzbaren Menge		Menge Verlust			
	2-Cl-Prop.	1-Cl-Prop.	Dichloride	Monochloride		Propylen	Restpropan	
1 : 1	40,1	11,1	48,8	33,4	21,6	17,7	20,7	6,6
2 : 1	57,6	12,5	29,9	55,1	16,0	15,3	0,0	13,6
3 : 1	75,4	9,6	15,0	69,0	8,3	6,1	0,9	15,7

Vergleichende Betrachtung über den Einfluss des Mischungsverhältnisses

In Tafel 4 sind die bisher besprochenen Versuche vergleichsweise zusammengestellt. Die ersten Längsspalten bringen die mengenmässige Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Gew. %. Sie lassen erkennen, dass durch Anwendung von Propan im Überschuss die Reaktionen mehr in Richtung der gewünschten monosubstituierten Propanabkömmlinge verschoben wird. Insbesondere wird die Ausbeute an 2-Cl-Propan durch diese Massnahme erhöht. Die zweite Längsspalte der Tafel 4 gibt Auskunft darüber, in welche Produkte das bei der Reaktion umgesetzte Propan verwandelt wurde. Die Angaben erfolgen in Gew. % und sind in allen Fällen auf die nach der Reaktion



theoretisch umsetzbare Propanmenge bezogen. Diese beträgt also bei einem molaren Mischungsverhältnis von 1 : 1 100 %, bei 2 : 1 50 % und bei 3 : 1 33¹/₃ % der eingesetzten Propanmenge.

Wie die Propylen-Spalte erkennen lässt, wird auch die thermische Spaltreaktion



durch Erhöhung des Propanüberschusses stark zurückgedängt.

Bei einem Mischungsverhältnis von 3 : 1 liegen nur noch 6,1 Gew. % des theoretisch umsetzbaren Propans im Endgas als Propylen vor.

Die Tafel zeigt weiter, dass beim Mischungsverhältnis 1 : 1 21,6 % des angewandten Propans in Dichloride verwandelt wurden; beim Mischungsverhältnis 3 : 1 waren es nur noch 8,3 % der theoretisch umsetzbaren Propanmenge.

Die hohen Verlustzahlen bei den Mischungsverhältnissen 2 : 1 und 3 : 1 sind wie folgt zu erklären:

Von der im Endgas nachgewiesenen Propanmenge wurde das im Überschuss angewandte Propan in voller Höhe in Abzug gebracht. Dadurch ist der bei Durchführung der Versuche aufgetretene Propanverlust auf die theoretisch umsetzbare Propanmenge konzentriert. Dieser beträgt also grössenordnungsmässig beim

Mischungsverhältnis 2 : 1 nur die Hälfte, beim Mischungsverhältnis 3 : 1 nur ein Drittel der obigen Angaben, wenn man ihn auf die angewandte 3 ^{besser} 2 mal grössere Propanmenge bezieht. Unter Berücksichtigung dessen würde in Tafel 4 für die Mischungsverhältnisse 2 : 1 und 3 : 1 ein höherer Restpropangehalt anzusetzen sein, als dies in der Tafel beschrieben ist.

Zusammenfassung I

Bei vollständigem Chlorumsatz steigt die Ausbeute an 2-Cl-Propan von 40,0 über 57,6 auf 75,4 Gew. %, wenn das molare Mischungsverhältnis Propan : Chlor von 1 : 1 über 2 : 1 auf 3 : 1 eingestellt wird. Die Gesamtausbeute an Monochloriden beträgt maximal 85,0 Gew. %. Durch Erhöhung des Propanzusatzes auf 3 : 1 wird die Oxydationsreaktion (Kohlenstoffabscheidung) vollständig zurückgedrängt. Die Olefinbildung, die offenbar auf eine Spaltreaktion zurückzuführen ist, wird ebenfalls durch Anwendung eines grossen Propanüberschusses (3 : 1) erfolgreich zurückgedrängt.

II. Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsverlauf

Die Versuche über den Einfluss des Mischungsverhältnisses waren insofern unbefriedigend gewesen, als auch bei dem sonst günstigen Mischungsverhältnis 3 : 1 immer noch 8,3 % des theoretisch umsetzbaren Propans in Dichloride und 6,1 % in Propylen verwandelt wurden. Es wurde nun angestrebt, durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur eine Verbesserung zu erzielen.

Zunächst wurde unter Beibehaltung der übrigen Versuchsbedingungen der zuletzt besprochenen Versuchsreihe die Reaktionstemperatur auf 280°C gesenkt. Unter diesen Bedingungen war jedoch ein vollkommener Umsatz des eingesetzten Chlors nicht zu erzielen. Die Reaktionstemperatur war also zu niedrig. Der folgende Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei 300°C durchgeführt.

a) Reaktionstemperatur = 300°C

Versuchsbedingungen

Strömungsgeschwindigkeit Propan = 72 l/h
Chlor = 24 l/h

Mol-Mischungsverhältnis $C_3H_8 : Cl_2 = 3 : 1$
Versuchsdauer: 4 Stunden.

Reaktionsprodukte

Flüssig:	266,0 g
Gasförmig(Endgas):	155,0 l
Gasförmig(aus A-Köhle):	40,2 l
Chlorwasserstoff:	143,5 g
Unverändertes Chlor:	0,0 g

Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte

Destillation

Fraktion 1:	bis 43,8°C	= 82,5 Gew. %
Fraktion 2:	43,8° - 47,0°C	= 3,1 "
Fraktion 3:	47,0° - 121°C	= 14,4 "

Fraktion 1:	44,9 % (Monochlorpropan theoret. 45,2 %)
Fraktion 2:	44,7 % (Monochlorpropan theoret. 45,2 %)
Fraktion 3:	61,6 % (Dichlorpropan theoret. 62,8 %)

Der Siedeverlauf, der obigem Destillationsergebnis zu Grunde liegt (Abb.3) lässt gegenüber dem bei 330° anfallenden und bereits oben untersuchten Produkt eine deutliche Steigerung der Ausbeute an 2-Chlorpropan erkennen. Während die Ausbeute an 2-Chlorpropan bei 330° nur 75,2 Gew. % betrug, konnte sie durch Senkung der Reaktionstemperatur auf 300°C auf 82,5 Gew. % erhöht werden. Eine Steigerung der Ausbeute an Monochloriden oder Senkung der Ausbeute an Dichloriden, konnte dagegen nicht erreicht werden, so dass nur eine Verschiebung des

qualitativen Reaktionsverläufen zugunsten einer erhöhten 2-Chlorpropanbildung zu verzeichnen ist. 3173

Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte

Analyse im Endgas		Analyse der gasförmigen Produkte aus der A-Kohle	
CO ₂	= 0,0 %	CO ₂	= 0,0 %
s.KWs	= 2,6 %	s.KWs	= 6,7 %
O ₂	= 0,1 %	O ₂	= 0,3 %
CO	= 0,5 %	CO	= 0,0 %
H ₂	= 0,4 %	H ₂	= 0,3 %
KW	= 96,4 %	KW	= 92,7 %
N ₂	= 0,0 %	N ₂	= 0,0 %
C-Zahl	= 2,96	C-Zahl	= 2,91

Ein Vergleich der Gasanalysen der bei 330° und 300°C anfallenden Endgase zeigt, dass durch Senkung der Reaktionstemperatur auf 300°C die Olefinbildung nur wenig zurückgedrängt wurde (3,0 % bei 330°C und 2,6 % bei 300°), d.h. die Spaltreaktion, durch die die Olefinbildung bedingt ist, bereits ein Minimum erreicht hat. Dementsprechend konnte auch die Dichloridbildung nicht weiter herabgesetzt werden, worauf bei der Besprechung der Siedeanalyse bereits hingewiesen wurde.

Nach Einsatz der durch den Versuch ermittelten Versuchsergebnisse ergibt sich folgende Versuchsbilanz:

Versuchsbilanz

		% d. einges. Propanmenge	% d. theoret. umsetzb. Propanmenge.
<u>Propan</u>			
Eingesetzt:	535,0 g		
Gefunden:			
In Form von Monochloriden:	174,7 g	23,7	70,9
In Form von Dichloriden:	14,2 g	2,65	8,07
Als Propan im Endgas:	273,9 g	51,2	
Als Propan im Reaktionsgas aus der A-Kohle:	76,8 g	14,3	
Als Propylen im Endgas:	10,2 g	1,9	5,8
Als Propylen im Reaktionsgas aus der A-Kohle:	5,5 g	1,03	3,1
Wiedergefundene Propanmenge:	505,3 g	94,78	
Verlust:	29,7 g	5,22	

Chlor

Eingesetzt:	288,0 g	100,0 %
Gefunden:		
In Form von Monochloriden:	103,0 g	35,8 %
In Form von Dichloriden:	24,0 g	8,3 %
In Form von HCl:	143,5 g	51,2 %
Unverändertes Chlor:	0,0 g	0,0 %
Wiedergefundene Chlormenge:	274,5 g	95,3 %
Verlust:	13,5 g	4,7 %

Wie aus der Versuchsbilanz zu ersehen ist, sind durch die Senkung der Reaktionstemperatur von 330° auf 300°C in Bezug auf Olefinbildung, erhöhte Monochloridbildung, Propan- und Chlorumsatz keine wesentlichen Veränderungen aufgetreten, dagegen konnte die Ausbeute an 2-Chlorpropan von 75,4 Gew. % bei 330° auf 82,5 Gew. % bei 300°C gesteigert werden.

Tafel 5

Thermische Chlorierung von Propan

Reaktionstemperatur: 300°C.

ers. Nr.	Mol-Mischverhältnis C ₃ H ₈ : Cl ₂	C ₃ H ₈ -Ums. Gew. % d. theor. um- setzb. Menge	Gew. % d. einges. Cl ₂ im Produkt	Gew. % d. einges. Cl ₂ in HCl	Gew. % 1-Cl-Prop.	Gew. % 2-Cl-Prop.	Gew. % Dichloride	% s. KWS i. Endgas	Kohlenstoff- abscheidung
K 86	3 : 1	78,9	44,1	51,2	3,1	82,5	14,4	2,6	keine
K 89	3 : 1	78,3	44,4	50,2	4,0	82,1	13,9	3,2	"
K 84	3 : 1	78,4	43,9	50,5	3,5	82,4	14,1	2,9	"

Die in Tafel 5 gegenübergestellten Versuche der gleichen Versuchsreihe lassen erkennen, dass sie gut reproduzierbare Werte liefern und die oben beschriebenen Versuchsergebnisse bestätigen.

3175

Zusammenfassung II

Während bei einer Reaktionstemperatur von 280° ein quantitativer Umsatz des eingesetzten Chlors nicht mehr stattfand, konnte bei einer Reaktionstemperatur von 300°C der qualitative Reaktionsverlauf so beeinflusst werden, dass gegenüber einer Reaktionstemperatur von 330°C eine Steigerung der Ausbeute an 2-Chlorpropan von 75,4 auf 82,5 Gew. % eintrat. Eine Herabsetzung der Olefinbildung, (Unterdrückung der Spaltreaktion) die bei einer Reaktionstemperatur von 330°C immer noch 6,1 % der theoretisch chlorierbaren Propanmenge betrug, konnte dagegen nicht erreicht werden. Dementsprechend veränderten sich auch die Monochlorid- und Dichloridbildung nicht wesentlich.

III. Einfluss der Raumgeschwindigkeit

Die Versuche mit erhöhten Raumgeschwindigkeiten wurden durchgeführt, um ihren Einfluss auf den qualitativen Verlauf der Reaktion zu studieren. Es wurde dabei von der theoretischen Erwägung ausgegangen, dass durch einen kürzeren Verbleib der gebildeten Reaktionsprodukte innerhalb des heißen Teils des Reaktionsrohres, die Möglichkeit einer Chlorwasserstoffabspaltung aus ihnen verringert würde. Wenn, wie ebenfalls theoretisch angenommen wurde, ein wesentlicher Unterschied in der chemischen Aktivität des an primären, sekundären und tertiären C-Atomen gebundenen Wasserstoffs besteht, d.h. der an sekundären C-Atomen gebundene Wasserstoff der Reaktion zugänglicher ist, als der an primären C-Atomen gebundene, dann könnte unter gleichzeitiger Berücksichtigung der für den Reaktionsverlauf günstigen Temperatur von 300°C und des günstigen molaren Mischungsverhältnisses $C_3H_8 : Cl_2 = 3 : 1$, durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit das Gleichgewicht der Reaktion in Richtung einer bevorzugten Bildung von 2-Chlorpropan verschoben werden. Die Versuche wurden deshalb unter den oben genannten Reaktionsbedingungen durchgeführt, während die Raumgeschwindigkeiten durch Verkürzung des Reaktionsrohres oder Erhöhung des Gaseinsatzes verändert wurden. Die Raumgeschwindigkeit wurde nach folgender Formel errechnet:

$$\text{Raumgeschwindigkeit} = \frac{\text{Eingesetztes Gasvolumen} / h}{\text{Volumen des Reaktionsrohres}}$$

a) Raumgeschwindigkeiten von 470 auf 940 erhöht

Versuchsbedingungen

Strömungsgeschwindigkeit: Propan 72 l/h
Chlor 24 l/h

Versuchstemperatur: 300°C

Mischungsverhältnis: $C_3H_8 : Cl_2 = 3 : 1$

Vol. des Reaktionsrohres: 101,9 cm³

Versuchsergebnisse:

Die Ergebnisse zeigten, dass durch eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von 470 auf 940 keine wesentliche Beeinflussung der Reaktion zugunsten einer bevorzugten Bildung von 2-Chlorpropan erfolgt war. Ebenso war ein wesentlicher Unterschied in Hinsicht auf Endgas, Chlor- und Propanumsatz nicht zu verzeichnen.

b) Raumgeschwindigkeit 3760

Versuchsbedingungen

Strömungsgeschwindigkeit: Propan 288 l/h
Chlor 72 l/h

Versuchstemperatur: 300°C

Mischungsverhältnis: $C_3H_8 : Cl_2 = 3 : 1$

Versuchsdauer: 2 Stunden

Vol. des Reaktionsrohres: 101,9 cm³

Versuchsergebnisse

Die mit der Raumgeschwindigkeit 3760 durchgeführten Versuche ergaben, dass nur noch etwa 50 % des eingesetzten Chlors umgesetzt wurden, die Raumgeschwindigkeit von 3760 demnach zu gross war.

Versuche zur Ermittlung der maximalen Raumgeschwindigkeiten werden augenblicklich noch vorbereitet, desgleichen solche, die den Einfluss der Raumgeschwindigkeit bei Mischungsverhältnissen von $C_3H_8 : Cl_2 = 2 : 1$ und $1 : 1$ klären sollen.

Zusammenfassung III

Durch eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von 470 auf 940 wurde eine grössere Ausbeute an 2-Chlorpropan nicht erreicht, desgleichen waren keine wesentlichen Veränderungen in Bezug auf Ausbeute an Monochlorderivaten, Propan- und Chlorumsatz und Olefinbildung zu verzeichnen. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 3760 war der Umsatz des eingesetzten Chlors nicht mehr quantitativ und betrug nur noch etwa 50 % des eingesetzten Chlors.

Zusammenfassung

Auf Grund der Aufgabenstellung sollten die für eine maximale Ausbeute an 2-Chlorpropan günstigsten Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Es wurde dabei festgestellt, dass im wesentlichen 2 ^{Faktoren} ~~Faktoren~~ den Verlauf der Reaktion bestimmen und zwar : 1.) Das Molmischungsverhältnis von C_3H_8 : Cl_2 und 2.) die Reaktionstemperatur. Durch Erhöhung des Mol-Mischungsverhältnisses Propan : Chlor von 1 : 1 über 2 : 1 auf 3 : 1 konnte bei einer Reaktionstemperatur von $330^\circ C$ erreicht werden, dass die Ausbeuten an 2-Chlorpropan von 40,1 % über 57,6 % auf 75,4 Gew. % stiegen, während sich die entsprechenden Ausbeuten an Monochlorpropan von 51,2 % über 70,1 % auf 85,0 Gew. % erhöhten. Dementsprechend konnte die durch Spaltreaktion hervergerufene Olefinbildung, die bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 17,7 %, bei 2 : 1 15,3 % der theoretisch umsetzbaren Propanmenge betrug, durch Erhöhung des Mischungsverhältnisses auf 3 : 1 auf 6,1 % der theoretisch umsetzbaren Propanmenge herabgedrückt werden, wodurch wiederum die Bildung von Dichloriden entsprechend von 21,6 Gew. % über 16,0 % auf 8,3 Gew. % sank, der C_3H_8 -Umsatz dagegen von 55,0 % über 70 % auf 77 % der theoretisch umsetzbaren Menge stieg. Gleichzeitig konnten die bei niederen Mischungsverhältnissen aufgetretenen oxydativen Nebenreaktionen, die sich in Form von lebhaften Entflammungen und durch starke Kohlenstoffabscheidungen im Reaktionsrohr bemerkbar machten und zu unangenehmen Verstopfungen der Leitung führen können, durch Erhöhung des Mischungsverhältnisses auf 3 : 1 praktisch ausgeschaltet werden. Während unter den gleichen Reaktionsbedingungen bei

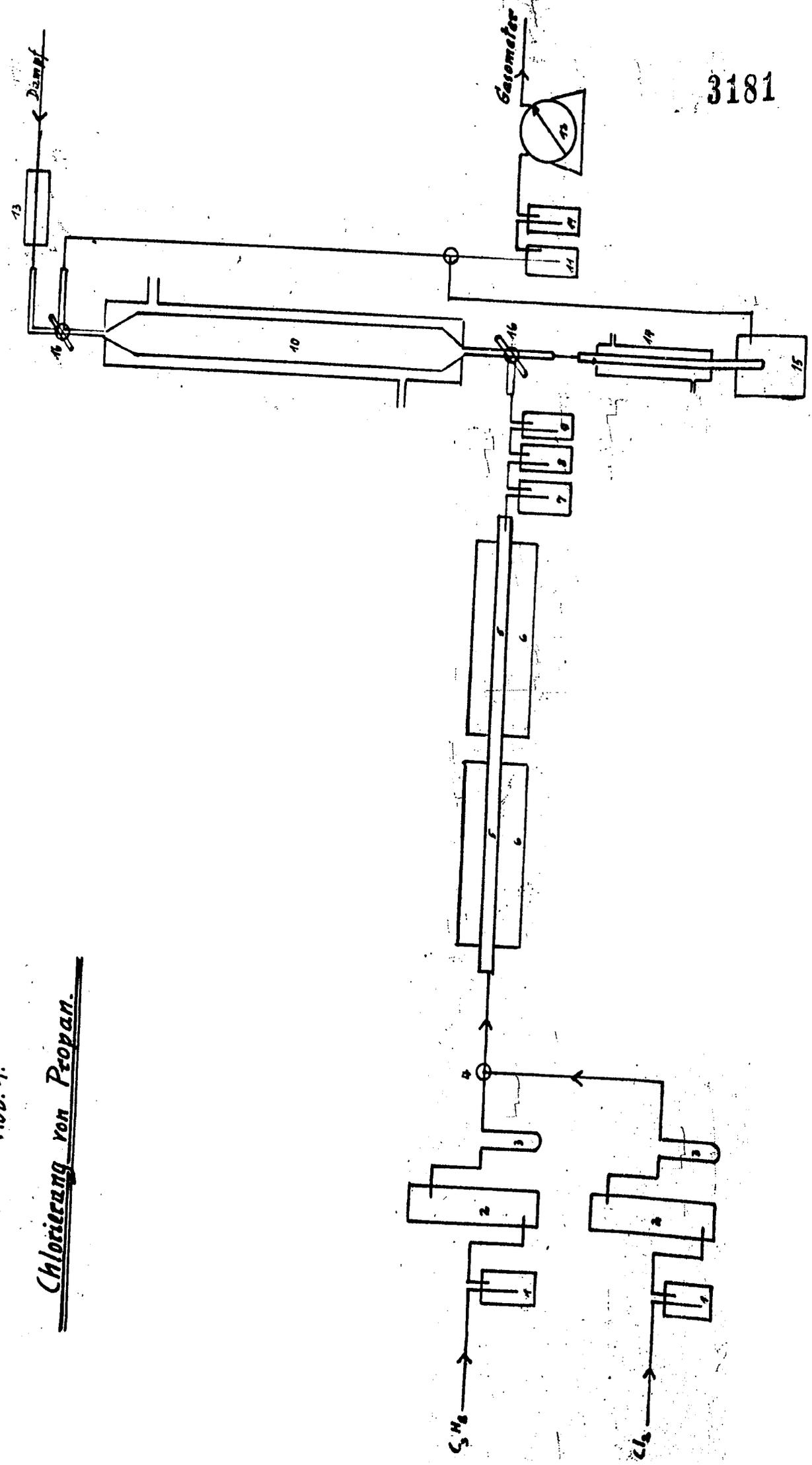
einer Reaktionstemperatur von 280°C kein quantitativer Umsatz des eingesetzten Chlors stattfand, konnte bei einer Reaktionstemperatur von 300°C die Ausbeute an 2-Chlorpropan, gegenüber der bei 330°C anfallenden, von 75,4 Gew. % auf 82,5 Gew. % gesteigert werden, während eine Änderung in Bezug auf Monochlorid und Dichloridbildung, sowie Umsatz des Propans und Chlors als auch Olefinbildung nicht zu verzeichnen war. Ein Einfluss einer höheren Raumgeschwindigkeit auf den qualitativen und quantitativen Reaktionsverlauf konnte nach Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von 470 auf 940 nicht beobachtet werden, während bei einer Raumgeschwindigkeit von 3760 ein quantitativer Umsatz des eingesetzten Chlors nicht mehr stattfand.

Literaturangabe

- (1) U.S.P. 2 105 733
 " 2 147 577
 " 2 004 073
 " 2 004 072
 " 1 717 136
 Brit. Pat. 405 900
 Franz. " 773 679
 " " 816 957
- (2) Egloff, Schaad u. Lowry, Chem.Rev. 8, 1-80 (1931)
- (3) Schorlemmer, Am. 150, 210-14, (1869)
- (4) Mason u. Wheeler, J.Chem. Soc. 56, 1215 (1934)
- (5) H.B.Hass, E.T.Me.Bee, P. Weber, Ind.Eng.Chem 28,
 333-39 (1936)
- (6) Yuster u. Reyerson, 3.Phys.Chem. 39, 859 (1935)

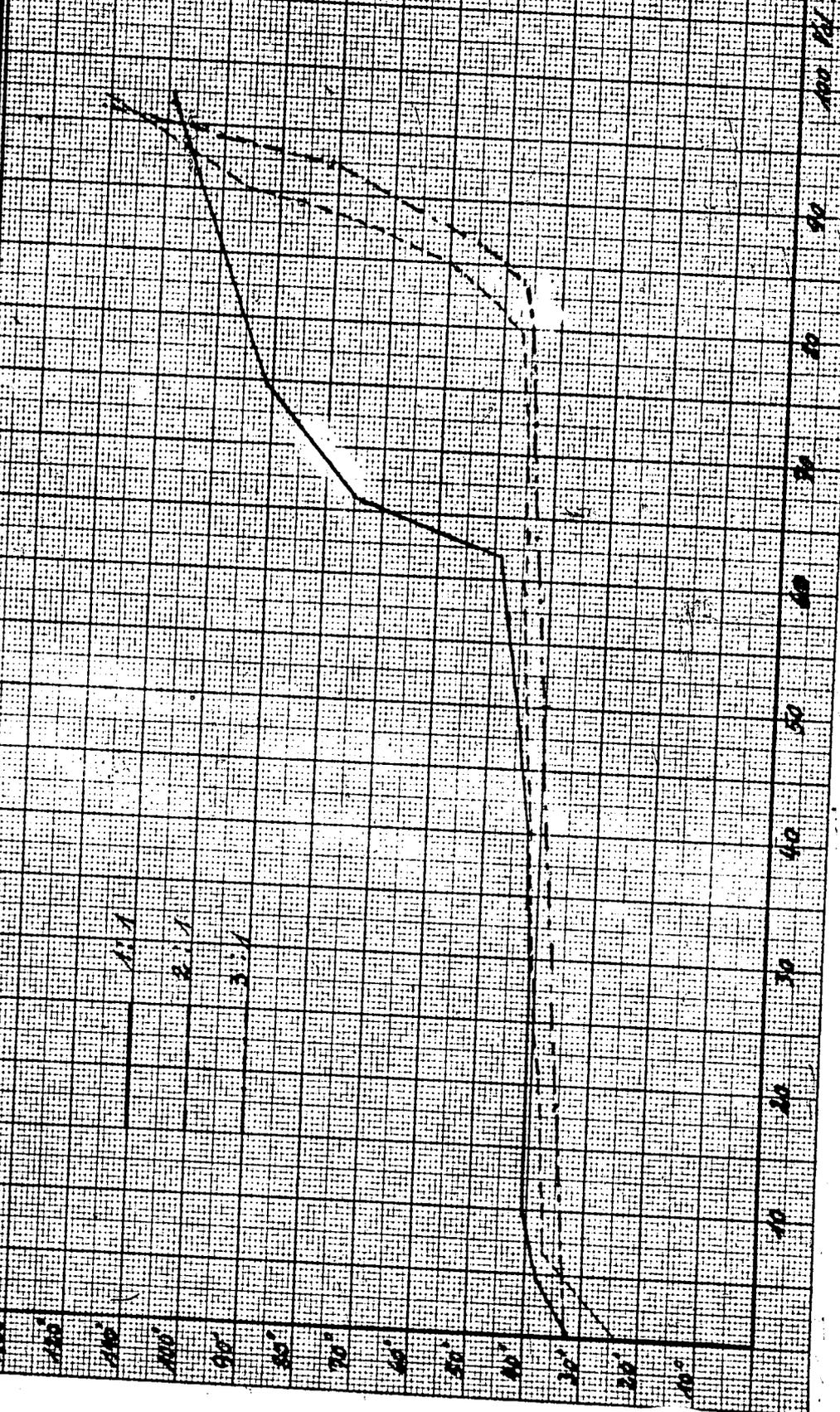
Abb. 1.

Chlorierung von Propan.



3182

Abb. 2
 Einfluß des molaren Kohlenwasserstoffanteils und des G.
 auf den Vordringend der kationischen Polymerisation

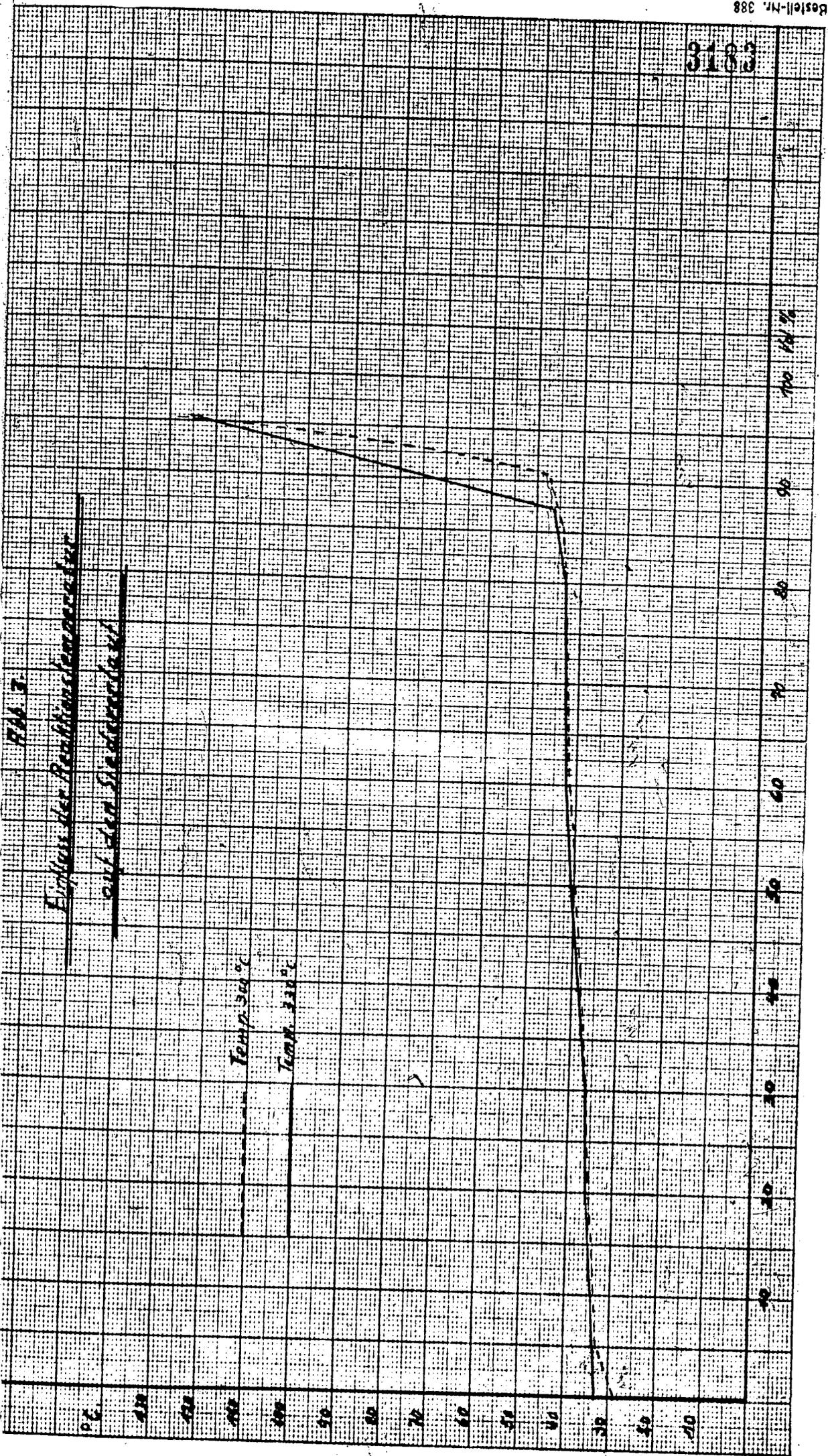


100 150 200

3183

PA 3

Erläuterung der Permittivitätsmessungen
mit dem Siebgeräten



PE

110

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

0

0

0

100 Hz %

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0