

Oberhausen-Holten, 13. Januar 1944

Verfahren zur Herstellung chlorierter Paraffinkohlenwasserstoffe.

Bll h Für technische Umsetzungen auf dem Gebiete der aliphatischen Kohlenwasserstoffchemie, z.B. zur Herstellung von Olefinen sind Mono-Halogenderivate, insbesondere Mono-Chlorderivate der Paraffinreihe außerordentlich wichtig. Derartige Zwischenprodukte lassen sich verhältnismäßig leicht durch unmittelbare Chloranlagerung gewinnen. Neben der Entstehung unerwünschter Di- und Tri-Chlorverbindungen bereitet die Gewinnung von Chlorierungsprodukten, welche frei von nicht angegriffenen Paraffin^{en} sind, besonders große Schwierigkeiten. Meist ergeben sich Reaktionsgemische, die noch erhebliche Mengen von chlorfreien Kohlenwasserstoffen enthalten, trotzdem mit einem Chlorüberschuß gearbeitet und die Bildung größerer Mengen höherer Chloride als unvermeidlich zugelassen wird. Die nachfolgende Chlorabspaltung liefert aus diesem Grunde niemals paraffinfreie Olefine, sondern ein Gemisch von Olefinen und Paraffinen, deren destillative Auftrennung erhebliche Schwierigkeiten bereitet und oft völlig unmöglich ist. Andererseits ist es meist erwünscht, nicht zu hoch chloriertes Produkt zu erhalten, da andernfalls die Chlorabspaltung erschwert und bei völliger Entchlorung hocholefinische Produkte entstehen, die zu schädlichen Nebenreaktionen neigen.

Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich bei der Paraffin-Chlorierung trotz verhältnismäßig geringer Chloraufnahme ein von unangegriffenen Paraffinkohlenwasserstoffen praktisch freies Reaktionsprodukt ergibt, wenn man die eingesetzten Kohlenwasserstoffe bei unmittelbar oberhalb ihres Schmelzpunktes liegenden Temperaturen durch Einleitung von elementarem Chlor soweit chloriert, daß je Mol Kohlenwasserstoff annähernd 1 bis 1,5 Mol Chlor aufgenommen wird. Hierbei ist zu beachten, daß zur Gewinnung der vornehmlich angestrebten Monochlorderivate je Mol Paraffinkohlenwasserstoff tatsächlich nur 0,5 Mol Chlor erforderlich wäre. Durch die erfindungsgemäße Bemessung der tatsächlich aufgenommenen Chlormengen ergibt sich eine betriebstechnisch einfach zu handhabende Arbeitsregel, welche in nachgeschalteten Verfahrensabschnitten die Gewinnung paraffinfreier Olefine gewährleistet.

Weitere Einzelheiten des Verfahrens sind aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen ersichtlich:

Ausführungsbeispiel 1:

Ein Weichparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, dessen mittleres Molgewicht sich auf 268 belief, wurde bei 100 - 120°C solange mit Chlorgas behandelt, bis die Reaktionsmasse 26 % Chlor aufgenommen hatte. Dies entsprach einem Verhältnis von 1 Mol Chlor auf je 1 Mol Weichparaffin. Das erhaltene Chlorierungsprodukt wurde nach der üblichen Aceton-Methode (vgl. z.B. Holde, Kohlenwasserstofföle und -Fette, 1933, Seite 536) auf chlorfreie Anteile geprüft. Es fiel bei 0°C kein Paraffin aus.

Wurde das eingesetzte Weichparaffin abweichend hiervon nur bis zu einer Chloraufnahme von 13 % oder 0,5 Mol Chlor je Mol Paraffin behandelt, wie es zur Gewinnung von Monochlorverbindungen theoretisch ausreichen würde, so ließ sich im Reaktionsprodukt nach der Aceton-Methode noch ein Paraffin-Restgehalt von 9 % feststellen. Bei diesen Chlorierungsbedingungen hätte aus dem verwendeten Paraffin ein Chloroctadecan entstehen müssen, das bei einer Paraffinbestimmung nach der Aceton-Methode keine Paraffinausscheidung zeigen darf.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein synthetisch auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnenes Tafelparaffin besaß ein durchschnittliches Molgewicht von 360 und einen Stockpunkt von 250°C. Es wurde bei 100 - 120°C unter lebhaftem Führen solange mit Chlorgas behandelt, bis die Chloraufnahme sich auf 24,3 % oder 1,3 Mol je Mol Paraffin belief. Im Endprodukt ließen sich nach der Aceton-Methode nur noch 3,8 % unangegriffene Paraffine feststellen.

Wurde demgegenüber nur 13,2 %, d.h. 0,7 Mol Chlor je Mol Paraffin angelagert, so enthielt das Endprodukt noch 18,3 % Paraffin (Aceton-Methode).

Ausführungsbeispiel 3:

Ein Hartparaffin der Kohlenoxydhydrierung, dessen Molgewicht bei 610 und dessen Stockpunkt bei 88°C lag, wurde bei 100 - 120°C unter starkem Führen so lange chloriert, bis das Material 15,1 %, d.h. 1,3 Mol Chlor je Mol Paraffin aufgenommen hatte. Das Endprodukt enthielt nur 4,8 % unangegriffene Paraffinkohlenwasserstoffe, wie durch Extraktion mit Aceton in einer Soxhlet-Apparatur festgestellt wurde.

Bei einer Chloraufnahme von nur 5,6 %, d.h. von 0,48 Mol

Chlor je Mol Paraffin, die zur Herstellung eines Monochlorderivates fast ausgereicht hätte, ergab sich ein Endprodukt, das noch 18 % unverändertes Hartparaffin enthielt (Aceton-Methode).

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung chlorierter Paraffinkohlenwasserstoffe, die praktisch frei von nicht angegriffenen Paraffinen sind, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man an die Kohlenwasserstoffe 1 bis 1,5 Mol Chlor je Mol Kohlenwasserstoff anlagert, wobei die Chlorierung in an sich bekannter Weise mit elementärem Chlor bei Temperaturen kurz oberhalb des Kohlenwasserstoff-Schmelzpunktes durchgeführt wird.

RUHRCHLOR AKTIENGESELLSCHAFT