

Über die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen.

II. Mitteilung

Über die thermische Chlorierung von n-Butan.

von

Dr. Herbert Kölbel und Hermann Korte

---

Inhaltsverzeichnis

---

	Seite
A. Literaturübersicht	1
B. Über die thermische Chlorierung von n-Butan	5
I. Einfluss des Mischungsverhältnisses n-Butan : Chlor	5
a) Molverhältnis $C_4H_{10} : Cl_2 = 1 : 1$	5
b) Molverhältnis $C_4H_{10} : Cl_2 = 2 : 1$	10
c) Molverhältnis $C_4H_{10} : Cl_2 = 3 : 1$	15
Ergebnis I.	18
II. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsverlauf	18
a) Reaktionstemperatur = 280°C	18
b) Reaktionstemperatur = 250°C	20
c) Reaktionstemperatur = 230°C	23
Ergebnis II.	23
III. Einfluss der Raugeschwindigkeit	23
a) Raugeschwindigkeit 1300	24
b) Raugeschwindigkeit 975	25
Ergebnis III.	25
Zusammenfassung	25

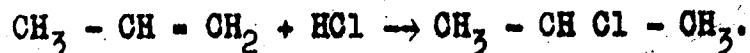
A. Literaturübersicht:

In der Einleitung zu der Arbeit "Über die thermische Chlorierung von Propan" wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Alkylhalogenide und insbesondere die Monochlororderivate des Propans und n-Butans, dank ihrer großen Reaktionsfähigkeit, wertvolle Ausgangsstoffe für viele Synthesen darstellen, während die gesättigten Kohlenwasserstoffe selbst nur unter großen Schwierigkeiten chemischen Reaktionen zugänglich sind. Es wurde weiterhin auf die vielen Möglichkeiten, wie z.B. Herstellung von Wasch- und Netzmitteln, Flugmotorensicherheits-Kraftstoff, Lösungsmitteln u.a., hingewiesen, deren Ausgangsstoffe alle Mono- bzw. Dichlororderivate des Propans und Butans sind, und deren Bedeutung insbesondere für die augenblickliche Rohstofflage nicht besonders unterstrichen werden braucht. Gleichzeitig ist so die Möglichkeit gegeben, das bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch anfallende Gasol, das zu einem großen Teil aus den Kohlenwasserstoffen Propan und Butan besteht, einer intensiveren wirtschaftlichen Verwendung zuzuführen, als das bisher der Fall war.

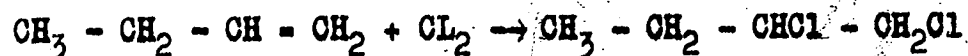
Während man bis vor kurzer Zeit der Herstellung von Chloralkylen durch direkte Einwirkung von Chlor auf die Kohlenwasserstoffe, abgesehen von der Chlorierung des Methans, nur wenig Interesse zuwandte, gab es eine Anzahl präparativer Methoden, die die Bildung von Chloralkylen auf indirektem Wege zum Gegenstand hatten. Von ihnen seien hier die wichtigsten erläutert:

1.) Die Bildung von Chloralkylen aus Olefinen durch Anlagerung von Chlorwasserstoff.

Nach einer bekannten Regel, die aussagt, daß das Halogenatom bevorzugt an das Kohlenstoffatom tritt, das am wasserstoffärmsten ist, tritt die Bildung des Chloralkyls nach folgender Reaktionsgleichung ein:

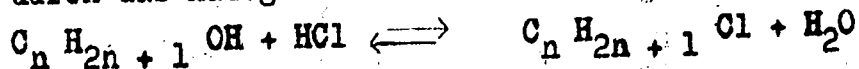


2.) Die Bildung von Chloralkylen aus Olefinen durch Addition von Chlor,



wobei, wie aus der Reaktionsgleichung zu ersehen ist, in der Hauptsache Dichloralkyle gebildet werden.

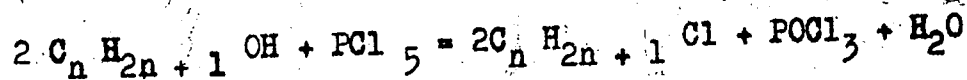
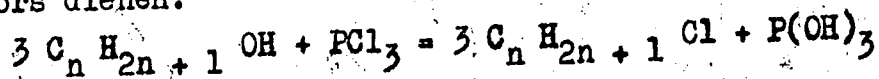
3.) Die Bildung von Alkylchloriden aus den entsprechenden Alkoholen  
Die Methode ist eine der gebräuchlichsten und besteht darin, daß die Hydroxylgruppe des Alkohols durch Einwirkung von Chlorwasserstoff durch das Halogen substituiert wird.



Da der Reaktionsverlauf, wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist, reversibel ist, d.h. neben der Veresterung gleichzeitig eine Verseifung stattfindet, wird sich hier nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewichtszustand einstellen, der nach dem Massenwirkungsgesetz nur dadurch verschoben werden kann, daß man die Konzentration eines der Gleichgewichtsteilnehmer verändert, wodurch die Tendenz erzeugt wird, diese Komponente neuzubilden und somit die Reaktion in jene Richtung gelenkt wird, aus der die Störung kam. Praktisch bedeutet das, daß nach Zusatz von Wasser entziehenden Mitteln, wie z.B. Schwefelsäure oder Zinkchlorid, die Ausbeuten an Alkylchloriden befriedigend sind.

4.) Die Bildung von Alkylchloriden aus den entsprechenden Alkoholen durch Einwirkung von Phosphorhaloiden.

Hierbei wird die Hydroxylgruppe der Alkohole durch Chlor ausgetauscht, wobei Phosphortri- und pentachlorid zur Einführung des Chlors dienen.



Die Reaktionen verlaufen ziemlich schnell und glatt, sind jedoch zuweilen <sup>Von</sup> Nebenreaktionen begleitet, die zur Bildung von Phosphorsäureestern führen, die aber den Wert des Verfahrens dadurch nicht besonders stark beeinträchtigen.

Über eine direkte Chlorierung von n-Butan berichten als erste Schorlemmer <sup>1)</sup> und etwas später Mabery und Hudson <sup>2)</sup>, die versuchten, durch Einwirkung von Chlor auf n-Butan in Gegenwart von Sonnenlicht eine Chlorierung des Butans zu erreichen. Sie berichten, daß die Reaktion in hellem Sonnenlicht unter heftigen Explosionserscheinungen und unter starker C-Abscheidung, bei nebligem Wetter dagegen nur langsam verlief, während durch abgedämpftes helles Sonnenlicht die Reaktion, im Hinblick auf eine Monochloridbildung, befriedigende Ergebnisse lieferte.

Eine Überprüfung der Angaben von Schorlemmer durch Mabery und Hudson, daß durch Anwendung von Jod die Bildung von Monochloriden begünstigt würde, hatte das Ergebnis, daß eine wesentliche Beeinflussung der Reaktion durch das Jod nicht zu verzeichnen war, und ohne Zugabe von Jod eine Ausbeute von 80 % an Monochloriden erreicht werden kann.

Nachdem so die ersten Anfänge einer direkten Chlorierung gemacht waren, trat das Problem, nachdem es eine längere Zeit dem Interesse der Forscher entrückt war, wieder in den Vordergrund. Vor allen Dingen waren es die Amerikaner, die, auf Grund des Reichtums ihres Landes an natürlichen Kohlenwasserstoffen, und in der Erkenntnis der grossen Verwendungsmöglichkeiten ihrer Chlororderivate, diese Arbeiten in den letzten 10 - 15 Jahren wieder aufgriffen und stark förderten und deren Ergebnisse in einer Anzahl von Veröffentlichungen und Patenten <sup>5)</sup> ihren Niederschlag fanden.

So beschreiben H. B. Hass, E. T. Me. Bee und P. Weber<sup>3)</sup> eine Methode, die die theoretische Berechnung der Ausbeute an primären, sekundären und tertiären Chlorkohlenwasserstoffen, auf Grund der im Kohlenwasserstoff vorhandenen, an primären, sekundären und tertiären C-Atomen gebundenen H-Atome, ermöglicht. Sie stellen dabei die Formel auf, daß das Produkt aus der Zahl der in den verschiedenen Stellungen vorhandenen H-Atome, multipliziert mit dem relativen Reaktionsgrad, x 100, dividiert durch die Summe der Produkte (Anzahl der verschiedenen H-Atome x relativem Reaktionsgrad), den Prozentsatz der Substitutionsmöglichkeiten ergibt. Für n-Butan ergeben sich dabei folgende Möglichkeiten:

Primäre H-Atome = 6.0

Sekundäre H-Atome = 4.0

Relativer Reaktionsgrad für primäre H-Atome = 1.00 (angenommen)

" " " sekundäre " = 3.25

Summe der Produkte (Anzahl der verschiedenen H-Atome x relativem Reaktionsgrad) = 19.00.

Demnach:  $\frac{6.00 \times 100}{19.00} = 31.6 \% \quad 1 - Cl - \text{Butan.}$

$\frac{4.0 \times 3.25}{19.00} = 68.4 \% \quad 2 - Cl - \text{Butan.}$

Die Verfasser berichten, daß die so berechneten Ausbeuten mit denen im Versuch bei einer Reaktionstemperatur von  $300^{\circ}\text{C}$  und einem Mischungsverhältnis von 7 Mol n-Butan : 1 Mol Chlor erhaltenen gut übereinstimmen.

P. E. Weston und H. B. Hass <sup>4)</sup> berichten, daß sie bei der thermischen Chlorierung von n-Butan bei einem Mol-Mischungsverhältnis von 10 : 1 und einer Reaktionstemperatur von  $400^{\circ}$  -  $475^{\circ}\text{C}$  eine Ausbeute von 90.3 Gew.% Monochloriden (63.0 % 2-Cl-Butan, 37.0 % 1-Cl-Butan) und 9.7 % Dichloriden hatten.

Beim weiteren Studium der einschlägigen Literatur <sup>5)</sup> konnte dann festgestellt werden, daß der größte Teil des Verfahrens unter Bedingungen arbeitet, die entweder einen hohen Überschuss an Butan (10 - 20fach), hohe Temperaturen ( $300$  -  $500^{\circ}\text{C}$ ) oder Katalysatoren erfordern, Faktoren also, die für eine technische Durchführung und wirtschaftliche Anwendung unvorteilhaft sind.

Es wurde deshalb in dieser Arbeit die Aufgabe gestellt, die für eine maximale Ausbeute an Monochlorbutanen günstigsten Reaktionsbedingungen zu ermitteln und zwar unter Ausschluß von Katalysatoren.

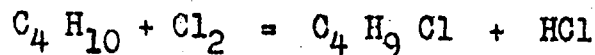
Für die Durchführung der Versuche wurde die bei der Propanchlorierung entwickelte und bereits dort beschriebene Versuchsapparatur benutzt, die eine großtechnische Übertragung des Verfahrens ohne Schwierigkeiten zulässt. Das für die Versuche verwandte n-Butan wurde von der I.G. Farbenindustrie geliefert und bestand zu 99.8 % aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit der C-Zahl 3.99, während das Chlor von der Th. Goldschmidt A.G., Ammendorf, geliefert wurde.

B. Über die thermische Chlorierung von n-Butan.

Um die für eine bevorzugte Bildung von Monochlorbutanen günstigsten Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurde der Einfluß verschiedener Faktoren, und zwar: 1.) das molare Mischungsverhältnis von Kohlenwasserstoff : Chlor, 2.) die Reaktionstemperatur und 3.) die Raumgeschwindigkeit näher untersucht.

I. Einfluß des Mischungsverhältnisses n-Butan : Chlor.a) Molverhältnis  $C_4 H_{10} : Cl_2 = 1 : 1$ .

Gemäß der Reaktionsgleichung



wurde zunächst das theoretische Mischungsverhältnis von 1 Mol Chlor auf 1 Mol Butan untersucht. In Anlehnung an die bei der Chlorierung von Propan ermittelte günstigste Reaktionstemperatur von  $300^{\circ}C$  wurde diese auch hierbei zunächst gewählt.

Versuchsbedingungen:

Strömungsgeschwindigkeit	n-Butan = 24 l/h
	Chlor = 24 l/h
Versuchstemperatur	$300^{\circ}$
Versuchsdauer	6 Stunden

Reaktionsprodukte

Flüssig	350.0 g
Gasförmig (Abgas)	40.5 l
" (aus A-Kohle)	17.0 l
Chlorwasserstoff	240.3 g
Nicht umgesetztes Chlor	0.0 g

Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte:

Um die Zusammensetzung des angefallenen flüssigen Reaktionsproduktes (Gehalt an Monochloriden und Dichloriden) zu ermitteln, wurde das flüssige Reaktionsprodukte zunächst in einer Feinfraktionierkolonne nach Janzen destilliert. Die Reinheit der erhaltenen Fraktionen (1-Chlorbutan, 2-Chlorbutan und Dichloride) wurde durch die Bestimmung ihrer Dichten und Chlorgehalte nochmals überprüft. Der Gang der Untersuchung wurde im einzelnen wie folgt durchgeführt:

Destillation:

100 cm<sup>3</sup> des flüssigen Reaktionsproduktes wurden, nach Zusatz von 100 cm<sup>3</sup> Kogasin als Trägerflüssigkeit (Siedebereich 260 - 330°), in einem 250 cm<sup>3</sup> Rundkolben im Ölbad über eine Janzenkolonne destilliert, wobei die Vorlagen durch Eis-Kochsalz auf -10°C gekühlt wurden. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug 1 Tropfen/8 - 10 sec. Bei der Destillation wurden drei Fraktionen herausgeschnitten:

Fraktion 1:	bis 70.0°	- 2 -Cl-Butan	= 48.6 %
Fraktion 2:	70.0 - 80°	- 1 -Cl-Butan	= 30.7 %
Fraktion 3:	80° - 130.6°	- Dichloride	= 20.7 %

Der Siedeverlauf lässt erkennen, daß etwa 85 Vol.% des Produktes bis 80°C überdestillierten. Die theoretischen Siedepunkte der beiden isomeren Monochlorbutane liegen bei 78.0°C (1-Cl-Butan) und 67.8°C (2-Cl-Butan). Bis 80° gehen demnach nur die Monochlorbutane über. Es sind somit etwa 20 % weniger Monochlorbutane gebildet worden, als nach der obigen Reaktionsgleichung gebildet werden mußten. Eine Erklärung über die erhöhte Bildung von Dichloriden, wird im Anschluss an die Besprechung der gasförmigen Reaktionsprodukte gegeben werden.

Chlorbestimmungen in den Fraktionen:

Die Bestimmung der Chlorgehalte in den flüssigen Reaktionsprodukten wurde, wie bereits in der Arbeit über die thermische Chlorierung von Propan beschrieben, nach der Methode von ter Meulen durchgeführt, die, wie bekannt, eine Halbmikromethode ist und auf der katalytischen Hydrierung von Chlor an einem Nickelkontakt beruht. Der so gebildete Chlorwasserstoff wird mit NH<sub>3</sub> <sup>um</sup>gesetzt, das gebildete NH<sub>4</sub> Cl in einer kalten Rohrzone abgeschieden und das nicht abgeschiedene NH<sub>4</sub> Cl schließlich über leicht geglühtem BaCO<sub>3</sub> unter Bildung von NH<sub>3</sub> und BaCl<sub>2</sub> zersetzt.

Es wurden folgende Chlorgehalte ermittelt:

Fraktion 1:	= 38.3 %	Monochlorbutan theoret.:	38.4 %
Fraktion 2:	= 38.0 %	Monochlorbutan theoret.:	38.4 %
Fraktion 3:	= 56.4 %	Dichlorbutan theoret.:	55.9 %

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die Fraktionen 1 und 2 aus Monochloriden, die Fraktion 3 dagegen aus Dichloriden bestehen.

Dichtebestimmungen in den Fraktionen:

Die Dichten der drei Fraktionen wurden im Pyknometer bei +20°C bestimmt. Es wurden dabei folgende Werte ermittelt:

- Fraktion 1:  $d_{20} = 0.8716$  (2-Chlorbutan : theoret. : 0.8707)  
 Fraktion 2:  $d_{20} = 0.8845$  (1-Chlorbutan : theoret. : 0.8874)  
 Fraktion 3: Bestimmung konnte infolge zu geringer Menge nicht durchgeführt werden.

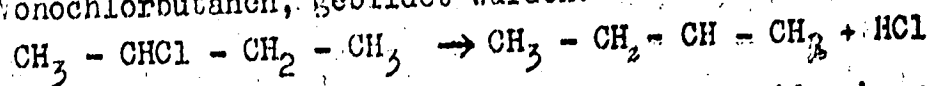
Die gefundenen Dichten 1 und 2 bestätigen, daß die Fraktionen 1 und 2 aus Monochloriden, und zwar Frakt. 1 aus 2-Chlorbutan, Frakt. 2 dagegen aus 1-Chlorbutan bestehen.

Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte:

Analyse des Endgases (Durchschnitt)      Analyse der gasförmigen Produkte aus der A-Kohle

CO <sub>2</sub>	=	0.0 %	CO <sub>2</sub>	=	1.2 %
sKW	=	16.5 %	sKW	=	19.8 %
O <sub>2</sub>	=	1.0 %	O <sub>2</sub>	=	0.4 %
CO	=	5.5 %	CO	=	2.1 %
H <sub>2</sub>	=	1.0 %	H <sub>2</sub>	=	1.2 %
KW	=	76.0 %	KW	=	75.3 %
N <sub>2</sub>	=	0.0 %	N <sub>2</sub>	=	0.0 %
C-Zahl	=	4.13	C-Zahl	=	4.25

Wie aus den Abgasanalysen zu ersehen ist, ist bei der Reaktion eine erhebliche Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstanden. Sie besteht zum großen Teil aus Butylenen, die wahrscheinlich in Sekundärreaktion, d.h. durch Abspalten von HCl aus Monochlorbutanen, gebildet wurden:



Die bereits erwähnte erhöhte Bildung von Dichloriden kann durch das Auftreten der erheblichen Mengen von Butylenen im Endgas erklärt werden, wenn man berücksichtigt, daß die Chlorierung von Olefinen wesentlich leichter erfolgt als die der Paraffine. Da die Spaltreaktion zeitlich später erfolgt als die Chlorierungsreaktion des Butans, d.h. zu einem Zeitpunkt, da bereits der größte Teil des zur Verfügung stehenden Chlors verbraucht ist, ist es zu erklären, daß nur ein Teil der Butylene zu Dichlorbutanen chloriert wurde, der Rest jedoch ins Endgas entweicht.



Die Chlorwasserstoffabspaltung aus primär gebildeten Monochlorbutanen wurde vermutlich durch die während der Chlorierungsaktion aufgetretene starke C-Abscheidung katalytisch noch begünstigt. Diese, zum Teil zu Verstopfungen führende C-Abscheidungen, sind einmal auf das ungünstige Mischungsverhältnis  $C_4H_{10} : Cl_2 = 1 : 1$ , zum anderen vielleicht auf die zu hohe Reaktionstemperatur von  $300^\circ C$  zurückzuführen.

#### Chlorumsatz:

Das mit dem Butan zur Reaktion gebrachte Chlor verlässt den Reaktionsraum z. T. in Form von Butylchloriden, z. T. in Form von Chlorwasserstoff, resultierend aus der Substitution, zum geringsten Teil in unverändertem Zustand. Die Chlorbestimmung in den flüssigen Reaktionsprodukten wurde oben bereits geschildert. Der bei der Chlorierungsreaktion entstandene Chlorwasserstoff wurde durch Einleiten und Absorption in Wasser aus dem Endgas entfernt, während das nicht umgesetzte Chlor in zwei nachgeschalteten Waschflaschen mit KJ-Lösung absorbiert wurde.

Die Bestimmung der Chlor- und Chlorwasserstoffmengen wurde so durchgeführt, daß, nach Vereinigung der Inhalte der Waschflaschen, zunächst das unveränderte Chlor durch Titration der aus der KJ-Lösung ausgeschiedenen äquivalenten Jodmenge in der Gesamtlösung mit  $Na_2S_2O_3$  bestimmt wurde, während anschliessend in einem Teil der wasserklaren Lösung der gelöste Chlorwasserstoff in bekannter Weise mit Natronlauge titriert wurde.

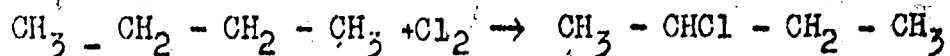
Unter Auswertung der durch die Untersuchung der flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte erhaltenen Zahlenwerte, ergibt sich nachstehende Versuchsbilanz, die sowohl für Butan als auch Chlor aufgestellt wurde:

#### Versuchsbilanz:

B u t a n		% der eingesetzten
Eingesetzt:	355.2 g	100.0 Butanmenge
Gefunden:		
In Form von Monochloriden	171.0 g	48.1
In Form von Dichloriden	31.3 g	8.8
Als Butan im Endgas	74.4 g	20.9
Als Butylen im Endgas	16.1 g	4.5
Als Butan im Reaktionsgas aus A-Kohle	30.9 g	8.7

		% der eingesetzten Butanmenge
Als Butylen im Reaktionsgas aus A-Kohle	8.1 g	2.2
Wiedergefundene Butanmenge	331.8 g	93.2
Verlust	23.4 g	6.8
<b>C h l o r</b>		
		% der eingesetzten Chlormenge
Eingesetzt:	426.0 g	100.0
Gefunden:		
In Form von Monochloriden	106.6 g	25.0
In Form von Dichloriden	39.7 g	9.3
In Form von HCl	240.3 g	56.4
Als unverändertes Chlor	0.0 g	0.0
Wiedergefundene Chlormenge	386,6 g	90.7
Verlust	39.4 g	9.3

Die Bilanz zeigt, dass nur 57.0 % des eingesetzten, d.h. umsetzbaren Butans zu Chlorbutanen und nur 48.8 % zu Monochlorbutanen umgesetzt wurden, während etwa 7.0 % als Butylene wiedergefunden wurden. Im Hinblick auf die Aufgabenstellung bedeutet diese Menge einen Verlust, da sie bei Rückführung in den Chlorierungsprozess zu Dichlorbutanen chloriert würde. Die Chlorbilanz zeigt, dass nur etwa 35 % des eingesetzten Chlors zur Bildung von Chlorbutanen und nur 25.0 % zur Bildung von Monochlorbutanen verbraucht wurden, dagegen aber 56.4 % als Chlorwasserstoff abgespalten wurden. Die gefundene Chlorwasserstoffmenge liegt also höher als die theoretische Menge, da nach der Gleichung



50 % des eingesetzten Chlors im Produkt und 50 % im Chlorwasserstoff vorliegen müssten. Durch die oben bereits angeführte Spaltreaktion



wurde noch zusätzlich Chlorwasserstoff neben dem Chlorwasserstoff aus der Chlorierungsreaktion gebildet, während diese gebildeten Butylene nur teilweise zu Dichloriden umgesetzt wurden. Im Falle einer völligen Chlorierung der Butylene müsste sich der theoretische Wert von 50 % HCl vermindern, weil ein entsprechend größerer Teil des Chlors in Form von Dichloriden nachzuweisen wäre.

Tafel 1.

Thermische Chlorierung von n - Butan.  
Mol. Mischungsverhältnis  $C_4H_{10} : Cl_2 = 1 : 1$

Vers. Temp.	$C_4H_{10}$ Umsatz % der Theorie	% einges. $Cl_2$ im Produkt	% einges. $Cl_2$ in $HCl$	Gew. % Mono- chloride	Gew. % Dichlo- ride	% sKW im End- gas	Kohlen- stoff- abscheidg.
300°	57.4	34.3	56.4	73.3	20.7	16.5	stark
300°	56.9	35.2	56.7	79.8	20.2	15.9	stark
300°	57.2	35.4	57.1	79.5	20.5	16.3	stark

In Tafel 1 sind einige zur Kontrolle durchgeführte Versuche mit dem molaren Mischungsverhältnis 1 : 1 aufgeführt. Sie lassen erkennen, daß die unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuche gut reproduzierbare Werte lieferten.

Ergebnis: Infolge der hohen Chlorzufuhr treten Oxydationsnebenreaktionen auf, die sich in Form von starken Kohlenstoffabscheidungen bemerkbar machen. Das angewandte theoretische Mischungsverhältnis von 1 Mol Chlor auf 1 Mol Butan ist demnach für die gewählte Reaktionstemperatur von 300°C ungünstig, da durch die angewandte Strömungsgeschwindigkeit ein Teil der gebildeten Monochlorbutane durch Sekundärreaktion thermisch wieder gespalten wird.

b) Molverhältnis Butan :  $Cl_2 = 2 : 1$

Versuchsbedingungen:

Strömungsgeschwindigkeit Butan = 48 l/h

Chlor = 24 l/h

Versuchstemperatur 300°C

Versuchsdauer 4 Stunden

Reaktionsprodukte

Flüssig 320.0 g

Gasförmig (Endgas) 104.3 l

Gasförmig (Reaktionsgas  
aus A-Kohle) 8.2 l

Nicht umgesetztes  $Cl_2$  0.0

Chlorwasserstoff 138.7 g

Auf Grund der Ergebnisse der vorigen Versuche sollte nun festgestellt werden, ob durch eine Erhöhung des Mischungsverhältnisses von n-Butan : Cl<sub>2</sub> = 2 : 1, unter Einhaltung der Reaktionstemperatur, eine wesentliche Änderung des Reaktionsverlaufes erreicht werden konnte.

Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte:

Destillation:

Fraktion 1 : bis 70°C	= 2-Cl-Butan	= 54.0 Gew.%	} Monochloride 85 %
Fraktion 2 : 70- 80°C	= 1-Cl-Butan	= 31.0 Gew.%	
Fraktion 3 : 80-125°C	= Dichloride	= 15.0 Gew.%	

Die Gegenüberstellung der Siedeverläufe der flüssigen Reaktionsprodukte der Mischungsverhältnisse 1 : 1 und 2 : 1 lässt deutlich die Auswirkung der Veränderung des Mischungsverhältnisses von Butan : Chlor erkennen. Gegenüber dem Mischungsverhältnis von 1 Mol Butan : 1 Mol Chlor beträgt die Ausbeute an Monochloriden jetzt bereits etwa 90 Vol.%, von denen etwa 60 Vol.% bis 70°C siedeten und als 2-Chlorbutan anzusprechen sind. In Gew.% ausgedrückt, ergibt sich eine Ausbeute von 85 % Monochloriden, von denen 54.0 % 2-Chlorpropan und 31.0 % 1-Chlorbutan sind. Gegenüber dem Mischungsverhältnis von C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> : Cl<sub>2</sub> = 1 : 1 ist eine Steigerung der Ausbeute an Monochlorbutanen von 79.3 % auf 85.0 % zu verzeichnen, während die Ausbeute an Dichloriden von 20.7 % auf 15.0 % zurückgegangen ist.

Chlorbestimmungen in den Fraktionen:

Fraktion 1 :	= 38.0 % Cl	Monochlorbutan theoret.:	38.4 % Cl
Fraktion 2 :	= 38.2 % Cl	Monochlorbutan theoret.:	38.4 % Cl
Fraktion 3 :	= 56.3 % Cl	Dichlorbutan theoret.:	55.9 % Cl

Dichtebestimmungen in den Fraktionen:

Fraktion 1 :	d <sub>20</sub> = 0.8714	2-Cl-Butan	: theoret.:	0.8707
Fraktion 2 :	d <sub>20</sub> = 0.8843	1-Cl-Butan	: theoret.:	1.8874
Fraktion 3 :	Die Dichte konnte infolge zu geringer Menge an Produkt nicht genau bestimmt werden.			

Die ermittelten Chlorgehalte und Dichten bestätigen, daß die Fraktionen 1 und 2 aus Monochloriden, und zwar Frakt. 1 aus 2-Cl-Butan, Frakt. 2 dagegen aus 1-Cl-Butan bestehen.

Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte:

Analyse des Endgases			Analyse der gasförmigen Produkte aus der A-Kohle		
CO <sub>2</sub>	=	0.5 %	CO <sub>2</sub>	=	0.2 %
sKW	=	8.0 %	sKW	=	9.3 %
O <sub>2</sub>	=	2.4 %	O <sub>2</sub>	=	0.0 %
CO	=	1.0 %	CO	=	0.8 %
H <sub>2</sub>	=	0.7 %	H <sub>2</sub>	=	1.0 %
KW	=	87.4 %	KW	=	88.7 %
N <sub>2</sub>	=	0.0 %	N <sub>2</sub>	=	0.0 %
C-Zahl	=	4.12	C-Zahl	=	4.29

Wie aus den Abgasanalysen ersichtlich ist, ist die auf einer sekundären Spaltreaktion beruhende Bildung von Olefinen durch die Anwendung des Mischungsverhältnisses 2 Mol Butan auf 1 Mol Chlor stark zurückgedrängt worden. Während bei Anwendung eines Mischungsverhältnisses von Butan : Chlor = 1 : 1 noch 16.5 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe, d.h. Butylen gebildet wurden, konnte durch die Anwendung des Mol-Mischungsverhältnisses von Butan : Chlor = 2 : 1 die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf 8.0 % herabgesetzt werden. Dementsprechend konnte die Ausbeute an Dichloriden auch nicht so groß sein, wie beim Mischungsverhältnis von Butan : Chlor = 1 : 1, was durch den Siedeverlauf usw. ja auch bestätigt wurde.

Unter Auswertung der durch die Untersuchung der flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukte ermittelten Zahlenwerte ergibt sich folgende Versuchsbilanz:

Versuchsbilanz:

Butan		% der eingesetzten Butanmenge	% der theoret. umsetzbaren Menge (232 g)
Eingesetzt:	464.0 g	100.0	
Gefunden:			
In Form von Monochloriden	167.6 g	36.1	72.2
In Form von Dichloriden	21.3 g	4.6	9.2
Als Butan im Endgas	220.0 g	47.4	3.6
Als Butylen im Endgas	20.2 g	4.35	
Als Butan im Reaktionsgas aus A-Kohle	17.6 g	3.78	7.6
Als Butylen im Reaktionsgas aus A-Kohle	1.84 g	0.4	0.8
Wiedergefundene Butanmenge	448.54 g	96.7	93.4
Verlust	15.46 g	3.3	6.6

Chlor		% der eingesetzten Chlormenge
Eingesetzt:	284.0 g	100.0
Gefunden:		
In Form von Monochloriden	104.5 g	36.8
In Form von Dichloriden	26.8 g	9.40
In Form von HCl	138.7 g	48.8
Nicht umgesetztes Chlor	0.0 g	0.0
Wiedergefundene Chlormenge	270.0 g	95.0
Verlust	14.0 g	5.0

Um ein möglichst genaues Bild der Bilanzen zu erhalten, wurden die wiedergefundene Butanmengen sowohl in % der eingesetzten Menge, als auch in % der theoretisch umsetzbaren Menge aufgeführt, da ja die doppelte Menge des theoretisch umsetzbaren Butans eingesetzt wurde.

Es wurde deshalb das bei der Chlorierung im Überschuss eingesetzte Butan (232.0 g) von dem im Endgas und Reaktionsgas aus A-Kohle nachgewiesenen Butan abgezogen, desgleichen von der gesamten wiedergefundene Butanmenge, und die dann verbleibende Menge auf die theoretisch umsetzbare Menge (232.0 g) bezogen. Deshalb tritt der auf die doppelte, d.h. eingesetzte Butanmenge bezogene Verlust von 3.3 % in Bezug auf die theoretisch umsetzbare Menge doppelt so hoch auf (6.6 %).

Vergleicht man die Bilanzen der beiden Versuche  $C_4H_{10} : Cl = 1 : 1$  und  $2 : 1$ , dann stellt man fest, dass der Butananteil, der zu Monochloriden umgesetzt wurde, bezogen auf die theoretisch umsetzbare Menge, von 48.0 % auf 72.2 % angestiegen ist, die zur Dichloridbildung verbrauchte Butanmenge dagegen keine wesentliche Änderung zeigt.

Der Einfluss des erhöhten Mischungsverhältnisses wird gleichfalls ersichtlich, wenn man die Chlorbilanzen beider Versuche vergleicht. Es zeigt sich dann, daß im Gegensatz zum Mischungsverhältnis  $1 : 1$ , bei dem nur 25.0 % des eingesetzten Chlors zu Monochloriden, und 9.3 % zu Dichloriden umgesetzt wurden, bei Anwendung des Mischungsverhältnisses von Butan : Chlor =  $2 : 1$  dagegen 36.8 % zu Monochloriden umgesetzt wurden, während der für die Dichloridbildung verbrauchte Chloranteil praktisch (9.4 %) gleich blieb. Aus der Chlorbilanz ist weiterhin zu ersehen, daß die beim Mischungsverhältnis

1 : 1 in größerem Ausmasse aufgetretene sekundäre Spaltreaktion,  
 $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{Cl}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{HCl}$

die zur Bildung von zusätzlichem Chlorwasserstoff führte und den zur Chlorwasserstoffbildung verbrauchten Chloranteil auf 56.4 % erhöhte (theoretisch 50.0 %), weitgehend unterdrückt wurde, so daß nur 48,85 % des eingesetzten Chlors in Form von HCl wiedergefunden wurden.

Außerdem zeigte der Versuch, daß die oxydativen Nebenreaktionen ebenfalls stark unterdrückt wurden, was sich in einer nur leichten, beschlagartigen C-Abscheidung innerhalb des Reaktionsrohres bemerkbar machte.

Die in Tafel 2 aufgeführten Kontrollversuche lassen erkennen, daß sie gute reproduzierbare Ergebnisse ergaben.

Tafel 2.

Thermische Chlorierung von n - Butan.

Mol. Mischungsverhältnis  $\text{C}_4\text{H}_{10} : \text{Cl}_2 = 2 : 1$

Vers. Temp.	$\text{C}_4\text{H}_{10}$ Umsatz % der Theorie	% einges. $\text{Cl}_2$ im Produkt	% einges. $\text{Cl}_2$ in $\text{HCl}$	Gew. % Monochloride	Gew. % Dichloride	% sKW im Endgas	Kohlenstoffabschlag
300°	81.4	46.2	48.9	85.0	15.0	8.0	leichter Beschlag
300°	80.8	47.2	48.1	84.2	15.8	7.9	"
300°	80.2	47.5	47.2	84.7	15.3	8.6	"

Ergebnis: Durch die Erhöhung des molaren Mischungsverhältnisses Butan : Chlor von 1 : 1 auf 2 : 1 wurde erreicht, daß die Ausbeute an Monochloriden von 79.3 auf 85.0 % gesteigert wurde. Gleichzeitig wurde die Olefinbildung von etwa 16.0 % auf 8.0 % herabgesetzt. Während bei Anwendung des Mischungsverhältnisses 1 : 1 nur 25.0 % des eingesetzten Chlors und 48.0 % des eingesetzten Butans zur Bildung von Monochloriden verbraucht wurden, wurden beim Mischungsverhältnis 2 : 1 72.2 % Butan und 36.8 % Chlor, bezogen auf die theoretisch umsetzbare Menge, zur Bildung von Monochloriden verwandt. Außerdem wurde die beim Mischungsverhältnis 1 : 1 aufgetretene, durch oxydative Nebenreaktionen bedingte starke C-Abscheidung im Reaktionsrohr weitgehend zurückgedrängt.

- 15 -

c) Molverhältnis  $C_4H_{10} : Cl_2 = 3 : 1$ 

Die durch die Erhöhung des Mischungsverhältnisses von Butan : Chlor von 1 : 1 auf 2 : 1 erreichte günstige Reaktionslenkung gab die Veranlassung, das Mischungsverhältnis nunmehr auf 3 : 1 zu erhöhen, während die übrigen Reaktionsbedingungen die gleichen blieben.

Versuchsbedingungen:

Strömungsgeschwindigkeit	Butan	=	72 l/h
	Chlor	=	24 l/h
Versuchstemperatur	300°C		
Versuchsdauer	5 Stunden		

Reaktionsprodukte

Flüssig	453.0 g
Gasförmig (Endgas)	145.0 l
Gasförmig (aus A-Kohle)	87.0 l
Chlorwasserstoff	156.8 g
Nicht umgesetztes Chlor	0.0 g

Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte:Destillation:

Fraktion 1 : bis 70°C	=	2-Cl-Butan	=	61.2 Gew.%
Fraktion 2 : 70° - 80°C	=	1-Cl-Butan	=	28.5 Gew.%
Fraktion 3 : 80° - 112°C	=	Dichloride	=	10.3 Gew.%

In Abb. 3 sind die den Destillationsergebnissen zu Grunde liegenden Siedeverläufe, der bei den drei Mischungsverhältnissen 1 : 1, 2 : 1 und 3 : 1 anfallenden flüssigen Reaktionsprodukte, gegenübergestellt. Es ist daraus deutlich ersichtlich, daß bei Erhöhung des Mischungsverhältnisses die Ausbeuten an Monochlorbutanen von 79.3 % über 85.0 % auf 89.7 % entsprechend den Mischungsverhältnissen von 1 : 1, 2 : 1 und 3 : 1 gestiegen sind, während sich die Ausbeuten an Dichloriden entsprechend verminderten.

Chlorbestimmungen in den Fraktionen:

Fraktion 1 :	38.3 % Cl	=	Monochlorbutan theoret.:	38.4 % Cl
Fraktion 2 :	37.9 % Cl	=	Monochlorbutan theoret.:	38.4 % Cl
Fraktion 3 :	56.3 % Cl	=	Dichlorbutane theoret.:	55.9 % Cl



Dichtebestimmungen in den Fraktionen:

Fraktion 1 :  $d_{20} = 0.8710$  2-Cl-Butan theoret.: 0.8707  
 Fraktion 2 :  $d_{20} = 0.8852$  1-Cl-Butan theoret.: 0.8874  
 Fraktion 3 :  $d_{20} > 1.0$  Dichloride

Die durch die Chlor- und Dichtebestimmungen erhaltenen Werte bestätigen noch einmal die Ergebnisse des Siedeverlaufes.

Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte:

Analyse des Endgases		Analyse der gasförmigen Produkte aus der A-Kohle	
CO <sub>2</sub>	= 0.7 %	CO <sub>2</sub>	= 0.5 %
sKW	= 4.0 %	sKW	= 3.7 %
O <sub>2</sub>	= 0.4 %	O <sub>2</sub>	= 0.4 %
CO	= 1.4 %	CO	= 0.6 %
H <sub>2</sub>	= 1.5 %	H <sub>2</sub>	= 1.0 %
KW	= 92.0 %	KW	= 93.8 %
N <sub>2</sub>	= 0.0 %	N <sub>2</sub>	= 0.0 %
C-Zahl	= 4.18	C-Zahl	= 4.08

Den günstigen Einfluss des molaren Mischungsverhältnisses  $C_4H_{10} : Cl_2 = 3 : 1$  zeigen auch die Gasanalysen deutlich an, da die Bildung von Olefinen in noch stärkerem Umfang unterdrückt wurde. Dementsprechend war auch die Ausbeute an Dichloriden entsprechend gesunken, wie durch die Siedeanalyse ebenfalls bestätigt wird.

Versuchsbilanz:

	% der eingesetzten Butanmenge		% der theoret. umsetzbaren Menge (290 g)
Butan Eingesetzt	870.0 g	100.0	
Gefunden			
In Form von Monochloriden	250.3 g	28.7	86.1
In Form von Dichloriden	20.6 g	2.4	7.1
Als Butan im Endgas	322.4 g	38.7	
Als Butylen im Endgas	14.0 g		
Als Butan im Reaktionsgas aus A-Kohle	197.1 g	22.7	
Als Butylen im Reaktionsgas aus A-Kohle	7.8 g	0.9	
Wiedergefundene Butanmenge	812.2 g	93.4	
Verlust	57.8 g	6.6	

C h l o r		% der eingesetzten Chlormenge	
Eingesetzt	355.0 g	100.0	
Gefunden			
In Form von Monochloriden	156.2 g	44.0	
In Form von Dichloriden	26.1 g	7.3	
In Form von HCl	156.8 g	44.2	
Nicht umgesetztes Chlor	0.0 g		
Wiedergefundenen Chlor	339.1 g	95.5	
Verlust	15.9 g	4.5	

Die Bilanz, die nach den gleichen Gesichtspunkten aufgestellt wurde, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben ist, zeigt eindeutig den günstigen Einfluss des auf 3 : 1 erhöhten molaren Mischungsverhältnisses von Butan : Chlor. Während bei einem Mischungsverhältnis von 2 : 1 nur 72.2 % der theoretisch umsetzbaren Menge an Butan zu Monochloriden umgesetzt werden, konnten jetzt durch Erhöhung des Mischungsverhältnisses auf 3 : 1, 86.1 % der theoretisch umsetzbaren Menge in Monochloride übergeführt werden. Der Einfluss des erhöhten Mischungsverhältnisses wird gleichfalls ersichtlich, wenn man die Chlorbilanzen der drei Versuche vergleicht. Es zeigte sich dann, dass durch die Erhöhung des Mischungsverhältnisses von  $C_4H_{10} : Cl_2$  auf 3 : 1, 44.0 % des eingesetzten Chlors zur Bildung von Monochloriden verbraucht wurden, während es beim Mischungsverhältnis 2 : 1 36.8 % und beim Mischungsverhältnis von 1 : 1 nur 25.0 % waren. Während bei den Mischungsverhältnissen 2 : 1 und 1 : 1 der zur Dichloridbildung verbrauchte Anteil ziemlich gleich war (9.0 %), konnte er jetzt auf 7.3 % herabgesetzt werden. Gleichzeitig ist aus der Versuchsbilanz zu ersehen, daß störende Nebenreaktionen fast vollkommen ausgeschaltet wurden. Eine C-Abscheidung im Reaktionsrohr wurde nicht mehr bemerkt, desgleichen konnte die Olefinbildung bis auf 4.0 % herabgesetzt werden.

Tafel 3.

Thermische Chlorierung von n - Butan.

Mol. Mischungsverhältnis  $C_4H_{10} : Cl_2 = 3 : 1$

Vers.	Temp.	$C_3H_8$ Umsatz % der Theorie	% einges. $Cl_2$ im Produkt	% einges. $Cl_2$ in $HCl$	Gew. % Mono- chloride	Gew. % Dichlo- ride	% sKW im End- gas	Kohlen- stoff- abscheidg.
	300°	93.2	51.8	44.0	89.7	10.3	4.0	keine
	300°	94.1	51.2	44.6	90.1	9.9	4.3	keine
	300°	93.7	50.7	45.2	90.6	9.4	3.8	keine

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

Zusammenfassung I:

Durch die Erhöhung des molaren Mischungsverhältnisses von Butan : Chlor von 1 : 1 über 2 : 1 auf 3 : 1 bei einer Reaktionstemperatur von 300°C, steigt bei vollständigem Chlorumsatz die Ausbeute an Monochloriden von 79.3 Gew.% über 85.0 Gew.% auf 89.7 Gew.% an. Ferner wird durch die Erhöhung des Butanzusatzes auf ein Verhältnis von 3 : 1 die Oxydationsreaktion (Kohlenstoffabscheidung) vollständig, die Olefinbildung, die offenbar auf eine Spaltreaktion zurückzuführen ist, von 16.0 % (Mischungsverhältnis 1 : 1) auf 4.0 % zurückgedrängt.

II. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsverlauf.

Trotzdem die Versuche über den Einfluss des Mischungsverhältnisses, in Hinsicht auf die Ausbeuten an Monochloriden, gute Ergebnisse hatten, waren sie insofern unbefriedigend, als beim Mischungsverhältnis 3 : 1 immer noch etwa 7.0 % der theoretisch umsetzbaren Butanmenge in Dichloride verwandelt wurden und die Olefinbildung immer noch 4.0 - 5.0 % betrug. Es wurde deshalb angestrebt, durch eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur diese Mängel auszuschalten. Unter Beibehaltung der übrigen Reaktionsbedingungen wurde deshalb die Reaktionstemperatur zunächst auf 280° herabgesetzt.

a) Reaktionstemperatur = 280°C.

Versuchsbedingungen:

Strömungsgeschwindigkeit	Butan = 72 l/h
	Chlor = 24 l/h
Molares Mischungsverhältnis	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> = 3 : 1
Versuchsdauer	6 Stunden

Reaktionsprodukte:

Flüssig	568.0 g
Gasförmig (Endgas)	264.0 l
Gasförmig (aus A-Kohle)	27.0 l
Chlorwasserstoff	177.3 g
Nicht umgesetztes Cl <sub>2</sub>	0.0 g

Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte:

Destillation:

- Fraktion 1 : bis 70°C = 2-Cl-Butan = 61.2 Gew.%
- Fraktion 2 : 70 - 80°C = 1-Cl-Butan = 29.9 Gew.%
- Fraktion 3 : 80 - 117°C = Dichloride = 8.9 Gew.%

Aus dem Siedeverlauf ist zu erkennen, dass im Hinblick auf die Ausbeute an Monochloriden (91.1 %), als auch der qualitativen Zusammensetzung des flüssigen Reaktionsproduktes ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Reaktionstemperatur von 300°C (89.7 %) nicht zu verzeichnen ist.

Chlorbestimmungen in den Fraktionen:

- Fraktion 1 : 38.4 % Cl = Monochlorbutan theoret.: 38.4 % Cl
- Fraktion 2 : 38.0 % Cl = Monochlorbutan theoret.: 38.4 % Cl
- Fraktion 3 : 56.8 % Cl = Dichlorbutane theoret.: 55.9 % Cl

Dichtebestimmungen in den Fraktionen:

- Fraktion 1 :  $d_{20}$  = 0.8715 = 2-Cl-Butan theoret.:  $d_{20}$  = 0.8707
- Fraktion 2 :  $d_{20}$  = 0.8842 = 1-Cl-Butan theoret.:  $d_{20}$  = 0.8874
- Fraktion 3 :  $d_{20}$  = > 1 = Dichloride

Die Ergebnisse der Chlor- und Dichtebestimmungen bestätigen, wie zu erkennen ist, das Resultat der Destillation.

Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte:

Analyse des Endgases		Analyse der gasförmigen Produkte aus der A-Kohle	
CO <sub>2</sub>	= 0.6 %	CO <sub>2</sub>	= 1.0 %
sKW	= 4.9 %	sKW	= 5.0 %
O <sub>2</sub>	= 1.0 %	O <sub>2</sub>	= 0.6 %
CO	= 0.7 %	CO	= 0.7 %
H <sub>2</sub>	= 1.3 %	H <sub>2</sub>	= 1.1 %
KW	= 91.5 %	KW	= 91.0 %
N <sub>2</sub>	= 0.0 %	N <sub>2</sub>	=
C-Zahl	= 4.38	C-Zahl	=

Wie aus den Gasanalysen zu ersehen ist, ist durch die Herabsetzung der Reaktionstemperatur von 300°C auf 280°C eine verminderte Olefinbildung nicht erreicht worden.

Versuchsbilanz:

		% der einge- setzten Menge	% der theoret. umsetzbaren Menge (348.0 g)
<b>B u t a n</b>			
Eingesetzt	1044.0 g	100.0	
Gefunden			
In Form von Monochloriden	318.9 g	30.5	91.5
In Form von Dichloriden	22.3 g	2.1	6.5
Als Butan im Endgas	584.0 g	56.0	
Als Butylen im Endgas	31.3 g	2.9	
Als Butan im Reaktionsgas aus A-Kohle	59.4 g	5.7	
Als Butylen im Reaktionsgas aus A-Kohle	3.3 g	0.3	
Wiedergefundene Butanmenge	1019.2 g	97.5	
Verlust	24.8 g	2.5	
<b>C h l o r</b>			
Eingesetzt	426.0 g	100.0	
Gefunden			
In Form von Monochloriden	198.6 g	46.6	
In Form von Dichloriden	28.3 g	6.6	
In Form von HCl	177.3 g	41.6	
Nicht umgesetztes Chlor	0.0 g	0.0	
Wiedergefundene Chlormenge	404.2 g	94.8	
Verlust	22.8 g	5.2	

Auf Grund der für Butan und Chlor aufgestellten Versuchsbilanz kann gesagt werden, dass in Bezug auf Ausbeute an Monochloriden, Butan- und Chlorumsatz, als auch Olefinbildung durch die Herabsetzung der Reaktionstemperatur von 300 auf 280° eine Verbesserung gegenüber den bei 300° erhaltenen Ergebnissen nicht erreicht wurde.

b) Reaktionstemperatur 250°C.

Versuchsbedingungen:

Strömungsgeschwindigkeit	Butan : 72 l/h
	Chlor : 24 l/h
Molares Mischungsverhältnis	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> : Cl <sub>2</sub> : 3 : 1
Versuchsdauer	6 Stunden

Reaktionsprodukte:

Flüssig	548.0 g
Gasförmig (Endgas)	257.0 l
Gasförmig (aus A-Kohle)	29.0 l
Chlorwasserstoff	180.1 g
Nicht umgesetztes Chlor	0.0 g

Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte:

Destillation:

Fraktion 1 : bis 70°C	= 2-Cl-Butan	= 62.3 Gew.%
Fraktion 2 : 70 - 80°C	= 1-Cl-Butan	= 27.4 Gew.%
Fraktion 3 : 80 - 112°C	= Dichloride	= 10.3 Gew.%

Aus dem Siedeverlauf ist zu erkennen, dass gegenüber den bei 300° und 280° erhaltenen Ergebnissen in Bezug auf die qualitative und quantitative Ausbeute keine wesentliche Änderung durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 250° eingetreten ist.

Chlorbestimmungen in den Fraktionen:

Fraktion 1 : 38.4 % Cl	= Monochlorbutan theoret.:	38.4 % Cl
Fraktion 2 : 37.9 % Cl	= Monochlorbutan theoret.:	38.4 % Cl
Fraktion 3 : 56.1 % Cl	= Dichlorbutane theoret.:	55.9 % Cl

Dichtebestimmungen in den Fraktionen:

Fraktion 1 : $d_{20} = 0.8711$	= 2-Cl-Butan : theoret.:	$d_{20} = 0.8707$
Fraktion 2 : $d_{20} = 0.8845$	= 1-Cl-Butan : theoret.:	$d_{20} = 0.8872$
Fraktion 3 : $d_{20} = > 1$	= Dichlorbutane	

Die Ergebnisse der Chlor- als auch der Dichtebestimmungen bestätigen das durch den Siedeverlauf gekennzeichnete Ergebnis.

Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte:

Analyse des Endgases		Analyse der gasförmigen Produkte aus der A-Kohle	
CO <sub>2</sub>	= 0.5 %	CO <sub>2</sub>	= 0.5 %
sKW	= 1.3 %	sKW	= 2.3 %
O <sub>2</sub>	= 0.7 %	O <sub>2</sub>	= 0.8 %
CO	= 0.7 %	CO	= 1.0 %
H <sub>2</sub>	= 1.0 %	H <sub>2</sub>	= 1.5 %
KW	= 95.7 %	KW	= 93.9 %
N <sub>2</sub>	= 0.0 %	N <sub>2</sub>	= 0.0 %
C-Zahl	= 4.18	C-Zahl	= 4.21

Während durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 280° eine weitere Unterdrückung der sekundären Spaltreaktion, d.h. eine Verminderung der Olefinbildung nicht erreicht werden konnte, gelang es, nach einer weiteren Temperatursenkung auf 250° die Olefinbildung von 4.0 % bei 300°C und 280°C auf 1.3 % herabzusetzen. Für eine wirtschaftliche Verwendung des Verfahrens ist das von größter Wichtigkeit, da ja die im Endgas vorhandene Menge an Olefinen für eine Monochloridbildung bei nochmaligem Einsatz ausfällt, d.h. die Ausbeuten an Monochloriden geringer werden, während die an Dichloriden entsprechend steigen.

Versuchsbilanz:

		% der einge- setzten Menge	% der theoret. umsetzbaren Menge (348.0g)
<b>B u t a n</b>			
Eingesetzt	1044.0 g	100.0	
Gefunden			
In Form von Monochloriden	303.0 g	29.00	87.00
In Form von Dichloriden	24.9 g	2.40	7.16
Als Butan im Endgas	594.3 g	57.0	
Als Butylen im Endgas	8.1 g	0.77	
Als Butan im Reaktionsgas aus A-Kohle	65.8 g	6.3	
Als Butylen im Reaktionsgas aus A-Kohle	1.6 g	0.15	
Wiedergefundene Butanmenge	997.7 g	95.60	
Verlust	46.3 g	4.40	
<b>C h l o r</b>			
Eingesetzt	426.0 g	100.0	
Gefunden			
In Form von Monochloriden	188.7 g	44.3	
In Form von Dichloriden	31.5 g	7.4	
In Form von HCl	180.1 g	42.3	
Nicht umgesetztes Chlor	0.0 g	0.0	
Wiedergefundene Chlormenge	400.3 g	94.6	
Verlust	25.7 g	6.0	

Ergebnis: Auf Grund der durch den Versuch ermittelten Ergebnisse und der für Butan und Chlor aufgestellten Versuchsbilanz kann gesagt werden, daß durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 250°C die sekundäre Spaltreaktion:



weiterhin unterdrückt wurde. Dementsprechend konnte die unerwünschte Olefinbildung, die bei Reaktionstemperaturen von 300°C und 280°C immer noch 4.0 % ausmachte, bei 250°C auf 1.3 % herabgesetzt werden. In Bezug auf die Ausbeuten an Monochloriden auf den Butan- und Chlorumsatz, bezogen auf die theoretisch umsetzbare Menge, als auch auf die qualitative Zusammensetzung der Monochloridfraktionen, trat eine wesentliche Änderung durch die Temperatursenkung nicht ein.

c) Reaktionstemperatur 230°C.

Das günstige Ergebnis des bei 250°C durchgeführten Versuches gab die Anregung, durch eine weitere Senkung der Temperatur eine weitere günstige Beeinflussung des Reaktionsverlaufes zu erreichen. Zu diesem Zweck wurde die Temperatur auf 230°C herabgesetzt, während die übrigen Reaktionsbedingungen unverändert beibehalten wurden. Im Verlaufe der Versuchsdurchführung zeigte es sich dann, dass zu Anfang des Versuches ein vollständiger Chlorumsatz nicht stattfand. Nach einer Versuchsdauer von 15 Minuten konnte dann festgestellt werden, daß innerhalb dieses Zeitintervalls der Chlorumsatz quantitativ geworden war. Diese Tatsache ist nur dadurch zu erklären, daß infolge des stark exothermen Charakters der Chlorierungsreaktion innerhalb des Reaktionsrohres eine Temperatursteigerung auftrat, die dann den Chlorumsatz allmählich quantitativ werden liess. Eine praktische Anwendung der Reaktionstemperatur von 230°C kommt, infolge der oben geschilderten Umstände, nicht infrage.

Zusammenfassung II.

Durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur von 300°C über 280°C auf 250°C wird bei vollständigem Chlorumsatz die Olefinbildung, die bei 300°C und 280°C 4.0 % beträgt, auf 1.3 % herabgesetzt. Eine Steigerung aus Ausbeuten an Monochloriden tritt dagegen durch die Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 250°C nicht ein. Bei einer weiteren Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 230°C war der Chlorumsatz nicht mehr vollständig.

III. Einfluss der Raumgeschwindigkeit:

Da durch die Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 250°C wohl die Olefinbildung auf 1.3 % herabgesetzt werden konnte, eine Erhöhung der Ausbeute an Monochloriden, die etwa 90 Gew.% betrug, aber nicht erreicht wurde, und infolge des nicht mehr quantitativen



Reaktionsverlaufes die Reaktionstemperatur nicht weiter herabgesetzt werden konnte, wurde versucht, durch Erhöhung der Raumgeschwindigkeiten den qualitativen Reaktionsverlauf zu beeinflussen. Es wurde dabei von der Erwägung ausgegangen, dass durch den kürzeren Verbleib der gebildeten Reaktionsprodukte innerhalb des heißen Reaktionsrohres die Möglichkeit einer Chlorwasserstoffabspaltung zumindest verringert würde. Wenn, wie 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 und tertiären C-Atomen gebundene Wasserstoff der Chlorierungsreaktion zugänglicher ist, als der an primären C-Atomen gebundene, dann könnte, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der für den Reaktionsverlauf günstigen Temperatur von 250° und des günstigen molaren Mischungsverhältnisses  $C_4H_{10} : Cl_2 = 3 : 1$  durch eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit das Gleichgewicht in Richtung einer bevorzugten Bildung von 2-Chlorbutan und somit einer erhöhten Monochloridbildung verschoben werden. Die Versuche wurden deshalb unter den oben genannten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Durch Verkürzung des Reaktionsrohres, bzw. Erhöhung des Gasumsatzes, konnten die Raumgeschwindigkeiten entsprechend verändert werden. Die Raumgeschwindigkeit wurde nach folgender Formel errechnet:

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

Um den Einfluss der Raumgeschwindigkeit zu studieren, wurde die für einen stündlichen Gaseinsatz von 72 l  $C_4H_{10}$  + 24 l Chlor errechnete Raumgeschwindigkeit von 650 auf 1300 erhöht.

a) Raumgeschwindigkeit von 650 auf 1300 erhöht:

Versuchsbedingungen:

Strömungsgeschwindigkeit	Butan : 144 l/h
	Chlor : 48 l/h
Versuchstemperatur	250°
Mischungsverhältnis	$C_4H_{10} : Cl_2 = 3 : 1$
Volumen des Reaktionsrohres	148.50

Ergebnis: Die mit einer Raumgeschwindigkeit 1300 durchgeführten Versuche ergaben, dass ein quantitativer Chlorumsatz nicht mehr stattfand, die Raumgeschwindigkeit 1300 demnach zu groß war.

b) Raumgeschwindigkeit von 650 auf 975 erhöht:

Versuchsbedingungen:

Strömungsgeschwindigkeit Butan : 108 l/h  
Chlor : 36 l/h  
Versuchstemperatur 250°  
Mischungsverhältnis C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ; Cl<sub>2</sub> = 3 : 1  
Volumen des Reaktionsrohres

Ergebnis: Durch die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit auf 975 konnte eine Steigerung der Ausbeute an Monochlorbutanen nicht erreicht werden. Es zeigte sich aber, dass der qualitative Reaktionsverlauf insofern beeinflusst wurde, dass die Ausbeute an 2-Cl-Butan gegenüber der bei einer Raumgeschwindigkeit von 650, von 62.3 Gew.% auf 69.8 Gew.% gestiegen ist. In Bezug auf den Butan- und Chlorumsatz als auch in Hinsicht auf die Olefinbildung war ein wesentlicher Unterschied nicht festzustellen. Versuche, die den Einfluss der Raumgeschwindigkeit bei ungünstigeren Mischungsverhältnissen (2:1, 1:1) aufklären sollen, sind geplant und sollen demnächst durchgeführt werden.

Zusammenfassung III.

Bei Anwendung einer Raumgeschwindigkeit von 1300 ist der Umsatz des eingesetzten Chlors nicht mehr quantitativ. Die Anwendung einer Raumgeschwindigkeit von 975 führt zu keiner Erhöhung der Ausbeute an Monochloriden, beeinflusst aber den Reaktionsverlauf insofern, als die Ausbeute an 2-Cl-Butan innerhalb der Monochloridfraktion von 62.3 Gew.% bei einer Raumgeschwindigkeit von 650 auf 69.8 Gew.% erhöht wird.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Aufgabenstellung sollten die für eine maximale Ausbeute an Monochlorbutanen günstigsten Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Es sind im wesentlichen 2 Faktoren, die den Reaktionsverlauf in dieser Hinsicht beeinflussen und zwar:

- 1.) das molare Mischungsverhältnis von C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> : Cl<sub>2</sub> und
- 2.) die Reaktionstemperatur.

Durch Erhöhung des Mischungsverhältnisses von C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> : Cl<sub>2</sub> von 1 : 1 über 2 : 1 auf 3 : 1 steigt bei vollständigem Chlorumsatz die Aus-

beute an Monochloriden von 79,3 Gew.% über 85,0 Gew.% auf 89,7 Gew.% an. Die durch oxydative Nebenreaktionen hervorgerufene C-Abscheidung innerhalb des Reaktionsrohres, die zu starken Verstopfungen führen kann, wird durch Erhöhung des Mischungsverhältnisses von  $C_4H_{10} : Cl_2$  von 1 : 1 über 2 : 1 auf 3 : 1 vollständig ausgeschaltet. Während die auf einer Spaltreaktion beruhende Olefinbildung von 10,0 % über 7,9 % auf 4,0 % herabgesetzt wird, steigt der n-Butanumsatz von 57,4 % über 81,4 % auf 93,2 % der theoretisch umsetzbaren Menge an. Dementsprechend erhöhte sich die zu Monochloriden umgesetzte n-Butanmenge von 48,1 % über 72,2 % auf 86,1 %.

Eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur von  $300^{\circ}C$  auf  $280^{\circ}C$  hatte keine wesentliche Veränderung der Ergebnisse zur Folge. Während bei einer Reaktionstemperatur von  $250^{\circ}$ , bei vollständigem Chlorumsatz, die Olefinbildung von 4,0 % auf 1,5 % sinkt, tritt eine Steigerung der Ausbeute an Monochloriden aber nicht ein. Wird die Reaktionstemperatur weiterhin auf  $230^{\circ}C$  herabgesetzt, dann ist der Chlorumsatz nicht mehr vollständig.

Es wurde ferner festgestellt, dass bei Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von 650 auf 1300 der Chlorumsatz nicht vollständig war. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 975 tritt eine Änderung in Bezug auf Ausbeute an Monochloriden, sowie in Bezug auf Butan- und Chlorumsatz als auch Olefinbildung nicht ein, dagegen steigt die Ausbeute an 2-Chlorbutan innerhalb der Monochloridfraktion von 62,3 Gew.% bei einer Raumgeschwindigkeit von 650 auf 69,8 Gew.% an.

Literaturnachweis

- 1.) Ann. Chem. (Liebig) 144, 10
- 2.) Amer. Chem. I. 19, 243, (1897)
- 3.) Ind. Eng. Chem. 28, 333, (1936)
- 4.) Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 3337-42 (1932)
- 5.) Brit. Patent 372 028, 5.5.1931 (Bataafsche Petroleum Maatschappij)
- { Franz. Patent 745 543, 12.5.1933 (Bataafsche Petroleum Maatschappij)
- { Brit. Patent 399 991, 19.10.1933 (Bataafsche Petroleum Maatschappij)
- Franz. Patent 773 679, 23.11.1934 (I.G.Farben-industrie)
- U.S.A. Patent 1 421 733, 4.7.1922 (Walter O. Snelling)
- U.S.A. Patent 1 741 393, 31.12.1929 (E.E. Agres, B.A.S. Philadelphia)
- U.S.A. Patent 2 064 413, 1.2.1934 (L.H. Clark, Charpless Solvents Corporation Philadelphia)
- Franz. Patent 816 957, 29.1.1936 (I.G.Farben-industrie)
- Franz. Patent 1 818 251, 22.9.1937 (I.G.Farben-industrie)

Thermische Chlorierung von n-Butan.

Das Verhalten des gemischten Flüssigkeitsgemisches  
auf dem Gasdrucklauf.

$C_{2H_5} : Cl_2 = 3:1$

$C_{2H_5} : Cl_2 = 2:1$

$C_{2H_5} : Cl_2 = 1:1$

