

WOLFGANG SUNDERMEYER, OSKAR GLEMSER und KLAUS KLEINE-WEISCHEDE

Chemische Reaktionen in Salzschnelzen, VI¹⁾

Zur Darstellung des Vinylchlorids

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 27. Januar 1962)

Die für die Dehydrohalogenierung von 1.1- bzw. 1.2-Dichlor-äthan erforderliche Wärmeführung wird durch Verwendung von katalytisch wirksamen Salzschnelzen erreicht, wobei die Bildung von Acetylenverbindungen durch Anwesenheit von Quecksilbersalzen vermieden wird. Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen gelingt ebenfalls in quecksilberhaltigen Schnelzen. Die Kombination beider Methoden gestattet die Darstellung von Vinylchlorid aus 1.1-Dichlor-äthan und Acetylen in einer Verfahrensstufe.

Gegenüber dem seit langer Zeit großtechnisch durchgeführten Verfahren der Hydrohalogenierung von Acetylen an mit Quecksilbersalzen beladener Aktivkohle²⁾ gewinnt neuerdings die thermische Dehydrohalogenierung (Pyrolyse) von 1.1- bzw. 1.2-Dichlor-äthan zur Darstellung von Vinylchlorid stark an Interesse, zumal die genannten Ausgangssubstanzen als Folgeprodukte der sich ständig erweiternden Petrochemie leicht zugänglich geworden sind.

Während EBERLY³⁾ 1.2-Dichlor-äthan bei 300–550° über Alkali- oder Erdalkalichloride oder Chloride verschiedener Übergangsmetalle wie Zink, Cadmium oder Nickel leitet, setzt CONRAD⁴⁾ 1.1-Dichlor-äthan an Kobalt-, Nickel-, Platin- oder Palladiumsalzen oder -oxyden auf einem Trägermaterial aus aktivierter Tonerde bei Temperaturen bis 500° um. Die Ausbeuten beider Verfahren liegen zwischen 60 und 90%. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Wärmeführung der Reaktion, bei der überhitzte Stellen (Reaktorwände) vermieden werden sollten. RUMMERT⁵⁾ erreicht daher die Dehydrohalogenierung von 1.2-Dichlor-äthan bei 450–900° und einer Verweilzeit von 0.01–0.1 Sek. ohne Katalysator dadurch, daß er die benötigte Wärme durch Einblasen überhitzten Wasserdampfes zuführt. Gleichzeitig wird der entstandene Chlorwasserstoff als konzentrierte Salzsäure kondensiert und dem Reaktionsgemisch entzogen. Es wird eine Ausbeute von 97% bei einem Umsatz von 67% angegeben.

Nun kann man eine gute Wärmeführung der Dehydrohalogenierungsreaktion auch bei recht niedrigen Temperaturen dadurch erzielen, daß man in einem schnellen Wärme-

¹⁾ V. Mitteil.: W. SUNDERMEYER, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 100 [1962].

²⁾ R. E. KIRK und D. F. OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. **14**, S. 723 ff, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York 1955.

³⁾ FIRESTONE TIRE & RUBBER Co. (Erf.: K. C. EBERLY), Amer. Pat. 2875255 (21. 11. 56); C. A. **53**, 14000 f [1959].

⁴⁾ F. CONRAD, D.A.S. 1074568, D.A.S. 1075592.

⁵⁾ G. RUMMERT, D.A.S. 1100616.

austausch bewirkenden flüssigen Medium arbeitet. Hierzu sind geschmolzene Salze deshalb besonders geeignet, weil in ihnen Katalysatoren beliebiger Art, besonders aber die Halogenide der bereits genannten Nebengruppenelemente gut löslich und daher von besonders guter Wirksamkeit sind.

Leitet man beispielsweise in einer früher beschriebenen Apparatur⁶⁾ 1.1-Dichloräthan dampfförmig durch eine Salzschnmelze, bestehend aus Zinkchlorid und Kaliumchlorid (46 Mol% KCl) bzw. Zinkchlorid und Kupfer(I)-chlorid (15.3 Mol% CuCl) oder einem Gemisch aus allen drei Salzen, so erhält man Vinylchlorid mit einer Ausbeute von 80–97% bei einem Umsatz von 65–80% je nach der Höhe der Temperatur zwischen 230 und 360°. Bei einem Durchsatz von ca. 2 Mol pro Stunde genügt zum Erreichen der angegebenen Umsätze eine Schmelze von 12–15 cm Höhe, sofern man mit einem Begasungsrührer das mehrmalige Einblasen des Dampfes in die flüssige Phase bewirkt⁶⁾. Andernfalls muß eine höhere Schmelzsäule herangezogen und damit eine längere Verweilzeit erreicht werden. Der Umsatz des 1.2-Dichloräthans zu Vinylchlorid liegt bei dieser Verfahrensweise stets niedriger, nämlich bei ca. 50%, was auch durch einen Zusatz von Nickel-, Kobalt-, Eisen-, Cadmium- und anderen Chloriden der Übergangsmetalle nicht wesentlich verbessert werden konnte. Lediglich die Steigerung der Temperatur zeigt bei gleichzeitig beginnender thermischer Zersetzung und Abscheidung teerartiger Produkte an den Gefäßwänden einen Einfluß auf den Umsatz.

In geringen Mengen bildeten sich nebenher flüchtige Verbindungen mit einer Kohlenstoff-Dreifachbindung, vermutlich Chloracetylene bzw. Acetylen selbst. Um diese Reaktion zu vermeiden, wurden Versuche in einer $ZnCl_2/KCl$ -Schmelze mit ca. 5 Gew.% Quecksilber(II)-chlorid ausgeführt, die den gewünschten Erfolg zeigten.

Hiervon ausgehend wurde die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen untersucht. Bekanntlich haben die Katalysatoren, die aus einem Trägermaterial wie Aktivkohle und einem Schwermetallhalogenid, zumeist Salzen des Quecksilbers bestehen, nur eine relativ kurze Lebensdauer²⁾. Der Grund ist darin zu suchen, daß die katalytisch wirksamen Salze mit den gasförmigen Produkten aus der Reaktionszone transportiert werden, was wiederum mit der Zeit eine starke Temperaturerhöhung zum Aufrechterhalten der Reaktion erfordert. Auch hier erwies sich das Arbeiten in geschmolzenen Salzen, z. B. einer Kaliumchlorid/Quecksilber(II)-chlorid-Schnmelze (32 Mol-% KCl) oder besser in einer Kaliumchlorid/Zinkchlorid-Schnmelze mit einem Zusatz von ca. 5 Gew.-% Quecksilber(II)-chlorid als vorteilhaft. Der Katalysator zeigt keine Ermüdung, da das Quecksilber(II)-chlorid in der Schnmelze in für die Katalyse ausreichender Menge gelöst bleibt und nur einen geringen Dampfdruck hat. Acetylen und Chlorwasserstoff wurden im Verhältnis 1:1.1 in die bereits erwähnte Apparatur eingeleitet, wobei Vinylchlorid bei einem Umsatz von 70% mit ca. 90% Ausbeute erhalten wurde. Allerdings muß man in diesem System zum Einhalten des schnmelzflüssigen Zustandes von vornherein etwas oberhalb von 200° arbeiten.

Schließlich interessierte noch die Kombination der beiden vorgenannten Verfahrensweisen, um den bei der Dehydrohalogenierung von 1.1-Dichloräthan freiwerdenden Chlorwasserstoff direkt durch Anlagerung an Acetylen abzufangen. Hierzu

⁶⁾ IV. Mitteil.: W. SUNDERMEYER, Z. anorg. allg. Chem. 313, 290 [1962].

wurden die beiden Ausgangssubstanzen im Verhältnis 1:1 durch eine Schmelze geleitet, die wiederum aus Zinkchlorid, Kaliumchlorid und 5 Gew.-% Quecksilber(II)-chlorid bestand. Die Ausbeute an Vinylchlorid betrug 68,5%. Würde man die Ausbeute nur auf die Dehydrohalogenierung des verbrauchten 1.1-Dichlor-äthans beziehen, so ergäbe die Rechnung ca. 140%, ein Beweis dafür, daß ungefähr ein Drittel des Vinylchlorids aus der Reaktion des Acetylen mit abgespaltenem Chlorwasserstoff stammt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. In einem 3-l-Becher mit Planschliffdeckel wurden durch ungefähr 3 kg einer $ZnCl_2/KCl$ -Schmelze (Schmelzhöhe ca. 16 cm) innerhalb von 2,5 Stdn. 117,4 g 1.1-Dichlor-äthan dampfförmig geleitet. Ein Begasungsrührer⁶⁾ (2000 U/Min.) bewirkte den mehrfachen Kontakt des Gases mit der Schmelze, deren Temperatur auf 330° gehalten wurde. Während 26,5 g 1.1-Dichlor-äthan nicht umgesetzt wurden, konnten 56 g durch Wasserwäsche von Chlorwasserstoff befreites Vinylchlorid erhalten werden. Das entspricht einer Ausbeute von 97% bei einem Umsatz von 77%. Das Produkt wurde mittels IR-Spektrum auf Reinheit untersucht und zeigte einen Siedepunkt von $-13,5^\circ$. Der gleiche Versuch wurde bei 260° wiederholt und führte zu einer Ausbeute von 89%, bei einem Umsatz von 53%.

2. 176 g 1.1-Dichlor-äthan wurden bei 280° durch eine $ZnCl_2/CuCl$ -Schmelze, der noch 5 Gew. % $HgCl_2$ beigemischt waren, geleitet. Neben 40 g unverbrauchtem Ausgangsprodukt wurden 67 g Vinylchlorid erhalten. Ausb. 78%.

3. Durch die unter 1. genannte Schmelze wurden 125,7 g 1.2-Dichlor-äthan bei 260° geleitet. 84 g blieben unumgesetzt und 20 g Vinylchlorid wurden erhalten. Ausb. 76%, Umsatz 33,2%.

Der gleiche Versuch, bei 380° durchgeführt, ergab bei einem Umsatz von 74,5% eine Ausbeute von 85% (32 g unverbraucht, 51 g Vinylchlorid). In einzelnen Versuchen wurden der Schmelze bis zu 8 Gew.-% Nickel-, Kobalt-, Eisen- oder Cadmiumchlorid hinzugefügt. Der Umsatz erhöhte sich jedoch nicht.

4. Durch eine $ZnCl_2/KCl$ -Schmelze (2,5 kg) mit 5 Gew.-% $HgCl_2$ wurden bei 250° 4,6 l/Stde. Acetylen und 5 l/Stde. Chlorwasserstoff 6 Stdn. lang geleitet. Während 54 g Vinylchlorid entstanden, konnten 5,8 l HCl-freies Acetylen in einem Gasometer aufgefangen werden. Das entspricht einem Umsatz von 70% und einer Ausbeute von 89% (bez. auf umgesetztes C_2H_2). Die Schmelze war durch geringe Kohlenstoffabscheidung schwarz gefärbt.

5. 117,4 g 1.1-Dichlor-äthan und 23 l Acetylen wurden innerhalb von 5 Stdn. durch die eben genannte Schmelze geleitet. Neben 44 g unverbrauchtem 1.1-Dichlor-äthan konnten 63 g Vinylchlorid gewonnen werden, während der unverbrauchte Acetylenanteil an einer Quarzspitze abbrannte. Die Gesamtausbeute betrug 68,5%, bez. auf die Dehydrohalogenierung des verbrauchten 1.1-Dichlor-äthans dagegen 137%.