

## Zur Chlorierung von Alkanen. I

# Chromatographische Trennung der Chloralkane, die bei der Chlorierung von Hexakontan erhalten werden

Von H.-G. KÖNNECKE und P. HAHN

Mit 4 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Die bei der Chlorierung von Hexakontan ( $C_{26}$ ) erhaltenen Chlorierungsprodukte werden an einer Silicagelsäule getrennt. Dabei wird neben dem Einfluß der Aktivierungstemperatur vor allem der mittlere Porenradius und die mechanische Vorbehandlung des Gels auf die Trennwirksamkeit untersucht. Dadurch konnte gefunden werden, daß bei einem Gesamtchlorgehalt von 40% kein Rückparaffin mehr im Reaktionsprodukt enthalten ist.

Chlorierte Alkane finden zum Beispiel als Imprägnierungsmittel für Spezialtextilien, in der Papierindustrie, als Stockpunkterniedriger, als sekundäre Weichmacher in der Plastikindustrie oder als Schmiermittelzusätze für hohe Drucke Anwendung<sup>1)</sup>. Da die physikalischen Eigenschaften chlorierter Alkane durch die Gegenwart von reinem Alkan beeinflusst werden, interessierte bei den Untersuchungen vor allem die Frage, bis zu welchem Gesamtchlorierungsgrad noch Rückparaffin nachzuweisen ist. Daneben sollte eine Möglichkeit gefunden werden, die Konzentrationsabhängigkeit an Mono- und Dichlorid des Hexakontan vom Gesamtchlorierungsgrad zu bestimmen.

Für die Untersuchungen wurde ein durch fraktionierte Hochvakuumdestillation und Harnstoffaddition gewonnenes Hexakontan ( $C_{26}$ ) ver-

Tabelle 1  
Physikalische Eigenschaften des Hexakontan

	$n_D^{20}$	$E_{\text{Prot}}$	$\overline{MG}$
Literaturwerte.....	1,4312 <sup>3)</sup>	54,6°C <sup>2)</sup>	—
gemessene Werte .....	1,4311	55,8 °C	365

<sup>1)</sup> F. ASINGER, Chemie u. Technol. der Paraffine, Akad. Verl. Berlin 1955.

<sup>2)</sup> F. C. WHITMORE, JACS **64**, 1801 (1942).

<sup>3)</sup> G. EGLOFF, Physical Constants of Hydrocarbons, New York 1939.

wendet. Das Produkt besaß, verglichen mit den Literaturwerten, folgende physikalische Kenndaten:

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß die Chlorverteilung durch eine Gasverteilungsfritte nicht homogen genug ist<sup>4)</sup>. Deshalb verwendeten wir zur Chlorierung ein Reaktionsgefäß (Abb. 1), dessen Einsatz aus einem KPG-Rührer besteht. Er ist durch einen Kugelschliff mit der Chlorzuleitung verbunden und enthält am unteren Ende (Boden des Reaktionsgefäßes) zwei Kapillardüsen, durch die das Chlor austritt. In der Reaktionszone sind am KPG-Rührer in sich verdrehte Flügel versetzt angebracht, wodurch eine intensive Durchmischung verursacht wird.

Die Reaktionstemperatur stieg während der Chlorierung von 105° auf 130–140 °C, und die Strömungsgeschwindigkeit betrug 0,134 Mol Chlor/0,027 Mol Hexakontan/Stunde.

Die Chlorierungsprodukte wurden auf einer Silicagelsäule von 3 m Länge und 15 mm Durchmesser absteigend in Kohlenwasserstoff, Mono-, Di- und Polychloride getrennt. Dabei wird der nichtchlorierte Kohlenwasserstoff, Mono- und Dichlorid mit Petroläther (30/50) und die Polychlorparaffine mit Benzol eluiert<sup>4)</sup>.

Zur Festlegung der maximalen Trennwirkung wurde neben dem Einfluß der Aktivierungstemperatur des Silicagels, die Abhängigkeit vom mittleren Porenradius und von einer

mechanischen Vorbehandlung untersucht. Die Abb. 2 zeigt den Einfluß des mittleren Porenradius auf die Trennleistung von Silicagel. Man erkennt, daß an allen untersuchten Adsorptionsmitteln die Polychloride abgetrennt werden, eine Trennung in Hexakontan, Mono- und Dichlorid jedoch erst mit zunehmendem mittleren Porenradius bei 81 Å erreicht wird.

PRÜFER fand, daß die Benetzungswärme von Silicagel mit z. B. Methanol bei gemahlenem Gel größer als bei ungemahlenem gleichen

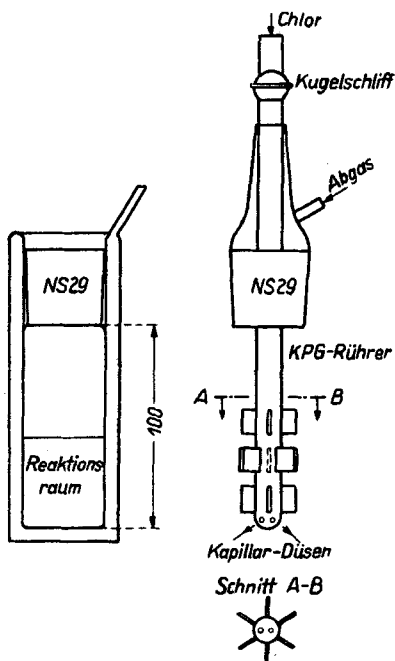


Abb. 1

<sup>4)</sup> P. HAHN, Dipl.-Arbeit Universität Leipzig 1961.

mittleren Korndurchmessers ist<sup>5)</sup>). Dabei wurde gleichzeitig festgestellt, daß durch den Mahlprozeß auch eine Erhöhung der Adsorptionsgeschwindigkeit erreicht wird. Dies wird durch eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche während des Mahlprozesses erklärt. Die Abb. 3 zeigt die Veränderung der Trennfähigkeit von Silicagel für chloriertes Hexakontan durch den Mahlvorgang.

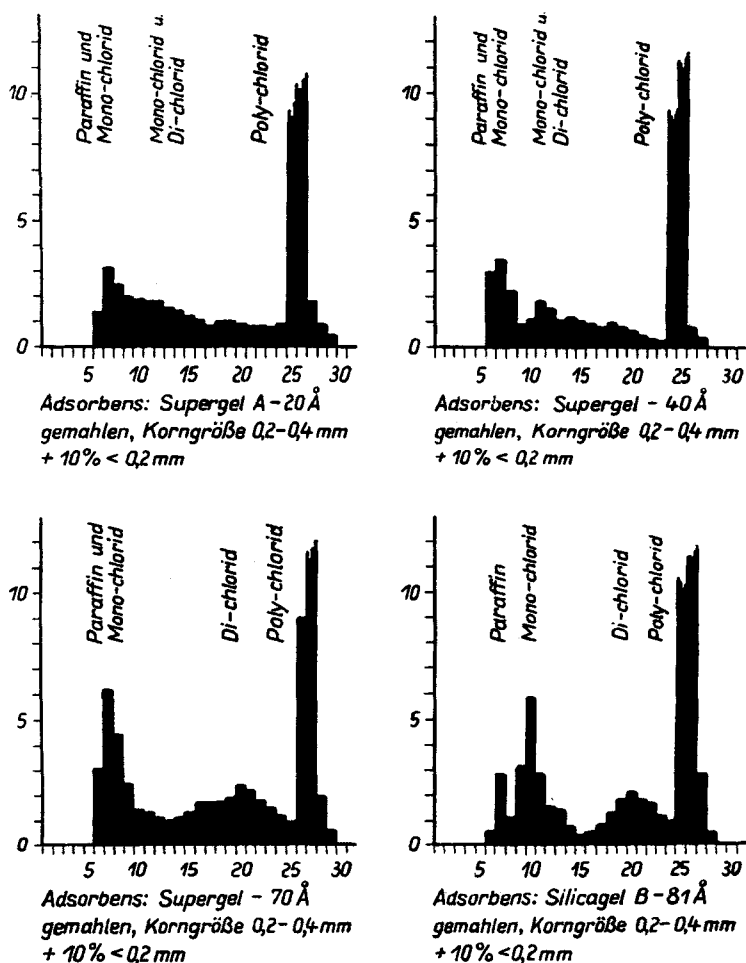


Abb. 2. Abhängigkeit der Trennleistung des Silicagels vom mittleren Porenradius

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde für die Trennung der bei der Chlorierung von C<sub>26</sub> erhaltenen Reaktionsprodukte ein Silicagel mit

<sup>5)</sup> I. PRÜFER, Dipl.-Arbeit Universität Leipzig 1959.

einem mittleren Kapillardurchmesser von 98 Å verwendet. Die Körnung betrug 1–6 mm, so daß das Gel vor der Aktivierung durch Mahlen und Aussieben auf die Korngröße von 0,2–0,4 mm unter Zusatz von 10% <0,2 mm gebracht werden mußte. Die Aktivierungszeit betrug bei 450 °C drei Stunden.

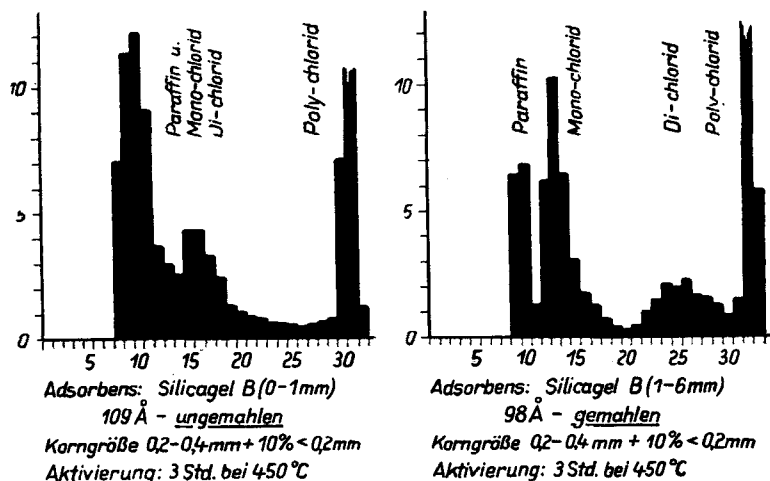


Abb. 3. Einfluß des Mahlens von Silicagel auf die Trennfähigkeit

Aus den erhaltenen Ergebnissen (Abb. 4) ist zu entnehmen, daß bei einem Chlorierungsgrad >40, d. h. mit mehr als 40 Gew.-% Chlor im

Tabelle 2

Die Änderung der Zusammensetzung des chlorierten Hexakontans in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad

Chlorierungsgrad (Σ Cl. Gew.-%)	Alkangehalt	Monochlorid	Dichlorid	Polychlorid
17,2	10,6	27,3	20,1	40,6
18,8	8,0	23,7	21,0	45,9
22,6	3,6	14,5	17,6	63,0
24,0	2,7	12,6	16,9	65,7
27,2	1,4	7,8	10,5	79,4
29,2	0,65	4,6	9,4	84,5
32,9	0,34	1,8	4,0	93,1
36,0	0,27	0,7	1,4	96,5
39,5	0,08	0,6	0,68	97,9
42,8	—	0,1	0,38	98,9
46,8	—	—	—	99,1

Reaktionsprodukt, kein „Rückparaffin“ mehr nachzuweisen ist. Früher wurde schon qualitativ nachgewiesen, daß bei der Chlorierung von Kogasin II bis zum theoretischen Gehalt von 1 g-Atom Chlor pro Mol Kohlenwasserstoff sich nicht nur Monochlorid bildet, sondern neben unangegriffenem Kogasin auch höherchlorierte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind<sup>1)</sup>. Beim Hexakontan entspricht dem theoretischen Monochlorid ein Chlorgehalt von 8%. Aber schon bei diesem geringen Chlorierungsgrad sind neben 34% Monochlorid 18% Polychlorid enthalten (Abb. 4). Der Gesamtchlorgehalt von 38,5% als Mindestchlorierungsgrad für ein Produkt ohne Rückparaffin entspricht einem Gehalt von 7g-Atomen Chlor pro Mol Hexakontan. Da sich die Werte (Tab. 2) aus der bei dem jeweiligen Chlorierungsgrad analytisch gefundenen Zusammensetzung ergeben, ist keine direkte Schlußfolgerung über das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten des reinen Hexakontans und seiner Chlorsubstitutionsprodukte unter den Bedingungen der thermischen Chlorierung möglich. Über die sich aus den Untersuchungen ergebenden kinetischen Folgerungen wird noch berichtet.

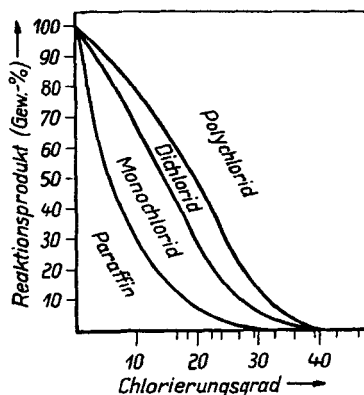


Abb. 4. Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Chlorierungsgrad bei der Chlorierung von  $C_{26}$ .

### Zusammenfassung

Die bei der thermischen Chlorierung von Hexakontan erhaltenen Reaktionsprodukte lassen sich säulenchromatographisch mit gemahlenem, aktiviertem Silicagel vom mittleren Porenradius 98 Å in Alkan, Mono-, Di- und Polychlorid trennen. Dabei wird zur Eluierung Petroläther und Benzol verwendet. Hierbei wurde unter anderen gefunden, daß bei einem Chlorierungsgrad von 40 kein „Rückparaffin“ mehr im Reaktionsprodukt nachzuweisen ist.

*Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1961.