

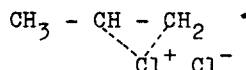
DIE DARSTELLUNG VON PROPYLENCHLORHYDRIN DURCH UMSETZUNG
VON PROPYLEN, CHLOR UND WASSERDAMPF IN DER GASPHERE

M. Baerns und G. Sticken

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Hannover

(Received in Germany 1 March 1969; received in UK for publication 17 March 1969)

Propylenchlorhydrin wird technisch in heterogener Phase durch gleichzeitiges Einleiten von Chlor und Propylen in Wasser hergestellt (1). Die Bildung von α - und β -Propylenchlorhydrin erfolgt hierbei nach W. MARKOWNIKOW (2) durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Propylen. Es kann aber auch durch Umsetzen von Propylen, Chlor und Wasserdampf in homogener Gasphase dargestellt werden, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird. Als Hauptprodukt dieser Reaktion entsteht neben Propylenchlorhydrin jedoch 1,2-Dichlorpropan sowie in untergeordnetem Maße 1,2,3-Trichlorpropan und β, β' -Dichlordiisopropyläther. Die Bildung der genannten Produkte mit Ausnahme des 1,2,3-Trichlorpropans steht im Einklang mit Reaktionsmechanismen, die von A.C. FYVIE (3) für die Reaktion in heterogenen Gas-Flüssigkeits-Systemen vorgeschlagen wurden und die zwanglos auf die hier untersuchte homogene Gasphasenreaktion übertragen werden können. Dabei wird im Gegensatz zu (1) eine Bildung von HOCl nicht vorausgesetzt, sondern als wesentlicher Reaktionsschritt die Bildung eines Ionenübergangskomplexes der Form



postuliert. Das gebildete 1,2,3-Trichlorpropan ist jedoch nach (4) bei der Umsetzung von Propylen und Chlor in der Gasphase ebenfalls zu erwarten. Es wurde der Einfluß der Konzentration der Reaktanten, der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur auf die Entstehung der einzelnen Produkte untersucht. Die Versuche erfolgten in einem ideal durchmischten Reaktor (Rührkessel) mit kontinuierlicher Zu- und Abführung der Reaktanten bzw. der entstehenden Produkte, wobei eine isotherme Reaktionsführung gewährleistet war.

Die Reaktanten traten gasförmig und mit Stickstoff verdünnt in den Rührkessel ein. Nach der Umsetzung wurde das Gasgemisch unmittelbar einem Gaschromatographen zur Analyse zugeführt; das Reaktionsgemisch durfte nicht zwischenzeitlich vor der Analyse kondensiert werden, da in der Flüssigphase eine Weiterreaktion eintrat, die insbesondere zur Bildung von Chloraceton führte (5).

Charakteristische Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Da sich zeigte, daß die Reaktionstemperatur zwischen 80 und 130 °C keinen meßbaren Einfluß auf die Entstehung der einzelnen Produkte hatte, und daß eine Variation der Reaktionszeit zwischen 10 und 40 sec keine Änderung der Konzentration der Reaktionsprodukte brachte, sind in den Tabellen nur Versuche für eine Reaktionstemperatur, nämlich 110 °C, und Reaktionszeiten im Bereich von 15 - 30 sec angegeben. Entscheidenden Einfluß auf die Bildung der verschiedenen Produkte hatte die Anfangskonzentration der einzelnen Reaktanten, wie im folgenden ausgeführt.

TABELLE 1

Die Abhängigkeit der Produktausbeuten η bezogen auf eingesetztes Propylen, des Umsatzes von Propylen $U_{C_3H_6}$ und der Selektivität des Propylenchlorhydrins $\sigma_{PCH} = \eta_{PCH} / U_{C_3H_6}$ von der Anfangskonzentration C_0 der in äquimolaren Mengen vorliegenden Reaktanten Propylen, Chlor und Wasser.

C_0 [Vol.-%]	η [%]				$U_{C_3H_6}$ [%]	σ_{PCH} [-]
	1,2-DCP ¹⁾	α -PCH ²⁾	1,2,3-TCP ³⁾	DPÄ ⁴⁾		
4,44	61,0	0,47	0,27	0,20	61,9	0,0076
5,00	65,1	0,55	0,34	0,20	66,2	0,0083
5,71	69,2	0,63	0,42	0,28	70,5	0,0089
6,69	72,5	0,85	0,49	0,36	74,2	0,0114
7,15	76,9	0,96	0,55	0,40	78,8	0,0122
7,71	77,4	0,96	0,57	0,44	79,4	0,0121

1) 1,2-Dichlorpropan

2) α -Propylenchlorhydrin

3) 1,2,3-Trichlorpropan

4) β, β' -Dichlordiisopropyläther

Tabelle 1 zeigt, daß bei der Reaktion mit gleichen Anfangskonzentrationen von Propylen, Chlor und Wasserdampf neben geringen Anteilen von α -Propylenchlorhydrin, 1,2,3-Trichlorpropan und β, β' -Dichlordiisopropyläther im wesentlichen 1,2-Dichlorpropan entsteht. Die Ausbeute η der einzelnen Produkte, definiert als das prozentuale Molverhältnis eines Produktes zum eingesetzten Propylen als Bezugskomponente, nimmt unter diesen Konzentrationsverhältnissen mit steigender Absolutkonzentration zu; man erkennt weiterhin, daß sich dabei die Produktzusammensetzung geringfügig zu Gunsten von Propylenchlorhydrin verschiebt, d.h. dessen Selektivität σ_{PCH} nimmt nur wenig zu;

$$\sigma_{PCH} = \eta_{PCH} / U_{C_3H_6}$$

hierbei ist η_{PCH} die Ausbeute an Propylenchlorhydrin bezogen auf eingesetztes Propylen und $U_{C_3H_6}$ der Umsatz des eingesetzten Propylens.

TABELLE 2

Die Abhängigkeit der Produktausbeute η bezogen auf eingesetztes Chlor, des Umsatzes von Chlor und der Selektivität des Propylenchlorhydrins $\sigma_{PCH} = \eta_{PCH} / U_{Cl_2}$ von dem Verhältnis der Anfangskonzentrationen von Propylen, Chlor und Wasserdampf bei annähernd konstanter Anfangskonzentration des Chlors.

C ₀ [Vol. %]			η [%]				U _{Cl₂} [%]	σ_{PCH} [-]
Cl ₂	C ₃ H ₆	H ₂ O	1,2-DCP ¹⁾	α -PCH ²⁾	β -PCH ⁵⁾	DPA ⁴⁾		
1,00	1,00	20,0	14,8	1,3	-	-	16,1	0,081
1,13	11,3	11,3	66,5	3,5	0,4	0,1	70,4	0,055
1,13	26,6	11,3	71,5	3,8	0,5	0,1	75,8	0,060
1,13	11,3	22,6	54,8	7,9	0,8	0,2	63,7	0,136
1,13	11,3	37,6	39,0	11,4	1,5	-	51,9	0,149

1,2,4) s. Tab. 1

5) β -Propylenchlorhydrin

Ist die Anfangskonzentration von Wasserdampf und Propylen sehr viel größer als die des Chlors, und ist zudem die absolute Chlorkonzentration gering, so wird die Bildung von Propylenchlorhydrin erheblich begünstigt. Hierzu sind in Tabelle 2 die entsprechenden experimentellen Ergebnisse für verschiedene Verhältnisse der Anfangskonzentration von Propylen, Chlor und Wasserdampf

bei annähernd gleicher Chloranfangskonzentration dargestellt. Der Tabelle ist weiterhin zu entnehmen, daß die Ausbeute an β,β' -Dichlor-diisopropyläther gegenüber der an Propylenchlorhydrin gering ist, wenn sie mit den in Tabelle 1 beschriebenen Verhältnissen verglichen wird. Ferner ergibt sich, daß die Ausbeute von 1,2-Dichlorpropan mit steigender Propylenkonzentration zu- und mit steigender Wasserdampfkonzentration abnimmt, während die Ausbeute an Propylenchlorhydrin in beiden Fällen ansteigt. Unter den in Tabelle 2 aufgeführten Bedingungen wurde kein 1,2,3-Trichlorpropan gebildet. Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse lassen erwarten, daß die Propylenchlorhydrinausbeute durch eine weitere Erhöhung der Wasserdampfkonzentration verbessert werden kann. Entsprechende Untersuchungen konnten wegen der mit den hohen Wassergehalten verbundenen Schwierigkeiten bei der erforderlichen gaschromatographischen Analyse (6) bislang nicht durchgeführt werden.

Anerkennung:

Herrn Prof. Dr. G. Schiemann (+), dem früheren Direktor des obengenannten Instituts, danken wir für seine wohlwollende Unterstützung der Arbeit und anregende Diskussionen.

Literatur

- 1) O. Jübermann, H. Le Blanc, Ch. Wagner
DAS 1156394 (1963); ref.: C.A. 60, 2759 (1964).
- 2) W. Markownikoff, Liebigs Ann.Chem. 153, 251 (1870).
- 3) A.C. Fyvie, Chem. and Ind. London, 1964, 384.
- 4) A.F. Dobrjanski, R.A. Gutner, M.K. Schtschigelskaja,
Chem.J.Ser.B.J.Angew.Chem. (russ.) 6, 1133 - 39 (1933);
ref.: C. 1934, II, 2326.
- 5) G. Sticken, Diplomarbeit, TH Hannover, 1966.
- 6) E. Leibnitz, H.G. Struppe, Handbuch der Gaschromatographie,
Verlag Chemie, Weinheim 1967.