

1

Aliphatische Zwischenprodukte

Arno Behr

mit Beiträgen von

Jörg Arnold, Philip Bahke, Arno Behr, Dietmar Dehn, Michael Dettmer, Markus Dugal, Achim Fischer, Roland Fornika, Matthias Frauenkron, Bernhard Gutsche, Andreas Heidbreder, Wilhelm Keim, Joachim Knebel, Johann-Peter Melder, Ingolf Mielke, Klaus Noweck, Gerit Pelzer, Sonja Rothstock, René Schöbel, Joachim Schuler, Christian Schulte, Albrecht Schwerin, Joachim Seuster, Gerhard Wegener und Andreas Wölfert

1	Einleitung	7
2	Halogenverbindungen	7
2.1	Chlorverbindungen	9
2.1.1	Methylchlorid	11
2.1.1.1	Hydrochlorierung von Methanol	12
2.1.1.2	Verwendung	13
2.1.2	Methylenchlorid	13
2.1.2.1	Methanchlorierung	13
2.1.2.2	Oxychlorierung von Methan	17
2.1.2.3	Verwendung	17
2.1.3	Chloroform	17
2.1.4	Tetrachlorkohlenstoff	17
2.1.4.1	Stöchiometrische Methanchlorierung	18
2.1.4.2	Chlorierung von Schwefelkohlenstoff	18
2.1.4.3	Chlorolyse-Reaktionen	18
2.1.4.4	Verwendung	19
2.1.5	Ethylchlorid	19
2.1.6	1,2-Dichlorethan	20
2.1.6.1	Chloraddition an Ethen	21
2.1.6.2	Oxychlorierung von Ethen	22
2.1.6.3	Verwendung	24
2.1.7	Vinylchlorid	25
2.1.7.1	1,2-Dichlorethan-Spaltung	25
2.1.7.2	Andere Verfahren	27
2.1.7.3	Kombinationsprozesse	27

Winnacker/Küchler. *Chemische Technik: Prozesse und Produkte.*

Herausgegeben von Roland Dittmeyer, Wilhelm Keim, Gerhard Kreysa, Alfred Oberholz

Band 5: *Organische Zwischenverbindungen, Polymere.*

Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

ISBN: 3-527-30770-2

2 | 1 Aliphatische Zwischenprodukte

- 2.1.7.4 Verwendung 28
- 2.1.8 1,1,1-Trichlorethan und 1,1-Dichlorethen 28
- 2.1.9 Trichlorethen und Tetrachlorethen 30
- 2.1.10 Allylchlorid 32
- 2.1.11 Chloropren 33
- 2.1.12 Längerkettige Chloraliphaten 34
- 2.2 Fluorverbindungen 35

3 Alkohole 38

- 3.1 Kurzkettige Alkohole (C₂ bis C₄) 39
 - 3.1.1 Ethanol 42
 - 3.1.1.1 Indirekte Hydratisierung von Ethen 43
 - 3.1.1.2 Direkte Hydratisierung von Ethen 43
 - 3.1.1.3 Neue Verfahrensentwicklungen 45
 - 3.1.1.4 Verwendung 45
 - 3.1.2 Propanole 46
 - 3.1.2.1 *n*-Propanol 46
 - 3.1.2.2 Isopropanol 47
 - 3.1.3 Butanole 50
 - 3.1.3.1 *n*-Butanol und Isobutanol 51
 - 3.1.3.2 *Sek*- und *tert*-Butanol 51
 - 3.1.3.3 Verwendung 53
 - 3.1.4 Allylalkohol 53
 - 3.1.4.1 Herstellungsverfahren 53
 - 3.1.4.2 Verwendung 54
- 3.2 Langkettige Alkohole 55
 - 3.2.1 Gesättigte lineare Alkohole 56
 - 3.2.1.1 Natürliche Rohstoffe 56
 - 3.2.1.2 Hydrierung von Fettsäuren und Fettsäureestern 57
 - 3.2.1.3 Ziegler-Alkohol-Verfahren 61
 - 3.2.1.4 Hydroformylierung 65
 - 3.2.1.5 Sonstige Herstellungsverfahren 67
 - 3.2.2 Ungesättigte lineare Alkohole 69
 - 3.2.3 Verzweigte Alkohole 70
- 3.3 Cyclische Alkohole 70
 - 3.3.1 Cyclohexanol und Cyclohexanon 70
 - 3.3.1.1 Herstellungsverfahren 71
 - 3.3.1.2 Verwendung 74
 - 3.3.2 Cyclododecanol und Cyclododecanon 74
 - 3.3.2.1 Herstellungsverfahren 75
 - 3.3.2.2 Verwendung 75
- 3.4 Mehrwertige Alkohole 77
 - 3.4.1 Dirole 77
 - 3.4.2 Triole und Tetrole 79

4 Ether 82

- 4.1 Nichtcyclische Ether 83
 - 4.1.1 Dimethylether 83
 - 4.1.2 Diethylether 83
 - 4.1.3 Methyl-*tert*-butylether 83
- 4.2 Cyclische Ether 86
 - 4.2.1 Tetrahydrofuran 86
 - 4.2.2 1,4-Dioxan 86

5 Epoxide 88

- 5.1 Ethenoxid 89
 - 5.1.1 Herstellungsverfahren 89
 - 5.1.1.1 Chlorhydrinverfahren 89
 - 5.1.1.2 Direktoxidation von Ethen 90
 - 5.1.2 Anwendungen und Derivate 94
 - 5.1.2.1 Ethylenglykol und oligomere Glykole 95
 - 5.1.2.2 Alkylglykolether 96
 - 5.1.2.3 Polyethoxylate 97
 - 5.1.2.4 Ethanolamine 97
- 5.2 Propylenoxid 98
 - 5.2.1 Herstellung über Chlorhydrinverfahren 99
 - 5.2.2 Herstellung über indirekte Oxidationsverfahren 103
 - 5.2.2.1 Koppelproduktverfahren 103
 - 5.2.2.2 Koppelproduktfreie Verfahren 108
 - 5.2.3 Neue Verfahrensentwicklungen – Direktoxidationsverfahren 111
 - 5.2.4 Anwendungen 113
- 5.3 Epichlorhydrin 115

6 Aldehyde 116

- 6.1 Gesättigte Aldehyde 116
 - 6.1.1 Formaldehyd 116
 - 6.1.1.1 Oxidative Dehydrierung von Methanol 118
 - 6.1.1.2 Oxidation von Methanol 120
 - 6.1.1.3 Verwendung 121
 - 6.1.2 Acetaldehyd 122
 - 6.1.2.1 Wacker-Hoechst-Verfahren 122
 - 6.1.2.2 Dehydrierung von Ethanol 127
 - 6.1.2.3 Acetaldehyd aus Methanol oder Methylacetat 128
 - 6.1.2.4 Verwendung 128
 - 6.1.3 Butanale 129
 - 6.1.3.1 Low-Pressure Oxo-Verfahren 131
 - 6.1.3.2 Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren 132
 - 6.1.3.3 Verwendung 134
- 6.2 Ungesättigte Aldehyde 135
 - 6.2.1 Acrolein 135

4 | 1 Aliphatische Zwischenprodukte

- 6.2.1.1 Katalysatoren 136
- 6.2.1.2 Verfahren 137
- 6.2.1.3 Neue Entwicklungen 138
- 6.2.1.4 Verwendung 139
- 6.2.2 Crotonaldehyd 139
- 6.2.3 2-Ethylhexenal 141
- 6.3 Glyoxal 143

7 Ketone 143

- 7.1 Aceton 144
 - 7.1.1 Cumolverfahren 144
 - 7.1.2 Dehydrierung von Isopropanol 145
 - 7.1.3 Oxidation von Propen 147
 - 7.1.4 Verwendung 148
- 7.2 Methylethylketon 148
 - 7.2.1 Herstellungsverfahren 149
 - 7.2.2 Verwendung 149
- 7.3 Methylisobutylketon 150
 - 7.3.1 Herstellung 150
 - 7.3.2 Verwendung 151

8 Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate 151

- 8.1 Ameisensäure 152
- 8.2 Essigsäure 154
 - 8.2.1 Oxidation von Acetaldehyd 156
 - 8.2.2 Oxidation von Kohlenwasserstoffen 158
 - 8.2.3 Carbonylierung von Methanol 160
 - 8.2.3.1 BASF-Cobalt-Prozess 161
 - 8.2.3.2 Monsanto-Rhodiumverfahren 162
 - 8.2.3.3 BP-Cativa-Prozess 163
 - 8.2.4 Weitere Verfahren zur Essigsäureherstellung 166
 - 8.2.5 Verwendung 168
 - 8.2.6 Essigsäureester 169
 - 8.2.7 Vinylacetat 171
 - 8.2.7.1 Herstellung 171
 - 8.2.7.2 Verwendung 175
 - 8.2.8 Essigsäureanhydrid 175
 - 8.2.8.1 Herstellung 175
 - 8.2.8.2 Verwendung 177
 - 8.2.9 Keten und Diketen 178
 - 8.2.10 Chloressigsäuren 179
 - 8.2.11 Glykolsäure und Glyoxylsäure 180
 - 8.2.12 Peressigsäure 181
- 8.3 C₃-Säuren 182
 - 8.3.1 Propionsäure 183

- 8.3.1.1 Herstellung 183
- 8.3.2 Milchsäure 184
- 8.4 Fettsäuren 185
 - 8.4.1 Native Fettsäuren 186
 - 8.4.1.1 Hydrolyse von Ölen und Fetten 186
 - 8.4.1.2 Fettsäurehärtung 187
 - 8.4.2 Synthetische Fettsäuren 188
 - 8.4.3 Spezielle Fettsäuren 188
 - 8.4.3.1 Oleochemische Dicarbonsäuren 188
 - 8.4.3.2 Dimerfettsäuren 189
 - 8.4.3.3 Fettsäuren für Gesundheit und Ernährung 190
 - 8.4.3.4 Konjugierte Linolsäure 191
 - 8.4.4 Fettsäure-Derivate 191
 - 8.4.4.1 Fettsäureester 192
 - 8.4.4.2 Fettamine 196
 - 8.4.4.3 Fettsäureamide 197
- 8.5 Verzweigte Carbonsäuren 197
- 8.6 Dicarbonsäuren 198
 - 8.6.1 Adipinsäure 201
 - 8.6.2 Adiponitril 204
 - 8.6.2.1 Herstellung aus Adipinsäure 205
 - 8.6.2.2 Herstellung aus Butadien 205
 - 8.6.2.3 Herstellung aus Acrylnitril 207
- 8.7 Ungesättigte Carbonsäuren 210
 - 8.7.1 Acrylsäure und Acrylsäureester 210
 - 8.7.2 Acrylnitril 217
 - 8.7.3 Acrylamid 220
 - 8.7.4 Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester 221
 - 8.7.5 Spezialacrylate und -methacrylate 225
- 8.8 Ungesättigte Dicarbonsäuren 231

9 Amine 234

- 9.1 Herstellungsverfahren 235
 - 9.1.1 Alkoholaminierung 235
 - 9.1.2 Reduktive Aminierung 235
 - 9.1.3 Nitrilhydrierung 236
 - 9.1.4 Hydroaminierung 236
 - 9.1.5 Sonstige Herstellungsprozesse 236
 - 9.1.6 Übersicht über die Herstellungsverfahren 237
- 9.2 Synthese kurzkettiger Amine 238
 - 9.2.1 Methylamine 238
 - 9.2.2 C₂-C₆-Alkylamine 239
 - 9.2.3 Spezialamine 240
 - 9.2.4 *tert*-Butylamin 240
- 9.3 Fettamine 241

6 | 1 *Aliphatische Zwischenprodukte*

- 9.4 Ethylenamine 241
- 9.5 Hexamethyldiamin 242
- 9.6 Cyclische Amine 244

10 Isocyanate 244

11 Schwefelverbindungen 247

- 11.1 Dialkylsulfate 247
- 11.2 Sulfonsäuren und Sulfonate 248
- 11.3 Thiole 250

12 Metallorganische Verbindungen 250

- 12.1 Lithiumorganische Verbindungen 251
- 12.2 Magnesiumorganische Verbindungen 252
- 12.3 Bor- und Aluminiumorganische Verbindungen 252
- 12.4 Silicium-, Zinn- und Bleiorganische Verbindungen 254

13 Literatur 255

1**Einleitung**

Das folgende Kapitel über die aliphatischen Zwischenprodukte der industriellen organischen Chemie wurde von 25 Fachleuten aus den verschiedensten Bereichen von Industrie und Hochschule verfasst. Obwohl eine gewissen Subjektivität der Betrachtungsweise nicht ausgeschlossen werden kann, haben sich die Autoren bemüht, nach möglichst einheitlichen Kriterien eine knappe Übersicht über die ökonomisch wichtigsten aliphatischen Verbindungen zu geben. Im Mittelpunkt der Beschreibungen stehen die Herstellungsverfahren, die heute die größte Bedeutung haben. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit wurden auch aussichtsreiche neue Verfahrensalternativen erwähnt, die in naher Zukunft realisiert werden könnten. Wo immer sinnvoll und möglich, wurden übersichtliche Fließschemata, aktuelle Wirtschafts- und Sicherheitsdaten sowie Literaturzitate angegeben.

Der Aufbau des Kapitels »Aliphatische Zwischenprodukte« folgt der letzten Auflage des Winnacker-Küchler, in der eine Unterteilung in halogenhaltige, sauerstoffhaltige, stickstoffhaltige, schwefelhaltige und metallhaltige Verbindungen vorgenommen wurde. In vielen dieser Unterkapitel wird auf unterschiedliche Rohstoffalternativen hingewiesen, deren relative Wichtung sich jedoch durch gezielte Weiterentwicklungen von Technologien und Katalysatoren immer wieder ändern kann. Ebenfalls sind Querverweise zu den wichtigsten Folgeprodukten angegeben, deren genauere Darstellung in anderen Winnacker-Küchler-Bänden zu finden ist.

2**Halogenverbindungen**

Die wichtigsten Halogenderivate der Alkane und Alkene sind die Chlor-Derivate. Besonders Vinylchlorid hat als Ausgangsmaterial für Polyvinylchlorid eine hohe technische und wirtschaftliche Bedeutung. Fluor- und Chlorfluor-Derivate werden in deutlich geringerem Ausmaß produziert. Sie stellen jedoch aufgrund ihrer besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften wichtige Zwischen- und Endprodukte dar. Aliphatische Brom- und Iodverbindungen werden aus Kostengründen nur in geringen Mengen hergestellt und haben nur als hochwertige Spezialprodukte Bedeutung.

Für die Vielzahl der möglichen Fluor- und Chlorfluor-Derivate von Methan und Ethan ist zur Vereinfachung der Kennzeichnung ein dreistelliger Zahlencode entwickelt worden, wobei die erste Ziffer plus eins die Anzahl der C-Atome (0 wird weggelassen), die zweite Ziffer minus eins die Anzahl der H-Atome und die dritte Ziffer die Anzahl der Fluoratome bedeuten; die nicht genannten, übrigen Atome sind Chloratome. Diese Kennzahl wird entweder allgemein mit dem vorangestellten Buchstaben *R* (= refrigerant) oder aber mit der vom Hersteller angegebenen Handelsbezeichnung versehen. So wird die Verbindung CF_2Cl_2 allgemein als R12 oder als Frigen-12 bezeichnet.

Daneben gibt es noch weitere Bezeichnungen, wie etwa die Halonkennzeichnung für bromhaltige Verbindungen. Hierbei wird ein vierstelliger Zahlencode verwendet: Die erste Ziffer steht für die Anzahl der C-Atome, die zweite für die Anzahl der F-Atome, die dritte für die Anzahl der Cl-Atome und die vierte für die Anzahl der Br-Atome.

In den vergangenen Jahren gab es durch das Inkrafttreten des Montreal-Protokolls zum Schutz der Ozonschicht im Jahr 1989 teilweise drastische Produktionseinbrüche einiger halogenerter, kurzkettiger Alkane und Alkene. Das Montreal-Protokoll verpflichtete die Industrienationen, die Produktion von ozonschädigenden Verbindungen ab 1999 einzustellen. Diese Einschränkungen betreffen jedoch nur neu produzierte Substanzen, die nicht als Ausgangsmaterial für Folgeprodukte wie Monomere oder Polymere dienen.

Vom Montreal-Protokoll betroffen sind, geordnet nach stratosphärischem Ozonabbaupotenzial (Ozone Depletion Potential, ODP), folgende Verbindungen: Die Halone 1211 (CF_2ClBr), 1301 (CF_3Br) und 2402 ($\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$), Kohlenstofftetrachlorid, alle Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), Methylbromid, alle Bromfluorkohlenwasserstoffe (BFKW), 1,1,1-Trichlorethan und alle teilhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW).

Der ODP-Wert einer Verbindung ist definiert als Quotient des Ozonabbaupotenzials von 1,0 kg der Verbindung und des Ozonabbaupotenzials von 1,0 kg R11 (CCl_3F). R11 hat damit definitionsgemäß einen ODP-Wert von 1,0.

Die HFCKW haben aufgrund ihres Wasserstoffgehalts eine geringere chemische Stabilität und daher ein niedrigeres Ozonabbaupotenzial. Alle Fluorkohlenwasserstoffe (FKW) und perfluorierten Kohlenstoffverbindungen sind durch das Fehlen von Chlor- und Bromatomen nicht ozonschädigend. Abbildung 2.1 zeigt ODP-Werte einiger wichtiger organischer Halogenverbindungen [2.1].

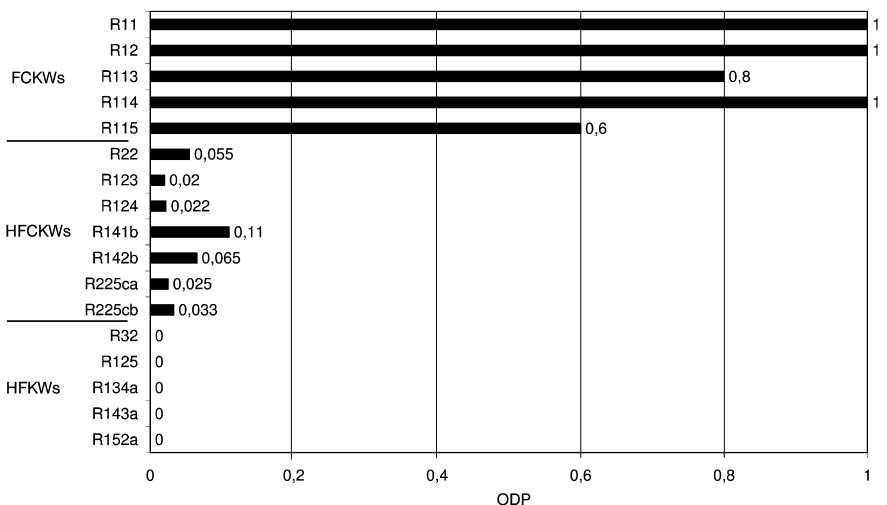


Abb. 2.1 Ozonabbaupotenzial (ODP) wichtiger Halogenverbindungen

2.1

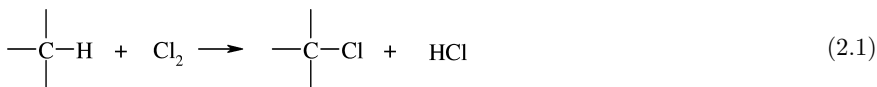
Chlorverbindungen

Die Einfügung von Chlor in Alkane oder Alkene kann über unterschiedliche Reaktionen erfolgen. Als Alkane oder Alkene können Kohlenwasserstoffe eines großen Molekularbereichs, bis etwa C_{30} , eingesetzt werden. Tabelle 2.1 zeigt eine Auflistung der wichtigsten großtechnisch produzierten Chloraliphaten.

Zur Produktion der Chlormethan-Derivate wird überwiegend Methan verwendet, bei den chlorierten C_2 -Verbindungen ist Ethen die übliche Ausgangssubstanz. Die historischen Synthesen dieser C_2 -Verbindungen auf der Basis von Ethin spielen heute keine große Rolle mehr und werden deshalb nur noch am Rande erwähnt.

Chlorierte Alkane und Alkene können nach einer Reihe von Verfahren hergestellt werden. Die wichtigsten Reaktionen sind die substituierende Chlorierung, die Oxychlorierung, die Chlorolyse von (Chlor-) Kohlenwasserstoffen, die Chloraddition an C-C-Mehrfachbindungen, die Hydrochlorierung von Alkoholen oder ungesättigten Verbindungen und die Dehydrochlorierung mehrfach chlorierter Kohlenwasserstoffe.

Die *substituierende Chlorierung* von gesättigten Kohlenwasserstoffen erfolgt nach bekannten Methoden der Radikalchemie, z. B. durch Anwendung höherer Temperaturen (Gl. (2.1)):



Tab. 2.1 Produktions-Kapazitäten aliphatischer Halogenverbindungen in Westeuropa (2001/2002)

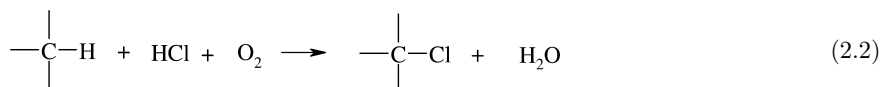
Produkt	Kapazität (1000 t a ⁻¹)
1,2-Dichlorethan	11000
Vinylchlorid	6000
Chloroform	735 ^a
Methylenchlorid	735 ^a
Methylchlorid	533
Tetrachlorethen	317
Chlordifluormethan (R22)	261 ^b
Trichlorethen	228
1,1-Dichlor-1-fluorethan (R141b)	128 ^b
1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a)	112 ^b
Chlorparaffine	120 ^b
Tetrachlorkohlenstoff	52 ^c
1,1,1-Trichlorethan	40 ^c

^a Methylenchlorid und Chloroform zusammen

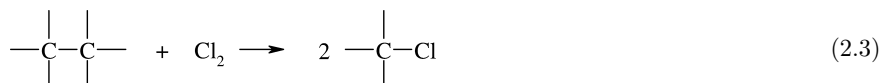
^b 1998/1999

^c nur noch als Vorstufe

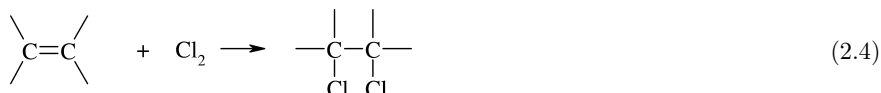
Die *Oxychlorierung von Alkanen* erfolgt mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff. Sie wird bei 400–450 °C in kupferhaltigen Salzschnmelzen durchgeführt (Gl. (2.2)):



Die *Chlorolyse von Kohlenwasserstoffen* (und chlorhaltigen Verbindungen) beinhaltet als wesentlichen Reaktionsschritt die chlorierende Spaltung von C–C-Einfachbindungen. Sie wird bei 500–700 °C drucklos oder unter Druck katalysatorfrei durchgeführt (Gl. (2.3)):



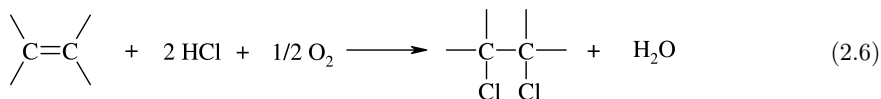
Die *Chloraddition an Mehrfachbindungen* erfolgt in der Flüssig- oder Gasphase bei Temperaturen unter 100 °C. Die Reaktion kann mit Metallchloriden (FeCl₃, HgCl₂) katalysiert werden (Gl. (2.4)):



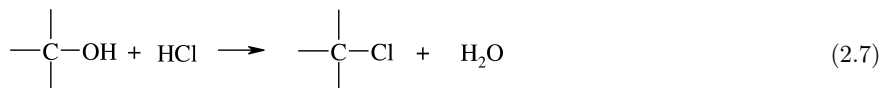
Die *Hydrochlorierung von Mehrfachbindungen* verläuft bei Temperaturen von 150–250 °C an Metallchlorid-Katalysatoren wie FeCl₃ oder HgCl₂. Die Reaktion ist exotherm und wird durch einen polaren Mechanismus unter Einhaltung der Markownikow-Regel beschrieben (Gl. (2.5)):



Die *Oxychlorierung von Mehrfachbindungen* läuft bei Temperaturen oberhalb von 180 °C in der Gas- oder Flüssigphase an Kupferchlorid enthaltenden Katalysatoren ab (Gl. (2.6)):

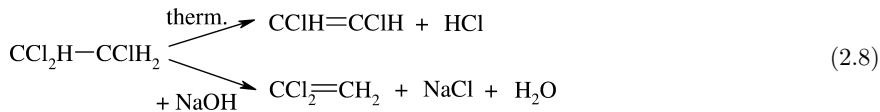


Die *Hydrochlorierung von Alkoholen* wird in der Gas- oder in der Flüssigphase bei 280–350 °C unter geringem Überdruck an Aluminiumoxidkatalysatoren durchgeführt (Gl. (2.7)):



Die *Dehydrochlorierung* mehrfach chlorierter Kohlenwasserstoffe erfolgt thermisch bei Temperaturen über 350 °C oder katalytisch (BaCl₂/Aktivkohle) bei Tem-

peraturen unter 350 °C. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Alkali bei Temperaturen um 100 °C; dies führt dann gelegentlich zu anderen Produkten als die thermische Dehydrochlorierung. Ein Beispiel hierfür zeigt Gleichung (2.8):



Die Chlorierungsreaktionen sind durchweg exotherm. Für die Betriebssicherheit ist daher die Beherrschung der hohen Reaktionswärmen von größter Bedeutung. Technisch wird die Temperaturkontrolle durch hohe Kohlenwasserstoff/Chlor-Verhältnisse, Zugabe von Inertkomponenten und spezielle Reaktorkonstruktionen erreicht.

Bei Chlorierungs- und Dehydrochlorierungsreaktionen entstehen mindestens äquimolare Mengen Chlorwasserstoff als Koprodukt, das mit hohen Kosten durch Absorption in wässriger Salzsäure bzw. durch Druckdestillation entfernt werden muss. Eine weitere Alternative ist die chemische Umsetzung des HCl in nachfolgenden Reaktionen. Hierzu hat sich besonders die Oxychlorierungsreaktion bewährt, bei der HCl/O₂ chloranalog reagieren.

Typisch bei Chlorierungsverfahren sind Materialprobleme durch hohe Temperaturen in Kombination mit wässriger Salzsäure. Daher sind korrosionsfeste Ausführungen einzelner Apparateile ein weiteres Kennzeichen von Chlorierungsverfahren.

Die aliphatischen Chlorverbindungen sind durch geringe Brennbarkeit und gute thermische Stabilität gekennzeichnet. Mittlerweile werden aber fast alle halogenierten Alkan- und Alken-Derivate als potenziell krebserregend eingestuft:

Chlorparaffine (C₁₀–C₁₃), Chlorethan, Chloroform, 1,1-Dichlorethen, Methylchlorid, Methylenechlorid, Tetrachlorethen, Tetrachlormethan: Krebserzeugend/Kategorie 3; Allylchlorid: Krebserzeugend/Kategorie 3B; Chloropren, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen: Krebserzeugend/Kategorie 2; Vinylchlorid: Krebserzeugend/Kategorie 1 (Stand: 5/2003).

2.1.1

Methylchlorid

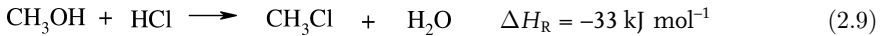
Methylchlorid (Monochlormethan) [74-87-3] ist ein hochentzündliches, farbloses Gas mit einem Siedepunkt von –24 °C. Der Flammpunkt liegt unterhalb von –21 °C. Methylchlorid wurde als krebserzeugend/Kategorie 3 eingestuft; der MAK-Wert beträgt 50 ppm (Stand: 5/2003).

Die technische Herstellung von Methylchlorid erfolgt nach zwei Verfahren: durch Chlorierung von Methan und durch Hydrochlorierung von Methanol (sog. »Methanolveresterung«). Das heute vorherrschende Verfahren ist die thermische Methanchlorierung (vgl. Abschnitt 2.1.2.1), die alle vier möglichen Chlor-Derivate des Methans liefert (CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄). Weil bei diesem Verfahren in großen Mengen Chlorwasserstoff anfällt, gewinnt die alternative Methanolhydrochlorierung

an Bedeutung. Besonders wirtschaftlich ist aber die Kombination beider Verfahren, da damit Chlormethan-Derivate ohne größeren Chlorwasserstoff-Anfall hergestellt werden können. Für Methylchlorid wird in den kommenden Jahren ein Verbrauchsanstieg von 2–3 % pro Jahr vorhergesagt.

2.1.1.1 Hydrochlorierung von Methanol

Die Hydrochlorierung von Methanol kann in der Gas- oder in der Flüssigphase durchgeführt werden (Gl (2.9)):



In der Gasphase arbeitet man mit Festbett- oder Wirbelbett-Katalysatoren aus Aluminiumoxid bei 280–350 °C und einem Druck von 5 bar. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist erster Ordnung bezüglich der Chlorwasserstoff-Konzentration und nahezu unabhängig vom Methanol-Partialdruck. Die Reaktion ist mit ca. 33 kJ pro Mol umgesetztes Methanol exotherm, sodass für eine gute Wärmeabfuhr zu sorgen ist. Bewährt haben sich Röhrenreaktoren mit einem Wärmeträgerkreislauf. Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht zu etwa 0,2–1 % Dimethylether. Da Methylchlorid und Dimethylether wegen Azeotropbildung destillativ nicht getrennt werden können, muss der Ether mit konzentrierter Schwefelsäure ausgewaschen werden. Nach diesem Verfahren (Abb. 2.2) wird eine Methylchlorid-Selektivität von 98 % erreicht.

Verfahrensbeschreibung

Methanol und ein Überschuss an Chlorwasserstoff durchströmen die Vorwärmer (1) und (2) und den Überhitzer (3) und werden in den Reaktor (4) eingespeist. Die freiwerdende Reaktionswärme wird durch einen Wärmeträgerkreislauf (Öl) abgeführt. Die heißen Reaktionsgase gelangen in ein Quenchsystem (5), wo sie mit 30%iger Salzsäure gekühlt werden, um den größten Teil des Reaktionswassers als

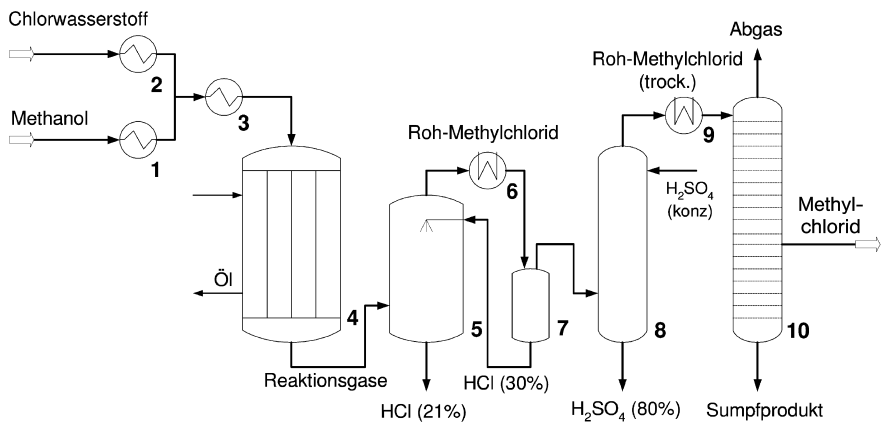


Abb. 2.2 Herstellung von Methylchlorid durch Hydrochlorierung von Methanol

1, 2 Vorwärmer, 3 Überhitzer, 4 Reaktor, 5 Quench, 6 Kühler, 7 Salzsäureabscheider, 8 Wäscher, 9 Solekühler, 10 Destillationskolonne

21%ige Salzsäure auszuschleusen. Nach weiterer Kühlung im Kühler (6) kondensiert im Salzsäureabscheider (7) die zum Quench geführte 30%ige Salzsäure aus den Reaktionsgasen aus. Zur Resttrocknung und Entfernung des gebildeten Dimethylethers wird das Roh-Methylchlorid im Wäscher (8) mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen. Die dabei anfallende ca. 80%ige Schwefelsäure kann nach Aufarbeitung weiter verwendet werden. Das trockene Roh-Methylchlorid gelangt über den Solekühler (9) verflüssigt in die Druckdestillationskolonne (10), in der reines Methylchlorid im Seitenstrom abgenommen wird. Das Abgas enthält überwiegend Chlorwasserstoff und restliches Methylchlorid und wird vorteilhafterweise zusammen mit dem Sumpffprodukt einer Methanchlorierungsanlage zugeführt.

Als alternatives Methanolhydrochlorierungs-Verfahren wird die Hydrochlorierung in der Flüssigphase beschrieben. Während ältere Anlagen mit wasserhaltigen Zinksalzsäureschmelzen bei 130–150 °C und einem geringem Überdruck arbeiten, werden moderne Verfahren bei 10–15 bar und 100–120 °C katalysatorfrei durchgeführt. Da praktisch kein Dimethylether gebildet wird, entfällt die Schwefelsäurewäsche, und die Selektivität erhöht sich auf Werte über 99%. Zur Herstellung von Methylchlorid durch Methanchlorierung vgl. Abschnitt 2.1.2.1.

2.1.1.2 Verwendung

Methylchlorid ist thermisch auch in Gegenwart von Metallen bis 400 °C stabil. Es wird hauptsächlich als Methylierungsmittel eingesetzt, beispielsweise zur Produktion von Siliconen (s. auch Silicone), Ammoniumverbindungen und Methylcellulose.

2.1.2

Methylenchlorid

Methylenchlorid (Dichlormethan) [75-09-2] [2.2] ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 40 °C. Die Dämpfe sind schwerer als Luft und schwer entflammbar. Methylenchlorid wird als krebserzeugend/Kategorie 3 eingestuft und hat einen MAK-Wert von 100 ppm (Stand: 5/2003). Die Produktion von Methylenchlorid war in den vergangenen zehn Jahren leicht rückläufig und der Verbrauch wird erwartungsgemäß stagnieren oder weiter abnehmen.

Die technische Herstellung von Methylenchlorid begann 1923, als die erste Methanchlorierungs-Anlage von Hoechst in Betrieb genommen wurde. Methylenchlorid wird heute ausschließlich durch Chlorierung oder Oxychlorierung von Methan und/oder Methylchlorid hergestellt. Besonders bewährt hat sich die Verfahrenskombination aus Methanolhydrochlorierung und Methanchlorierung.

Da selektive Prozesse zur Herstellung von Methylenchlorid technisch nicht ausgeübt werden, werden an dieser Stelle die Methanchlorierung und die Oxychlorierung von Methan beschrieben, die gleichzeitig zu Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlormethan führen.

2.1.2.1 Methanchlorierung

Die Methanchlorierung wird in der Gasphase vorzugsweise bei Temperaturen von 400–500 °C, einem geringen Überdruck von 2–4 bar und Verweilzeiten von 5–15 s

durchgeführt. Die Chlorierungsreaktion verläuft nach einem Radikal-Kettenmechanismus. Die Startreaktion wird in der Technik vorzugsweise thermisch ausgelöst; es sind aber auch katalytisch und photochemisch induzierte Verfahren vorgeschlagen worden. Neben Methan wird häufig Methylchlorid, das aus der Methanolhydrochlorierung stammt, eingesetzt. Diese Verbundproduktion hat drei Vorteile: die Basis der Einsatzmaterialien wird auf Synthesegas (zur Methanolerzeugung) erweitert, die Chlorwasserstoff-Bilanz kann ausgeglichener gestaltet werden, und die Gesamtreaktionswärme wird von 206 kJ mol^{-1} auf $135,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ verringert. Die Kinetik und Thermodynamik der Methanchlorierung sind eingehend untersucht worden. Wesentliche Ergebnisse sind, dass die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Zweit- und Drittchlorierung größer sind als die der Erstchlorierung, und dass die Selektivität der Chlorierung hinsichtlich der Zielprodukte durch Rückführung von Methylchlorid und/oder Tetrachlorkohlenstoff und durch die Wahl geeigneter Reaktoren gesteuert werden kann. Auch für die Beherrschung der hohen Reaktionswärme – in der Gasphase werden durchschnittlich 4200 kJ pro Kubikmeter umgesetztes Chlor frei – ist die Reaktorkonstruktion und die Verdünnung mit rückgeführten Produkten von entscheidender Bedeutung, da Chlor und Methan explosive Gasmischungen bilden können.

Drei Reaktortypen sind in Betrieb: Rohrreaktoren mit geringer Rückvermischung, Schlaufenreaktoren mit externer oder interner Umlaufströmung der Reaktionsgase sowie Wirbelschichtreaktoren. Der Schlaufenreaktor kann sicher und problemlos betrieben werden; das Reaktionsprodukt ist aber uneinheitlich. Ähnliches gilt für den Wirbelschichtreaktor. Bei diesem ist jedoch als zusätzliche Maßnahme ein spezieller erosions- und korrosionsfester Werkstoff einzusetzen. Mit dem Rohrreaktor erhält man selektiv Methylenchlorid; es muss aber mehr Energie als beim Schlaufenreaktor aufgebracht werden. Diesem Nachteil kommt man durch partielle Rückvermischung entgegen.

Die Zusammenhänge zwischen Produktzusammensetzung und Rückvermischungscharakteristik der Reaktoren sind vereinfacht in den Abbildungen 2.3 und 2.4 wiedergegeben. Daraus ist ersichtlich, dass bei einem Molverhältnis $\text{Cl}_2/\text{CH}_4 = 2$ ohne Rückvermischung ca. 20% Molanteil, bei vollständiger Rückvermischung dagegen 12% Molanteil Methylenchlorid gebildet werden. Ist Methylenchlorid das gewünschte Hauptprodukt der Methanchlorierung, führt man in der Praxis gebildetes und abgetrenntes Methylchlorid zurück. Unter diesen Bedingungen steigt der Methylenchloridgehalt auf 73% Molanteil an.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgase ist in verschiedenen Varianten möglich. Dabei sind drei Verfahrensschritte zu unterscheiden:

- die Abtrennung und Ausschleusung von Chlorwasserstoff,
- die Entwässerung der Reaktionsgase und
- die Auftrennung der Chlormethane.

Entscheidend ist, *wann* der Chlorwasserstoff abgetrennt wird, entweder unmittelbar nach der Reaktion oder erst nach Abtrennung der Chlormethane, weiterhin *wie* er abgetrennt wird, z.B. durch indirekte Solekühlung oder direkten Flüssigkeitsquenchen (CHCl_3 , CCl_4), und schließlich *in welcher Form* er abgetrennt wird,

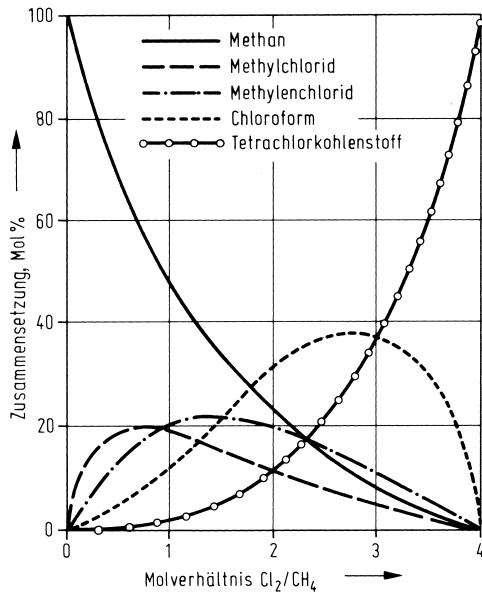


Abb. 2.3 Produktverteilung bei der Methanchlorierung in Abhängigkeit vom Molverhältnis Chlor/Methan (ohne Rückvermischung im Reaktor)

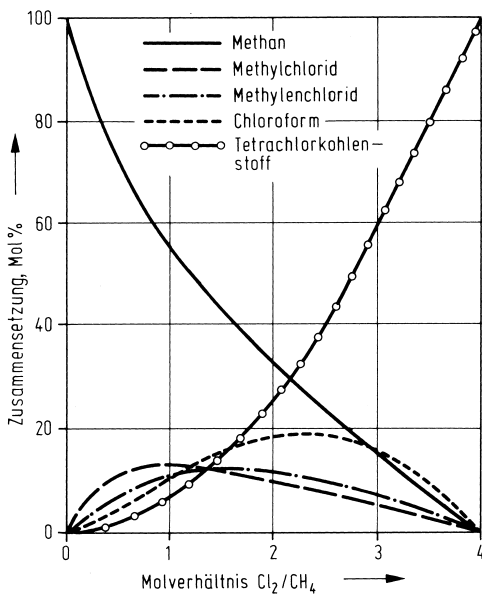


Abb. 2.4 Produktverteilung bei der Methanchlorierung in Abhängigkeit vom Molverhältnis Chlor/Methan (mit Rückvermischung im Reaktor)

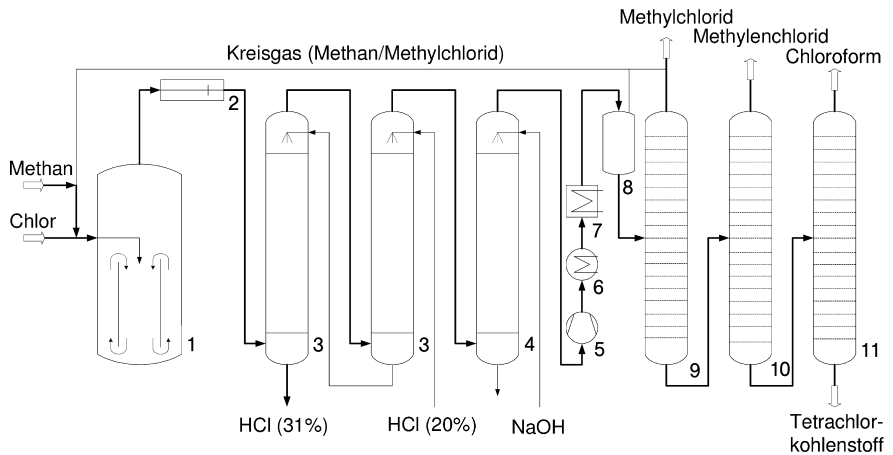


Abb. 2.5 Methanchlorierung nach dem Verfahren von Hoechst

1 Schlaufenreaktor, 2 Luftkühler, 3 Chlorwasserstoff-Absorber, 4 Natronlauge-Wäscher, 5 Kompressor, 6 Kühler, 7 Trockner, 8 Kondensatvorlage, 9, 10, 11 Destillationskolonnen

als gasförmiger Chlorwasserstoff oder nach Auswaschen als Salzsäure (vgl. Abb. 2.5).

Ein typisches Verfahrensfliessbild der Methanchlorierung ist in Abbildung 2.5 wiedergegeben. Unter Rückführung von Methylchlorid beträgt das molare Bildungsverhältnis $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CHCl}_3 : \text{CCl}_4$ etwa 3 : 1 : 0,1. Die Summe der Produkte erreicht 97% Molanteil bzgl. Chlor und 90% Molanteil bzgl. Methan. Der Methanumsatz pro Reaktordurchgang beträgt etwa 15%. In einem Reaktor mit einem Volumen von 30 m^3 werden 5 t h^{-1} Chlor umgesetzt; der Chlorumsatz ist praktisch quantitativ.

Verfahrensbeschreibung

Die Methanchlorierung ist ein Kreislaufverfahren. Dem Kreisgas aus Methan und Methylchlorid wird nach Zugabe von Frischmethan und ggf. Methylchlorid Chlor zugegeben, und das Gemisch wird in den Reaktor (1) eingespeist. Als Reaktortyp wird ein Schlaufenreaktor verwendet, in dem durch ein koaxiales Leitrohr und ein Düsen-system ein innerer Gasumlauf aufrecht erhalten wird. Die Reaktionsführung im Reaktor erfolgt adiabatisch, indem die erforderliche Innentemperatur von $350\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ durch das Verhältnis von Chlor zu Gesamteinsatzgemisch (CH_4 und CH_3Cl) und/oder durch Vorwärmung des Gemisches gesteuert wird. Das den Reaktor verlassende Gasgemisch gelangt über einen Luftkühler (2) in hintereinander geschaltete Absorber (3), in denen mittels verdünnter Salzsäure (oder Wasser) der gebildete Chlorwasserstoff als 31%ige, handelsfähige Salzsäure entfernt wird. Nach Neutralwaschung mit Natronlauge werden die Gase komprimiert, gekühlt, getrocknet, kondensiert und gesammelt. Nicht kondensiertes Gas – Methan und gewisse Mengen Methylchlorid – wird in den Reaktor zurückgeführt. Das flüssige Kondensat gelangt in eine Druckdestillationsanlage (9–11), um in die reinen Verbindungen Methylchlorid, Metylenchlorid, Chloroform und geringe Mengen Tetrachlorkohlenstoff aufgetrennt zu werden.

2.1.2.2 Oxychlorierung von Methan

Die aufwändige Chlorwasserstoff-Abtrennung aus dem Rohprodukt der Methanchlorierung kann durch Oxychlorierungs-Verfahren umgangen werden. Technische Prozesse nach diesem Verfahren sind noch nicht bekannt. Eine Abwandlung ist der Transcat-Prozess, bei dem Methan gleichzeitig chloriert und oxychloriert wird. Ausgangsstoffe sind Chlor, Methan und Luft; Endprodukte nur Chlormethan-Derivate. Das Verfahren wird in Gegenwart einer kupferchloridhaltigen Schmelze bei 400–450 °C durchgeführt. Kernstück des Verfahrens sind zwei Reaktoren, ein Chlorierungs- und ein Oxidationsreaktor. Im Chlorierungsreaktor wird Methan mit Chlor umgesetzt, während im Oxidationsreaktor die reduzierte Salzsäure mit Luft und Chlorwasserstoff reoxidiert wird. Die heiße Salzsäure muss im Kreislauf geführt werden. Der Transport erfolgt nicht mechanisch, sondern durch ein Pressgas aus Stickstoff und CO₂. Auch bei diesem Verfahren ist eine Selektivitätssteuerung durch Rückführung einzelner Produktströme möglich. Das Verfahren wird in einer 30000 t a⁻¹-Anlage (Shinetsu/Japan) betrieben.

2.1.2.3 Verwendung

Methylchlorid ist eine in Gegenwart von Sauerstoff bis 120 °C beständige Verbindung. Es besitzt ein breites Einsatzgebiet besonders aufgrund seines ausgezeichneten Lösevermögens und seiner Unbrennbarkeit. Anwendungen sind beispielsweise in der Metallentfettung, als Abbeize, als Aufschäumer und als Prozesslösemittel.

2.1.3

Chloroform

Chloroform (Trichlormethan) [67-66-3] ist eine farblose Flüssigkeit (Sdp. 61 °C). Es wird als krebserzeugend/Kategorie 3 eingestuft und hat einen MAK-Wert von 10 ppm (Stand: 5/2003).

Der Einsatz von Chloroform als Inhalationsnarkotikum ist schon seit 1847 bekannt, wird aber heute nicht mehr praktiziert. Zur Synthese des Chloroforms haben heute nur noch die Chlorierung und die Oxychlorierung von Methan und/oder Methylchlorid technische Bedeutung (vgl. Abschnitt 2.1.2). Eine gezielte Produktion von Chloroform ist nicht nötig, da die bei der Methanchlorierung gebildete Menge zur Bedarfsdeckung ausreicht. 90% dieser Menge werden zu Chlordifluormethan (R22) umgesetzt, wovon wiederum etwa 30% zu Fluorpolymeren wie Polytetrafluorethen (PTFE) und fluoriertem Polyethylen (FEP) weiterverarbeitet werden (vgl. Abschnitt 2.2).

2.1.4

Tetrachlorkohlenstoff

Tetrachlorkohlenstoff (Tetrachlormethan) [56-23-5] ist eine farblose, nicht brennbare Flüssigkeit. Der Siedepunkt liegt bei 77 °C, der Schmelzpunkt bei –23 °C. Tetrachlorkohlenstoff ist bei Raumtemperatur auch in Gegenwart von Licht und

Luft relativ beständig. Tetrachlorkohlenstoff wird als krebserzeugend/Kategorie 3 eingestuft und hat einen MAK-Wert von 10 ppm (Stand: 5/2003).

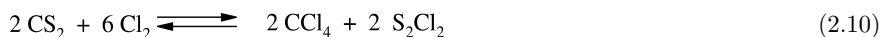
Die Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff erfolgt durch stöchiometrische Methanchlorierung. Daneben sind andere Verfahrensvarianten wie die Chlorierung von Schwefelkohlenstoff oder die Chlorolyse-Verfahren bekannt, die allerdings nur noch untergeordnete Bedeutung haben.

2.1.4.1 Stöchiometrische Methanchlorierung

Zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Methan mit der stöchiometrischen Chlormenge muss bei der Rückführung aller anderen Chlormethan-Derivate die 20fache Volumenmenge des frisch eingesetzten Methans im Kreislauf gefahren werden. Um die daraus resultierenden großen Apparatedimensionen für Reaktion und Aufarbeitung zu vermeiden, können mehrere Reaktoren mit Zwischenkühlung hintereinander geschaltet werden (Reaktorkaskade) und jeder mit einer Teilmenge Chlor beschickt werden. Auf diese Weise kann Tetrachlorkohlenstoff mit einer Selektivität von 93 % (bzgl. Methan) erzeugt werden.

2.1.4.2 Chlorierung von Schwefelkohlenstoff

Die Chlorierung von Schwefelkohlenstoff war bis in die 1950er Jahre das dominierende Herstellungsverfahren für Tetrachlorkohlenstoff. Das mehrstufige Verfahren hat heute praktisch keine Bedeutung mehr. Es basiert auf der Umsetzung von Chlor mit Schwefelkohlenstoff bei 105 °C und geringem Überdruck zu einem 1 : 1-Gemisch aus Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelmonochlorid. Das destillierte Schwefelmonochlorid reagiert anschließend mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid zu einem zweiten Mol Tetrachlorkohlenstoff unter Freisetzung von elementarem Schwefel. Es sind aufwändige Reinigungsschritte notwendig, um die geforderten Spezifikationen einzuhalten.



2.1.4.3 Chlorolyse-Reaktionen

Chlorolyse-Reaktionen sind chlorierende Spaltungen von Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen. Neben der Substitutionsreaktion des Chlors unter Bildung von Chlorwasserstoff findet dabei gleichzeitig ein crackender Abbau längerketziger oder auch aromatischer (Chlor-)Kohlenwasserstoffe statt. Bedingt durch den drastischen Einbruch der Tetrachlorkohlenstoff-Produktion verliert diese Herstellungsvariante immer mehr an Bedeutung.

Technisch sind zwei Verfahrensvarianten gebräuchlich: die Niederdruck- und die Hochdruck-Chlorolyse. Beide Verfahren arbeiten im Temperaturbereich von 500–700 °C, unterscheiden sich aber in den Einsatz- und Reaktionsprodukten. Außer durch Fahrweise, Druck und Temperatur wird die Produktverteilung wesentlich durch die Einstellung der Gleichgewichte zwischen Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethen und Hexachlorethan bestimmt:



Aus Gleichung (2.12) geht hervor, dass hoher Druck und Chlorüberschuss das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des Tetrachlorkohlenstoffs verschieben können (Hochdruck-Chlorolyse). Bei der Niederdruck-Chlorolyse werden umgekehrt die Gleichgewichtseinstellungen (Gl. (2.12) und (2.13)) durch rasches Quenchen der heißen Reaktionsgase verhindert, sodass Tetrachlorethen Hauptprodukt der Reaktion wird. Unerwünschte Nebenprodukte bei beiden Verfahren sind Hexachlorethan, Hexachlorbutadien und Hexachlorbenzol.

2.1.4.4 Verwendung

Unter den chlorierten Methanderivaten hatte Tetrachlorkohlenstoff über Jahre hinweg das größte Produktionsvolumen. Etwa 95 % des produzierten Tetrachlorkohlenstoffs wurden zur Herstellung von Trichlorfluormethan (R11) und Dichlordifluormethan (R12) eingesetzt. Beide FCKWs sind wie Tetrachlorkohlenstoff von den Einschränkungen des Montreal-Protokolls betroffen. Ebenso wie für dieses Anwendungsgebiet ist auch die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösemittel aufgrund seines niedrigen MAK-Wertes stark eingeschränkt worden. Dies hatte dramatische Produktionseinbrüche zur Folge, die sich in den nächsten Jahren noch fortsetzen werden. Für die USA werden Produktionsrückgänge von 2000–2005 von 90 %, für Westeuropa von 38 % angenommen.

2.1.5

Ethylchlorid

Ethylchlorid (Monochlorethan) [75-00-3] ist ein brennbares Gas mit einem Flammpunkt von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Siedepunkt von $12,3\text{ }^\circ\text{C}$. Ethylchlorid wird als krebserzeugend/Kategorie 3 eingestuft und hat einen MAK-Wert von 9 ppm (Stand: 5/2003).

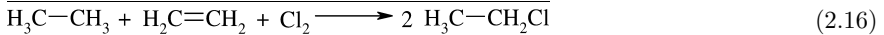
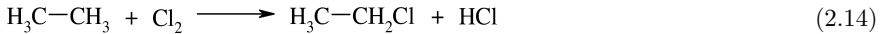
Die technische Herstellung von Ethylchlorid geht auf die 1920er Jahre zurück, als gefunden wurde, dass das mit Hilfe von Ethylchlorid hergestellte Tetraethylblei die Klopfestigkeit von Vergaserkraftstoff verbessert. Drei technische Herstellungsverfahren sind für Ethylchlorid entwickelt worden:

- Chlorierung von Ethan,
- Hydrochlorierung von Ethen und
- Hydrochlorierung von Ethanol.

Vorzugsweise wird heute nach einem von Shell entwickelten Kombinationsprozess gearbeitet, in dem nacheinander die Chlorierung von Ethan und die Hydrochlorierung von Ethen in einer integrierten Produktionsanlage mit ausgeglichener Chlorwasserstoff-Bilanz durchgeführt werden (Gl. (2.14)–(2.16)). Diese Reaktionskombination ist möglich, weil die Reaktionsgeschwindigkeit der Erstchlorierung von Ethan viermal schneller ist als die der Zweitchlorierung, sodass die Nebenproduktbildung relativ gering ist.

Tab. 2.2 Entwicklung Ethylchlorid-Produktion der USA (in 1000 t a⁻¹)

Jahr	Produktion
1970	308
1980	180
1990	68
1995	34



Im Verfahren von Shell wird Ethan mit Chlor und Kreisgas (Ethan, Ethen, Chlorwasserstoff) im Chlorierungsreaktor unter leicht erhöhtem Druck bei 400–450 °C chloriert; Ethylchlorid und geringe Mengen 1,1-Dichlorethan, Vinylidenchlorid und 1,1,1-Trichlorethan werden destillativ von den Leicht siedern Ethan, Ethen und Chlorwasserstoff abgetrennt, letztere mit Ethen versetzt und dem Hydrochlorierungsreaktor zugeführt. Bei einem Druck von 3–5 bar werden dabei 70–80 % des Ethens in der Gasphase an einem Metallchloridkatalysator umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird destillativ vom Kreisgas befreit und zusammen mit dem verunreinigten Ethylchlorid der Ethanchlorierung einer Reindestillation zugeführt. Die Ethylchlorid-Selektivität beträgt 90 % bzgl. Ethan und Ethen und 95 % bzgl. Chlor.

Der größte Teil der Ethylchlorid-Produktion wurde früher zur Herstellung von Tetraethylblei als Antiklopfzusatz im Treibstoff eingesetzt. Ökologische Gründe sowie die Einführung des Autokatalysators, für den Bleiverbindungen desaktivierend sind, haben eine Reduktion des Bleigehalts im Benzin auf null notwendig gemacht. Als Folge sind die Produktionszahlen für Ethylchlorid deutlich zurückgegangen.

Dieser Trend wird deutlich am Beispiel der Produktionszahlen der USA über einen Zeitraum von 25 Jahren (Tabelle 2.2) [2.3].

Die Herstellung von Tetraethylblei ist heute nur noch eine Nischenanwendung. Ethylchlorid wird weiterhin eingesetzt zur Produktion von Ethylcellulose, als Ethylierungsreagenz und als Lösemittel.

2.1.6

1,2-Dichlorethan

1,2-Dichlorethan (Ethylendichlorid, EDC) [107-06-2] ist eine farblose, ölige Flüssigkeit. Der Flammpunkt liegt bei 13 °C, der Siedepunkt bei 83–84 °C. 1,2-Dichlorethan wird als krebserzeugend/Kategorie 2 eingestuft und hat einen MAK-Wert von 5 ppm (Stand: 5/2003).

1,2-Dichlorethan ist das mengenmäßig größte aliphatische Zwischenprodukt (Weltproduktion 2002: 43,1 · 10⁶ t a⁻¹). Es ist die Ausgangsverbindung zur Herstel-

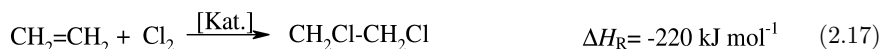
lung wichtiger Chlor-Derivate von Ethan und Ethen. Größte Bedeutung hat EDC zur Herstellung von Vinylchlorid, sodass EDC-Produktionsanlagen meistens gemeinsam mit Anlagen zur Vinylchlorid-Erzeugung errichtet werden. Technisch erfolgt die Herstellung von EDC nach zwei unterschiedlichen Verfahrensschritten:

- Chloraddition an Ethen und
- Oxychlorierung von Ethen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff, früher auch Luft.

Die Kombination beider Verfahrensvarianten ermöglicht im Zusammenhang mit der Vinylchlorid-Herstellung eine ausgewogene Chlorwasserstoff-Bilanz. Im »Balanced-Vinylchloride-Process« wird der Chlorwasserstoff aus der Spaltung von 1,2-Dichlorethan in der Oxychlorierung wieder als Rohstoff eingesetzt.

2.1.6.1 Chloraddition an Ethen

Die stark exotherm verlaufende Addition von Chlor an Ethen kann in der Gas- oder in der Flüssigphase erfolgen (Gl. (2.17)). Wegen der einfacheren Wärmeabfuhr haben sich die Flüssigphasen-Verfahren durchgesetzt, wobei die Reaktion in Dichlorethan als Lösemittel durchgeführt wird. Die Geschwindigkeit der Chlorierung wird durch den Stofftransport limitiert. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Absorption des Ethen. Die Reaktion wird in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt. Häufig wird Eisen(III)-chlorid eingesetzt, aber auch die Chloride von Antimon, Kupfer, Zinn, Bismut und Tellur.



Seit den 1980er Jahren wird ein Katalysator verwendet, der auf einem anorganischen Eisenkomplex basiert, mit dem sehr hohe Ausbeuten und eine geringe Nebenproduktbildung erzielt werden. Durch Zusatz geringer Mengen Sauerstoff als Radikalfänger wird die radikalisch verlaufende Nebenproduktbildung von 1,1,2-Trichlorethan verringert.

Bei der Verfahrensdurchführung sind zwei Varianten gebräuchlich:

- 1) Die Hoch-Temperatur-Chlorierung (HTC), bei der Chlor und Ethen bei ca. 90 °C und geringem Überdruck in *Siedereaktoren* unter gleichzeitigem Abdestillieren von EDC oder bei 80–120 °C in *Blasensäulen* unter Druck und Kühlung mit Entspannung eines Teilstromes und Abdampfung des produzierten Dichlorethans umgesetzt werden. Bei diesen Verfahren wird mit geringem Ethenüberschuss gearbeitet. Das produzierte 1,2-Dichlorethan kann bei Einsatz von modernen Verfahren und selektiven Katalysatoren direkt, ohne weitere Reinigung, als Feed-EDC in der EDC-Spaltung (vgl. Abschnitt 2.1.7.1) eingesetzt werden.
- 2) Die Tief-(Low) Temperatur-Chlorierung (LTC) wird bei 30–60 °C in Blasensäulen unter Kühlung und unter flüssigem Abzug des produzierten Dichlorethans durchgeführt. Bei diesem Verfahren kann mit leichtem Chlor-, häufiger aber mit Ethenüberschuss, gearbeitet werden. Beim Flüssigkeitsabzug von EDC muss der Katalysator entfernt werden. Dies kann durch Rektifikation oder Wasser-