

Diss. Nr. 4413

# Über die Hypochlorierung von Styrol und einiger Cycloolefine

Abhandlung  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der technischen Wissenschaften

der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
**Hans Berthold**  
Dipl.-Ing. TH Darmstadt  
geboren am 18. März 1942  
Deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von  
Herrn Prof. Dr. A. Guyer, Referent  
Herrn P.D. Dr. G. Gut, Korreferent

1970 Zürich  
Offsetdruck P. Schmidberger

## E. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Hypochlorierung von Styrol, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten und Cycloocten teils in homogener - vorwiegend aber in heterogener flüssiger Phase untersucht und die Einflüsse von Temperatur, Umsatz, Turbulenz sowie Chlor- und HOCl-Konzentration auf die Selektivität der Chlorhydrinbildung abgeklärt.

Neben der Hypochlorierung finden stets gleichzeitig noch Chloraddition und teilweise auch Chlorsubstitution statt. In allen untersuchten Fällen war die Selektivität vom Umsatz unabhängig. Daraus ergibt sich, dass diese Nebenreaktionen Parallelreaktionen sein müssen.

Wie am Beispiel des Styrols gezeigt werden konnte, muss freies oder hydratisiertes Chlor als angreifendes Agens dienen, denn die Hypochlorierung ist unabhängig von der HOCl-Konzentration, was durch Verschieben des Hydrolysegleichgewichtes von Chlorwasser bewiesen wurde. Insbesondere wurde die Selektivität durch Variieren von Protonen- und Chloridkonzentration und auch durch Verändern der Reaktionstemperatur zwischen 0°C und 60°C nicht beeinflusst.

Bei homogener Reaktionsführung in Aceton ist die Chlorhydrinbildung von Chlor- und Wasserkonzentration unabhängig, was auf den Angriff von Chlorhydraten ( $\text{Cl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) zurückzuführen ist. Dagegen nimmt bei heterogener Umsetzung die Chloraddition mit wachsender Chlorkonzentration fast linear zu, da der Hydrat-Komplex praktisch nicht in die organische Olefin-Phase übertreten kann.

Bei Umsetzungen von wässrigen Styrol- und Cyclohexenemulsionen mit Chlorwasser ist die Selektivität der Hypochlorierung im Bereich zwischen 2 µm bis 5 µm von der Tropfengrösse der organischen Phase unabhängig. Da die Selektivität bei konkurrierender Diffusion von Chlor und Wasser im organischen Tropfen vom Diffusionsweg abhängig wäre, muss es sich bei der Hypochlorierung um eine Grenzflächenreaktion handeln.

Weiterhin wurde die Wasserlöslichkeit der entstandenen Chlorhydrine bestimmt. Mit abnehmender Löslichkeit sinkt auch die maximale Chlorhydrinausbeute von 97 Mol-% bei Cyclopenten bzw. 99 Mol-% bei Cyclohexen auf 94, 74 und 58 Mol-% bei Styrol, Cyclohepten und Cycloocten ab.

Werden Olefin/Wasser-Emulsionen mit Chlorwasser umgesetzt, so wird durch hohe Turbulenz die zur Hypochlorierung konkurrierende Chloraddition begünstigt.

Um optimale Chlorhydrinausbeuten zu erhalten, ergibt sich daraus die Notwendigkeit, Absorption von Chlorgas und Umsetzung mit dem Olefin nicht simultan auszuführen. Bei Berücksichtigung dieser Forderung konnten experimentell weit höhere Chlorhydrinausbeuten erhalten werden als bei gleichzeitiger Absorption und Reaktion.