

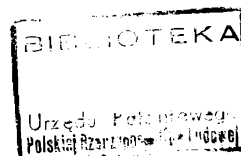
10 września 1929 r.

2

URZĄD PATENTOWY



COZC 1110



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 10373.

Kl. 12 o 2.

Michael Polanyi
(Berlin-Zehlendorf, Niemcy)
i Stephan von Bogdandy
(Berlin-Dahlem, Niemcy).

Sposób wytwarzania pochodnych chlorowych związków organicznych, w szczególności węglowodorów.

Zgłoszono 24 kwietnia 1928 r.

Udzielono 29 kwietnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 29 kwietnia 1927 r. dla zastrz. 1, 2; 23 sierpnia 1927 r. dla zastrz. 3—5 (Niemcy).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych chlorowych związków organicznych, w szczególności węglowodorów zapomocą nowej reakcji zapoczątkowanej, które umożliwia łatwe wprowadzanie atomów chloru do związków organicznych.

Nowa odkryta reakcja odznacza się tem, że zachodzi przy wysokich temperaturach (to znaczy takich, przy których nie stanowią jeszcze przeszkody reakcje czysto termiczne) i przebieg jej jest tak szybki, że reakcja ta może mieć zastosowanie do celów technicznych. Temperatura reakcji może być utrzymana tak nisko, że dobór odpo-

wiedniego materiału na naczynie nie przedstawia żadnych trudności, które zachodzą zwykle wtedy, gdy przy wyższych temperaturach ma się do czynienia z chlorem. Reakcję można przeprowadzić z łatwością w ten sposób, że praktycznie otrzymuje się tylko jeden produkt końcowy bez przeszkód z powodu reakcyj ubocznych.

Wymienioną reakcję zapoczątkującą stwierdzono przy doświadczeniu, w czasie którego doprowadzono małą ilość pary sodu do mieszaniny metanu i chloru.

Przy tej reakcji powstaje z chloru, metanu i pary sodu sól kuchenna, chlorek metylu i kwas solny. Para sodu wytwarza z

częścią chloru sól kuchenną, podczas gdy pozostały chlor przechodzi w stan chemicznie czynny, prawie atomowy i reaguje z parą organiczną. Reakcja jest bardzo wydajna i to najczęściej z tego powodu, że przy użyciu jednego zapoczątkowującego atomu sodu powstaje bardzo wielka ilość drobin chlorku metylu. Przyczyną tego jest reakcja łańcuchowa podług niżej podanych wzorów:

1) $Na + Cl^2 = Na Cl + Cl$ (zapoczątkowanie).

2) $Cl + CH_4 = CH_3Cl + H$

3) $H + Cl_2 = HCl + Cl$

2) $Cl + CH_2 = CH_3Cl + H$

3) i t. d.

albo

1) $Na + Cl_2 = Na Cl$ (zapoczątkowanie)

2) $Cl + CH_4 = CH_3 + HCl$

3) $CH_3 + Cl_2 = CH_3Cl + Cl$

2) $Cl + CH_4 = CH_3 + HCl$

3) i t. d.

Długość łańcucha reakcji jest tem większa, im wyższe jest ciśnienie. Naprzykład przy ciśnieniu metanu wynoszącem 6 mm słupka rtęci i chloru 0,2 mm słupka rtęci powstaje przy użyciu jednego atomu sodu około 50 drobin chlorku metylu. Przy ciśnieniu dochodzącem do wysokości jednej atmosfery wzrasta ta liczba do wielu tysięcy i wyżej, dopóki łańcuch nie ulegnie przerwaniu pod wpływem szkodliwych domieszek, lub wpływów zewnętrznych, jak np. reakcji ścian.

Zapoczątkująca reakcja jest możliwa z tego powodu, że para sodu nie reaguje z metanem, przyczem prędkość reakcji i pary sodu z chlorem jest znacznie większa przy obranej temperaturze od prędkości reakcji metanu z chlorem.

Na rysunku przedstawiono schematycznie urządzenia używane przy opisanych doświadczeniach.

Cylindryczna przestrzeń reakcyjna *a* jest otoczona płaszczem chłodzącym *b*. Dolny koniec *c* służy do wprowadzania chloru lub mieszaniny metanu i chloru. W środku wchodzi do komory reakcyjnej dysza *d*, zaopatrzona również w płaszcz chłodzący *e*. W dyszy znajduje się rura *f*, ogrzewana zapomocą węzownicy do temperatury 100 — 300°. Dolny koniec rury *f* jest rozszerzony i tworzy ogrzewany zbiornik *g*, na którego dnie znajduje się metaliczny sól. Zapomocą rury *h* doprowadza się z boku do zbiornika *g* metan, który obciążony parą sodu wchodzi przez rurę *f* względnie dyszę *d* do komory reakcyjnej *a*.

Aby temperatura w komorze *a* nie wzrosła ponad tę granicę (około 300°), przy której rozpoczynają się reakcje termiczne, zastosowano chłodzenie cylindra *e*. W każdym razie metaliczny sól musi być ogrzany do temperatury 100 — 300°, bo jego parowanie przy temperaturze pokojowej nie jest dostatecznie wielkie.

Rurę *f* również się ogrzewa, aby nie dopuścić do przedwczesnego skraplania się pary sodu w drodze przez dyszę. Zbyt niemu ogrzaniu się komory reakcyjnej zapobiega płaszcz chłodzący *e*, który sięga aż do wylotu dyszy *d*. Podwyższenie temperatury w komorze reakcyjnej, spowodowane dopływem ogrzanej pary sodu wobec małej ilości tej pary, jest nieprawdopodobne, a zmniejsza je jeszcze chłodzenie cylindra, przyczem płaszcz chłodzący *b* pochłania również ciepło reakcji.

Gazy reakcyjne, uchodzące z komory *a*, odprowadza się do skraplacza lub pochłaniacza, w którym zatrzymuje się chlorek metylu. Powstały gaz, składający się z niezmienionego metanu i małych ilości kwasu solnego, można po odciągnięciu tego ostatniego składnika wprowadzić znowu w obieg kołowym do komory reakcyjnej. W celu uniknięcia nadmiaru metanu w mieszaninie reakcyjnej reguluje się jej skład u wylotu z dyszy *d* w ten sposób, że ilość „inicjato-

ra" nie przewyższała ilości potrzebnej do przemiany organicznego związku (znajdującego się w mieszaninie) przy pomocy chloru. Jednocześnie osiąga się przytem tę korzyść, że ilość ciepła wchodzącego do komory reakcyjnej wraz z zegarem, unoszącym parę sodu, jest minimalna, a tem samem można łatwiej uniknąć ubocznych reakcji.

Podobnie jak sód działają inne pierwiastki w postaci pary takie, które nie reagują ze związkami organicznymi, natomiast z chlorem reagują łatwiej aniżeli związki organiczne. Do takich pierwiastków należą przede wszystkim inne metale potasowcowe, jak potas, lit, cez, rubid. Tych samych wyników można oczekiwać przy użyciu par innych metali i niemetalu jak arsen i fosfor. Z pośród metalicznych „inicjatorów” wyróżnia się kadm i cynk. Ciśnienie pary kadmu przy temperaturze 100 — 300°, podobnie i cynku, przewyższa znacznie ciśnienie par metali potasowcowych przy tych samych temperaturach. Obydwa metale są odporne na działanie tlenu i pary wodnej. Przy ich użyciu nie potrzeba stosować takich środków ostrożności, jak przy metalach potasowcowych; ich pary nie są niebezpieczne dla materiałów, z których wyrabia się naczynie, a ich cena jest znacznie niższa od ceny metali potasowcowych.

Nowy sposób rozszerza znacznie możliwość wytwarzania pochodnych chloru, które są jak wiadomo, cennym surowcem dla syntetycznych procesów techniki organicznej.

W związku z doświadczeniem podstawowem opisano sposób wytwarzania chlorku metylowego, który jest, jak wiadomo, bardzo ważnym produktem przejściowym przy syntezie alkoholu metylowego. Także homologi metanu wyższego stopnia, jak np. pentan, nadają się do chlorowania opisaną metodą. Węglowodór ten daje produkt chlorowania, który daje się przemienić

przez zmydlenie na alkohol amylowy. W tym przypadku uzysk jednochlorowego produktu substytucyjnego wynosi również prawie 100%, w odniesieniu do ilości użytego pentanu.

Przez chlorowanie parafiny o większym ciężarze drobinowym, np. $C_{18}H_{38}$, otrzymuje się nowym sposobem produkty, które po odszczepieniu chloru i utlenieniu dają kwasy, nadające się do wyrobu mydła.

Nowa metoda umożliwia również przemianę węglowodorów aromatycznych na ich produkty zastępcze zawierające chlor.

Poniżej podano przykład przeprowadzenia opisanego procesu zapomocą urządzenia przedstawionego na rysunku.

Przez rurę *c* wprowadzono do komory reakcyjnej *a* prąd gazu, zawierającego 13 części objętościowych metanu i jedną część objętościową chloru przy temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem 15 mm słupa rtęci, przyczem prędkość dopływu gazu wynosiła 3600 litrów na godzinę. Jednocześnie ogrzewano elektrycznie naczynie *g* i rurę *f* do temperatury około 265°. Rurą *h* doprowadzono metan z prędkością około 240 litrów na godzinę. Po osiągnięciu równowagi odpływa z komory *a* mieszanina gazowa zawierająca 5% objętościowych chlorku metylu, 90% niezmienionego metanu i 5% kwasu solnego. Przy odpowiedniej regulacji chłodzenia utrzymywano w komorze *a* temperaturę średnią 200°. Mieszaninę wypływającą z komory *a* uwalniano od chlorku metylu przez silne oziębianie, a pozostały gaz uwalniano przez absorbcję od kwasu solnego i wprowadzono z powrotem do komory reakcyjnej.

Jeżeli ciśnienie pary chlorowanego związku organicznego nie osiąga ciśnienia atmosferycznego poniżej 300°, to wtedy przeprowadza się chlorowanie pod ciśnieniem niższem, albo też używa się jakiegoś obojętnego gazu pomocniczego (jako przenośnika), np. z azotu, który przeprowadzany przez ogrzany związek organiczny na-

syca się jego parą. Poza tem przebieg procesu jest taki sam, jak wyżej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania pochodnych chlorowych związków organicznych w szczególności węglowodorów, znamienny tem, że do mieszaniny parowej związków organicznych i chloru dodaje się stosunkowo małą ilość pary jakiegoś „inicjatora”, który nie reaguje z organicznymi związkami, natomiast reakcja jego z chlorem jest żywsza, aniżeli reakcja związków organicznych z tym ostatnim.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako „inicjator” służy jakiś metal potasowcowy, zwłaszcza sól albo potas.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako „inicjator” służy kadm.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako „inicjator” służy cynk.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że pary organicznego związku unoszą parę „inicjatora” i w tym celu część pary związku organicznego przeprowadza przed jej mieszanieniem z chlorem przez ogrzany „inicjator”.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że skład parowej mieszaniny organicznej, służącej do unoszenia pary „inicjatora” dobiera się tak, że ilość inicjatora była właśnie dostateczna do spowodowania reakcji związków organicznych, zawartych w mieszaninie z chlorem.

Dr. Michael Polanyi.
Stephan von Bogdandy.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

