

2

23 października 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

CO7c 19/00

Nr 2234.

Kl. 12 o 2.

Holzverkohlungs - Industrie Aktien - Gesellschaft
(Konstancja, Niemcy).

Sposób chlorowania metanu.

Zgłoszono 6 października 1921 r.

Udzielono 13 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 18 października 1920 r. dla zastrz. 1, 2, 3 (Niemcy).

Znane sposoby chlorowania metanu dają się podzielić na dwie grupy:

a) Sposób chlorowania przy niskiej temperaturze, gdzie potrzebna do zapoczątkowania i podtrzymywania reakcji energia użyta jest w postaci światła lub także w postaci energii elektrycznej (ciemne wyładowania elektryczne).

b) Sposób chlorowania przy wysokiej temperaturze, gdzie energia dostarczana jest w postaci ciepła.

Przy obu sposobach koniecznym jest by reakcja przebiegająca przy silnem wywiazaniu ciepła, w niektórych okolicznościach przy eksplozji została regulowana przez dodanie środka rozrzedzającego. Jako taki środek rozrzedzający proponowano głównie azot lub kwas węglowy, lub je-

den z obydwu składników reakcji. Jako środek rozrzedzający proponowano już także parę wodną, lecz tylko przy przebiegającym przy bardzo niskiej temperaturze, np. 80 — 100° C „sposobie świetlnym”, który pozwala na użycie tego środka rozcieńczającego.

Przy „sposobie cieplnym”, przebiegającym przy wysokiej temperaturze, np. 400 — 500°C trzeba było użycie pary wodnej jako środka rozrzedzającego już zgóry uważać za wykluczone, ponieważ wiadomem było, że przy takich temperaturach chlor i para wodna bardzo szybko działają na siebie wydzielając tlen. Odkryto, że w pewnych okolicznościach te niebezpieczne reakcje nie występują. Mianowicie chlorowi należy przypisać to znakomite działa-

nie, że zabiera on wodór nie parze wodnej lecz metanowi. Zatem nie odbywa się ta niepożądana reakcja $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$, lecz proces przebiega nadzwyczaj gładko w żądanym kierunku. $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$. Para wodna nie bierze więc udziału w reakcji pomimo wysokiej temperatury, lecz wywiera ona jedynie żądane opóźniające działanie. Także oczekiwany przy tak wysokich temperaturach reakcji rozkład produktów chlorowania nie odbywa się jak stwierdzono skutkiem obecności pary wodnej.

Na podstawie tych spostrzeżeń można także przy przebiegającym przy wysokich temperaturach chlorowaniu metanu zastosować parę wodną zamiast lub obok dotychczas używanych środków rozrzedzających i przez to w szczególności korzystny sposób powstrzymać poboczne reakcje a szczególnie uniknąć eksplozji.

Aby otrzymać dobry wynik reakcji i aby uniknąć niepożądanych reakcji pobocznych koniecznym jest dozorowanie wysokości temperatury, ponieważ przy zbyt wysokich temperaturach występuje niepożądany rozkład wody i otrzymuje się ostatecznie kwas węglowy i tlenek węgla. Zawartość pary wodnej może się wahać w znacznych granicach. W ogólności użycie 2 do 3 objętości pary wodnej na jedną część chloru okazało się wystarczającym. W danych wypadkach wystarcza nawet dodanie 1 do 2 części pary wodnej a pod niektórymi warunkami nawet mniejsza ilość. Teoretycznie nie ma granicy dla dodawania pary wodnej, jednakże ze względów praktycznych należy unikać nadmiaru tej ostatniej. Dla pewnej oznaczonej aparatury, da się łatwo oznaczyć temperatura maksymalna, należyta ilość pary wodnej i maksymalna prędkość gazu przez prostą analizę gazu (oznaczenie dwutlenku i tlenku węgla).

Użycie pary wodnej jako środka rozrzedzającego daje tę wielką korzyść, że izolowanie produktu chlorowania np. chlor-

ku metylu od gazów reakcji odbywa się znacznie łatwiej, albowiem wymaga to jedynie skondensowanie stosunkowo niewielkich ilości zawartej pary wodnej, podczas gdy przy znanych sposobach, izolowanie chlorku metylu przez kompresję lub oziębianie było tem bardziej skomplikowane i obfite w straty, im więcej użyto środka rozrzedzającego.

W przeciwstawieniu do zastosowania gazów, jak azot i kwas węglowy daje niniejszy sposób tę korzyść, że do produktu reakcji nie zostają wprowadzone obce gazy, skutkiem czego uwolnione od produktów reakcji końcowe względnie reakcyjne gazy mogą być ponownie użyte do procesu.

W przeciwstawieniu do sposobu polegającego na dodaniu nadmiernej ilości metanu posiada niniejszy sposób tę przewagę, że stosunek chloru i metanu można lepiej dostosować do żądanych produktów chlorowania niż to dotychczas było możliwem.

Wiadomo, że np. do osiągnięcia produktu, złożonego z niższych stopni chlorowania metanu, musi być użyty metan w znacznym nadmiarze. Przy użyciu pary wodnej jako środka rozrzedzającego można dojść do odpowiednich produktów używając znacznie mniejszych ilości metanu.

Sposób może być wykonywany w obecności katalizatorów, jak chlorek żelaza, chlorek miedzi i t. d. lub bez nich. Jako bardzo użyteczne katalizatory dla niniejszego sposobu, a także dla innych sposobów chlorowania metanu okazały się haloidy ziem alkalicznych ziemnych, np. chlorek wapniowy, chlorek magnezowy i t. d. Te ostatnie w razie potrzeby mogą być użyte wraz z odpowiednimi środkami rozrzedzającymi np. w postaci porowatych podkładów.

Jak dalej odkryto, można użyć parę wodną równocześnie także do doprowadzania potrzebnych dla reakcji ilości ciepła do miejsca reakcji, przez co osiąga się tę korzyść, że można się obejść bez ogrzewania

zewnątrznego, co przy wyborze rozmiarów jako też ze względu na dobór materiałów budowlanych dla aparatu jest bardzo ważnem. Do tego celu używa się z korzyścią przegrzanej pary.

Przykład 1. Przez napełnioną kawałkami szamoty rurę kwarcową o długości około 70 cm a szerokości 40 mm przepuszcza się około 25 litrów metanu, około 38 litrów chloru i 100 g pary wodnej. Temperatura reakcji wynosi 400° — 500° C. Reakcja przebiega spokojnie bez eksplozji lub oddzielania się węgla. W produktach reakcji rozdzielony jest chlor następująco:

53% w HCl , 8% w CH_3Cl , 13% w CH_2Cl_2 , 20% w $CHCl_3$, 5% w CCl_4 .

Przykład 2. Przez rurę reakcyjną przesyła się na godzinę mieszaninę gazów o składzie: 37 litrów metanu, 37 litrów chloru i 100 g pary wodnej, wtedy chlor rozdziela się w produktach końcowych przy również zupełnie spokojnym przebiegu reakcji następująco:

52% w HCl , 12% w CH_3Cl , 21% w CH_2Cl_2 , 14% w $CHCl_3$, 1% w CCl_4 .

Przykład 3. Przy prędkości godzinowej: 41 litrów metanu i 20 litrów chloru i 70 g pa-

ry wodnej rozdzielnie się chloru w produktach reakcji jest następujące:

51% w HCl , 26% w CH_3Cl , 20% w CH_2Cl_2 , 1% w $CHCl_3$, 0% w CCl_4 .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób chlorowania metanu, znamieny tem, że w obecności lub w nieobecności katalizatorów pozwala się działać chlorowi na metan, przy wyższych temperaturach i przy jednoczesnem rozrzedzeniu gazów reakcyjnych, wystarczającą ilością pary wodnej w celu zapobieżenia niepożądanym reakcjom pobocznym.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, znamieny tem, że doprowadza się przegrzaną parę wodną.

3. Sposób według zastrzeżeń 1 i 2, znamieny tem, że jako katalizatory stosuje się haloidki ziem alkalicznych, np. chlorek wapniowy.

Holzverkohlungs-Industrie
Aktien-Gesellschaft.

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

