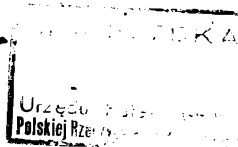


25 września 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



COTC 17/10



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 10462.

Kl. 12 o 2.

Edward Sucharda
(Lwów, Polska)
i „Polmin” Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych
(Lwów, Polska).

Sposób chlorowania gazu ziemnego.

Zgłoszono 4 kwietnia 1928 r.

Udzielono 10 maja 1929 r.

Ponieważ mieszanina chlorowodoru i tlenu działa w wyższych temperaturach chlorując na węglowodory parafinowe, to przy użyciu metanu powstaje w tych warunkach mieszanina niżej chlorowanych produktów, a zatem CH_3Cl , CH_2Cl_2 i $CHCl_3$. Przy stosowaniu tej zasady nie można jednak otrzymać czterochloru węgla jako produktu najwyższego stopnia chlorowania metanu. Powstawanie mieszaniny trzech pierwszych produktów przebiegu chlorowania metanu w tym procesie utrudnia wyzyskanie tych sposobów do celów technicznych, ponieważ rozdzielenie wytworzonych produktów napotyka na poważne przeszkody, a ponadto nie wszystkie z nich mogą mieć techniczne zastosowanie.

Istota przedstawionego wynalazku opiera się na spostrzeżeniu, że przy stosowaniu znanych sposobów chlorowania metanu chlorowodorem i tlenem, tworzący się czterochlorek węgla ulega zmydleniu na fosgen, względnie bezwodnik węglowy, wskutek dużego stężenia pary wodnej w gazach reagujących i wskutek zbyt wysokiej temperatury.

W sposobie według wynalazku stosuje się zatem takie warunki chlorowania, które zmniejszają szkodliwe działanie pary wodnej. W tym celu ogranicza się jak najbardziej stężenie pary wodnej w gazach reagujących i prowadzi reakcję przy możliwie niskiej temperaturze nieprzekraczającej $440^{\circ}C$.

Doświadczenia wykazały, że prowadzenie reakcji przy temperaturze nieprzekraczającej 440°C z mieszaniną gazów praktycznie wolną od pary wodnej daje zadowalające rezultaty.

Okazało się następnie, że większą wydajność czterochlorku węgla uzyskuje się wówczas, gdy mieszaninę gazów, przed wprowadzeniem ich do przestrzeni reakcyjnej, podda się suszeniu, celem uwolnienia jej od naturalnej wilgoci.

Jeszcze lepsze rezultaty w chlorowaniu gazu ziemnego na czterochlorek węgla, względnie mieszaninę tego ostatniego z chloroformem, osiąga się wtedy, gdy dla obniżenia stężenia pary wodnej w gazach reagujących rozcieńcza się je chlorowodem, a więc przy użyciu nadmiaru chlorowodoru przy chlorowaniu. Podobnie działa rozcieńczanie gazów reagujących gazami obojętnymi, np. azotem, względnie mieszaniną chlorowodoru i dowolnego gazu obojętnego. Do tego celu z pożytkiem użyć można gazów poreakcyjnych, po wydzieleniu z nich produktów chlorowania.

Ponieważ w powyższych reakcjach chlorowania powstaje zawsze jako jeden z produktów reakcji para wodna, której działanie, szczególnie w wysokiej temperaturze, jest bardzo szkodliwe na proces chlorowania, gdyż powoduje wówczas zmydlenie wyżej chlorowanych produktów, t. j. czterochlorku węgla i chloroformu, przeto celem zapobieżenia temu należy możliwie znacznie obniżyć temperaturę reakcji chlorowania i równocześnie zwiększyć szybkość reakcji. Celem przyspieszenia reakcji w niskich temperaturach z pożytkiem użyć można znanych katalizatorów w formie silnie rozdrobnionej i rozmieszczonych na dużych powierzchniach. Dla umieszczenia katalizatorów użyto tu takich ciał jak pumeks, węgiel aktywny, ziemia okrzemkowa i tym podobne.

Wynalazek niniejszy umożliwia zatem

otrzymywanie odrazu technicznie czystego czterochlorku węgla, względnie chloroformu zanieczyszczonego czterochlorkiem węgla. Tworzenie się czterochlorku węgla lub chloroformu uwarunkowane jest stosunkiem metanu do tlenu w gazach reagujących.

Powstawanie przy stosowaniu tego sposobu produktów technicznie jednolitych jest dla produkcji chlorowcopochodnych metanu znacznym postępem technicznym, wobec innych znanych sposobów chlorowania gazu ziemnego.

Dla dokładniejszego wyjaśnienia istoty wynalazku może służyć, jako przykład, następujące doświadczenie.

Przez rurę o średnicy 40 mm, ogrzaną do $390\text{--}400^{\circ}\text{C}$, wypełnioną na długości 140 cm pumeksem napojonym chlorkiem miedzi, przepuszczano w ciągu sześciu godzin z szybkością dwu litrów na minutę osuszoną mieszaninę metanu, tlenu, azotu i chlorowodoru w stosunku objętościowym 1:2:10:8. Gazy poreakcyjne przemylano wodą dla usunięcia niezżytego chlorowodoru i następnie adsorbowano z nich pary związku chlorowego zapomocą węgla aktywnego. Przez następne oddestylowanie z węgla aktywnego pochłoniętych przezeń par otrzymano 160 g produktu, który przy frakcjonowanej destylacji przechodził całkowicie w granicach 3° i okazał się czystym czterochlorkiem węgla.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób chlorowania gazu ziemnego zapomocą gazowego chlorowodoru i gazów zawierających tlen w obecności katalizatorów, celem otrzymania wysoko chlorowanych produktów, znamienny tem, że reakcję prowadzi się w warunkach zmniejszających szkodliwe działanie pary wodnej przez ograniczenie jej stężenia w gazach reagujących oraz przez stosowanie możliwie niskiej temperatury reakcji nie-

przekraczającej 440°C, dzięki czemu otrzymuje się czterochlorek węgla, względnie mieszaninę jego z chloroformem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że dla obniżenia stężenia pary wodnej w gazach reagujących poddaje się suszeniu gazy wprowadzane do reakcji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że dla obniżenia stężenia pary wodnej w gazach reagujących rozcieńcza się je chlorowodorem lub gazami obojętnymi, np. azotem, względnie równocześnie chlorowodorem i dowolnym gazem obojętnym.

4. Sposób według zastrz. 3, znamien-ny tem, że do rozcieńczania gazów wprowa-

dzanych do reakcji używa się gazów po-reakcyjnych, po wydzieleniu z nich produktów chlorowania.

5. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że celem przyspieszenia reakcji w niskiej temperaturze używa się znanych katalizatorów w formie silnie rozdrob-nej przez rozmieszczenie ich na dużych powierzchniach.

Edward Sucharda.
„Polmin” Państwowa Fabryka
Olejów Mineralnych.
Zastępca: Inż. W. Suchowiak,
rzecznik patentowy.