

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE 007c 19/06
OPIS PATENTOWY

Nr 31542

Kl. 12 o, 2/01

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania czterochloru węgla

Zgłoszono 6 kwietnia 1938

Udzielono 8 marca 1943

Pierwszeństwo: 10 maja 1937 (Niemcy)

Sposoby wytwarzania czterochloru węgla, które dają się obecnie przeprowadzać w technice, polegają na stosowaniu metanu lub pochodnych metanu, zwłaszcza siarczku węgla. Te materiały wyjściowe są nie wszędzie łatwo dostępne. Zadaniem więc do rozwiązania było znalezienie sposobu wytwarzania czterochloru węgla z chloru i łatwo dostępnych związków węglowodorowych innego szeregu, niż metanowy. Do tego celu można stosować wszystkie poza metanem nasycone i nienasycone węglowodory alifatyczne i produkty chlorowania ich, przy czym należy zbadać, jakie warunki pracy powodują zerwanie wiązania między atomami węgla.

Wzmianka, że to zerwanie może się udać, znajduje się w piśmiennictwie w publikacji Nicodemusa (Jour. f. prakt. Chemie (2) 83 str. 316), który zaobserwował, że podczas przeprowadzania czterochloroetanu lub trójkloroetyleny nad pumeksem w temperaturze 700° następują procesy rozkładowe, prowadzące do powstawania mieszanin produktów chlorowania. Stosując te dwa materiały wyjściowe można było stwierdzić powstawanie tylko niewielkich ilości czterochloru węgla i chloroformu (po około 5—10%); wydawało się tedy, że wytwarzanie czterochloru węgla ze związków dwuwęglowych z wydajnościami mającymi techniczne znaczenie nie może się udać.

Stwierdzono, że przy pewnej zmianie tego sposobu rozkładowego, polegającej na przeprowadzaniu rozkładu nasyconych i nienasyconych węglowodorów alifatycznych i produktów chlorowania ich w obecności znacznego nadmiaru chloru, uzyskuje się nieoczekiwanie czterochlorek węgla z bardzo dużą wydajnością. Stwierdzono również, że z najlepszą wydajnością czterochlorek węgla uzyskuje się przy rozszczepianiu związków o dwu atomach węgla w cząsteczce, np. acetylen, etylen, etanu i produktów chlorowania ich. Stosując te związki można ograniczyć otrzymywanie produktów ubocznych do również cennych nadchloroetylen i sześciochloroetanu, podczas gdy w przypadku węglowodorów alifatycznych o więcej niż 2 atomach węgla w cząsteczce tworzenie się niedających się zużytkować ubocznych produktów aromatycznych, np. sześciochlorobenzenu, wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce i następuje rozkład z jednoczesnym wydzielaniem węgla. Przy stosowaniu węglowodorów nienasyconych i produktów chlorowania ich sposób ma przebieg prostszy, niż przy stosowaniu węglowodorów nasyconych, ponieważ w ostatnio podanym przypadku przy przemianie tworzą się większe ilości kwasu solnego, które powodują znaczne zmniejszenie stężenia węglowodoru, co wpływa z kolei na złe wyzyskanie przestrzeni reakcyjnej.

Przy wyzyskiwaniu tego sposobu w technice należy tedy jako materiał wyjściowy stosować możliwie acetylen, przy czym obojętną jest rzeczą, czy produkty pośrednie, tworzące się przed rozszczepieniem związku węglowodorowego, np. dwuchloroetylen, czterochloroetan, tróchloroetylen, pięciochloroetan, nadchloroetylen i sześciochloroetan, zostają uprzednio wydzielone, czy też wszystkie reakcje przeprowadza się jednocześnie w jednym tylko procesie roboczym.

Jako substancje, pośredniczące przy reakcji, można stosować wszelkie substancje o dużej powierzchni, ewentualnie po nasyceniu ich solami metali. Szczególnie dobre wyniki daje węgiel aktywny. W przypadku stosowania węgla aktywnego i 25—40%-owego nadmiaru chloru rozszczepianie rozpoczyna się np. w temperaturze około 400°. Najkorzystniejsza jest temperatura 600—650°. W temperaturach powyżej 700° następuje nawet przy rozkładzie związków o dwu atomach węgla w cząsteczce wydzielanie się węgla i tworzenie się sześciochlorobenzenu.

Przykład I. 15 g/godzinę acetylenu miesza się w znany sposób w rurze z piaskiem z 280 g/godzinę chloru, a następnie poddaje reakcji w znajdującej się poniżej warstwie opiłków żelaznych lub węgla aktywnego. Powstające przy tym schlorowane węglowodory o 2 atomach węgla w cząsteczce ogrzewa się według wynalazku do temperatury 600—650° jednocześnie w tej samej rurze, albo w następnej, połączonej z poprzednią, o przestrzeni reakcyjnej np. 1,4 litrów, wypełnionej węglem aktywnym, przy czym następuje rozszczepienie wiązania między atomami węgla i schlorowanie do czterochloru węgla. Produkt surowy, który się skrapla następnie w znany sposób, składa się z około 71% czterochloru węgla, 10% nadchloroetyleny i 19% sześciochloroetanu.

Przykład II. 80 g/godzinę czterochloroetanu ogrzewa się do temperatury 600—650° ze 120 g/godzinę chloru w rurze o pojemności 1,4 litrów z wypełnieniem z węgla aktywnego. Mieszaninę gazów, opuszczającą piec, skrapla się w znany sposób i rozdziela za pomocą destylacji frakcjonowanej. Mieszanina ta zawiera 83% czterochloru węgla, 5% nadchloroetyleny i 12% sześciochloroetanu. Ogólna ilość otrzymanych produktów użytkowych chlorowania (czterochloru

węgla, nadchloroetyleny i sześciochloroetanu) wynosi 91% w stosunku do użytego czterochloroetanu.

W tych samych warunkach uzyskuje się praktycznie biorąc te same wyniki, jeżeli jako materiał wyjściowy zamiast węglowodoru lub zamiast czterochloroetanu zastosuje się dowolny alifatyczny chlorowęglowodor o 2 atomach węgla w cząsteczce, jak np. dwuchloroetylen, tróchloroetylen, nadchloroetylen, chlorek etylenu, sześciochloroetan i inne, albo dowolną mieszaninę tych chlorowanych węglowodorów lub też węglowodorów.

Przykład III. 25 g/godzinę propanu miesza się z 500 g/godzinę chloru w piasku i ogrzewa do temperatury 600 — 650° w rurze o pojemności 1,4 litrów, napełnionej węglem aktywnym, i poddaje przemianie. Powstający przy tym produkt surowy składa się z 68% czterochloru węgla, 12% nadchloroetyleny, 15% sześciochloroetanu i 5% sześciochlorobenzenu.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania czterochloru węgla z nasyconych i nienasyconych węglowodorów alifatycznych o więcej niż jednym atomie węgla w cząsteczce albo z produktów chlorowania ich, znamienny tym, że mieszaniny tych związków z chlorem, stosowanym najkorzystniej w nadmiarze 20 — 40%-owym w stosunku do ilości niezbędnej teoretycznie do utworzenia czterochloru węgla, przeprowadza się w temperaturach powyżej 400° C, najkorzystniej 600 — 650° C, nad węglem aktywnym lub innymi substancjami o dużej powierzchni, a od powstałych produktów reakcji oddziela się czterochlorek węgla w znany sposób.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy