

30 października 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY 007c 19/100

Nr 2270.

Kl. 12 o 2.

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

Sposób chlorowania metanu.

Zgłoszono 30 września 1922 r.

Udzielono 18 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 27 marca 1922 r. (Niemcy).

Znane sposoby chlorowania metanu działaniem chloru w wyższych temperaturach wymagają celem uniknięcia wybuchu użycia rozpuszczalników, którymi mogą być np. kwas węglowy, azot lub nadmiar któregoś ze składników reakcji. Używanie takich rozpuszczalników ma jednak tę wadę, że wymaga wyższych temperatur, które oprócz większego użycia ciepła są także powodem tworzenia się większych ilości mniej wartościowych produktów wyżej chlorowanych. Dalszą wadą tego znanego sposobu jest to, że izolowanie, szczególnie cennego chlorku metylu, z gazów reakcyjnych daje się skutecznie tylko z trudnością i ze stratami.

Stwierdzono, że proces chlorowania można przeprowadzić łatwo i zupełnie bez

niebezpieczeństwa wybuchu, działaniem pięciochlorku antymonu na metan; w porównaniu z metodami chlorowania wolnym chlorem niniejszy sposób ma rozmaite zalety. Tak np. stosunek metanu do pięciochlorku antymonu wzgl. ilość przemianego metanu można w dowolnych granicach zmieniać a skutek tego bez obawy wybuchu wpływać dowolnie na wytworzenie produktów chlorowania. Dalszą zaletą jest, że, w porównaniu ze znanym sposobem chlorowania można pracować w niższych temperaturach np. w 290—350°, wskutek czego, łącznie z niedoprowadzaniem wolnego chloru, obniża się wytwarzanie produktów wyżej chlorowanych na korzyść szczególnie pożądanego chlorku metylu.

Proces można przeprowadzać bez pomocy katalizatorów. Obecność katalizatorów, nadających się do przeprowadzenia takich reakcji chlorowania, więc obecność np. chlorków miedzi, żelaza, wapnia, które z korzyścią strąca się na ciałach o wielkiej powierzchni np. węgłu drzewnym, szamocie, pumeksie, umożliwia jeszcze większe obniżenie temperatury np. do 250° i niżej. Według niniejszego wynalazku można np. postępować w ten sposób, że do naczynia reakcyjnego napełnionego ciałami rozdzielczymi np. szamotą, pumeksem lub t. p. doprowadza się regulowane ilości pięciochlorku antymonu, wprowadzając równocześnie metan przy ogrzaniu do potrzebnej temperatury reakcji np. 300 — 350°. Wytwarzający się w czasie procesu trójchlorek antymonu poddaje się celowo skraplaniu, przez chlorowanie zamienia na pięciochlorek i jako taki znowu wprowadza w reakcję jako ciało dostarczające chlor. Produkty chlorowania metanu uzyskuje się znanym sposobem. Przeprowadzanie pięciochlorku i metanu przez naczynie reakcyjne może się odbywać w przeciwnym kierunku lub w zgodnym kierunku.

Przykład I. Rurę kwarcową napełniono luźno kawałkami szamoty i przy temperaturze 300°C doprowadzono metan i pięciochlorek antymonu. Dopływ metanu regulowano miernikiem prądu gazowego; pięciochlorek antymonu spływa z biurety przez cechowany licznik kropel do rury reakcyjnej.

Z 0,546 mol. metanu i 0,2 mol. pięciochlorku antymonu otrzymano jako produkty reakcji 0,0943 mol. chlorku metylu, 0,0073 mol. chlorku metylenu i 0,0026 mol. chloroformu. W odniesieniu do ilości wprowadzonego metanu daje to 17,4% CH_3Cl , 1,3% CH_2Cl_2 , 0,5% $CHCl_3$; lub w odniesieniu do ilości metanu, który rzeczywiście wszedł w reakcję: 90, 5% CH_3Cl , 7% CH_2Cl_2 , 2,5% $CHCl_3$.

Przykład II. Z 0,169 mol. metanu i 0,176 mol. pięciochlorku antymonu otrzymano 0,0834 mol. CH_3Cl , 0,017 mol. CH_2Cl_2 , 0,006 mol. $CHCl_3$ i nieco CCl_4 . W stosunku do ilości wprowadzonego metanu wynosi to 22,8% CH_3Cl , 10% CH_2Cl_2 , 3,5% $CHCl_3$, lub w stosunku do ilości metanu biorącego rzeczywisty udział w reakcji: 62,4% CH_3Cl , 27, 7% CH_2Cl_2 i 9,7% $CHCl_3$.

Przykład III. W obecności $CuCl_2$ jako katalizatora, w temperaturze 285°C otrzymano z 0,41 mol. metanu i 0,124 mol. pięciochlorku antymonu: 0,0682 CH_3Cl , 0,0013 mol. CH_2Cl_2 i 0,0005 mol. $CHCl_3$. W stosunku do ilości doprowadzonego metanu wynosi to: 16,7% CH_3Cl 0,3% CH_2Cl_2 i 0,1% $CHCl_3$, lub w stosunku do ilości metanu biorącego rzeczywisty udział w reakcji: 97,4% CH_3Cl , 1,9% CH_2Cl_2 i 0,7% $CHCl_3$.

Stosowalność pięciochlorku antymonu do pewnych celów chlorowania np. do dołączania chloru do nienasyconych związków jest znana. Tak np., przez wprowadzenie acetyleny w płynny pięciochlorek antymonu i następujący potem rozkład utworzonego związku podwójnego wyrabiano związki chlorowe acetyleny. Z gładkiego jak wiadomo przebiegu tych reakcji nie można było sądzić o szczególnej zdolności pięciochlorku antymonu do chlorowania metanu, gdzie chodzi o zastąpienie chloru. Wniosek taki był tem mniej dopuszczalny, że według dawniejszych badań pięciochlorek fosforu i antymonu nie działają wogóle na metan. Stwierdzenie, że pięciochlorek antymonu w wyższych temperaturach, np. około 300°, jest doskonałym i dającym szczególne korzyści środkiem chlorującym metan, jest w tych warunkach niespodzianką. Odkrycie zdolności pięciochlorku antymonu do tego celu nie było łatwem dla fachowca także i z tego powodu, że przy chlorowaniu metanu wolnym chlorem, używało się tego ciała jako katalizatora, lecz nikt nie wpadł na myśl, że można chlo-

rować metan samym pięciochlorkiem antymonu uzyskując dużą wydajność chlorku metylu.

Proponowano już użycie fosgenu jako środka chlorującego metan. Sposób ten ma tę wadę, że wywiązujący się z fosgenu tlenek węgla miesza się z gazami odlotowymi, wskutek czego oddzielanie utworzonych produktów od nadmiaru metanu jako też regeneracja fosgenu jest bardzo utrudniona. Przedstawiony nowy sposób umożliwia natomiast łatwe oddzielenie produktów reakcji i łatwą przemianę powstającego chlorku na pięciochlorek, który może być znowu użyty do chlorowania metanu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób chlorowania metanu, znamieny tem, że na metan działa się w wyż-

szych temperaturach pięciochlorkiem antymonu bez wprowadzania wolnego chloru.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny obecnością katalizatorów strąconych celowo na ciałach o dużej powierzchni.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że chlorek antymonu opuszczający przestrzeń reakcyjną, zamienia się przez chlorowanie znowu na pięciochlorek antymonu, który wprowadza się znowu w działanie, celem chlorowania nowych ilości metanu.

Holzverkohlungs-Industrie
Aktien-Gesellschaft.

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.