



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.VII.1965 (P 110 148)

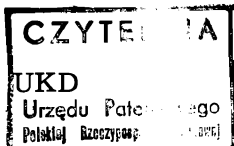
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IX.1967

Kl. 12 o, 2/01

MKP C 07 c

19/02



Współtwórcy wynalazku: inż. Ryszard Złotek, dr inż. Jerzy Jaworski,
mgr Jan Moskała

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób otrzymywania chlorku metylu przez chlorowodorowanie eteru dwumetylowego

1

Chlorek metylu w skali technicznej produkuje się głównie przez chlorowanie metanu i wydzielanie chlorku metylu z mieszaniny produktów chlorowania, lub przez chlorowodorowanie alkoholu metylowego. Odmianą tej drugiej metody jest metoda polegająca na katalitycznym chlorowodorowaniu eteru dwumetylowego uzyskanego pośrednio przez odwodnienie alkoholu metylowego. Odnośnie tej metody opublikowane zostały tylko wyniki badań laboratoryjnych. Stosowano w niej bardzo czyste surowce, a mianowicie: eter dwumetylowy z odwodnienia czystego alkoholu metylowego oraz chlorowódz z rozkładu chlorku amonu. Jako katalizatory reakcji chlorowodorowania eteru dwumetylowego stosowano Al_2O_3 lub osadzony na węglu aktywnym, względnie glinokrzmianie jeden z następujących chlorków: $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $HgCl_2$.

Katalizatory te wykazywały stosunkowo szybki spadek aktywności, mimo przestrzegania dużej czystości surowców. Np. dla chlorku cynku już po paru godzinach pracy przereagowanie eteru dwumetylowego obniżało się z 95 na 80%. Metoda ta nie znalazła dotychczas zastosowania technicznego, prawdopodobnie głównie ze względu na trudności w uzyskaniu odpowiedniej czystości surowców po cenach ekonomicznie uzasadnionych.

Wynalazek eliminuje te niedogodności przez dobór właściwego katalizatora i warunków reakcji umożliwiających prowadzenie procesu w skali

2

technicznej, przy zastosowaniu technicznego chlorowodoru i eteru dwumetylowego w stosunku objętościowym 2,5:1. Surowce przepuszcza się przez katalizator z prędkością około 350 litrów na godzinę na 1 litr katalizatora w temperaturze 130—160°C.

Stwierdzono, że wyższą aktywność i dużą odporność na zatrucia i dezaktywację produktami ubocznymi, zawartymi w surowcach technicznych, wykazuje katalizator, w którym nośnikiem jest węgiel aktywny z osadzonymi na nim 20—30% $ZnCl_2$, 1—5% $FeCl_3$ i 0,1—0,5% $PbCl_2$.

Na takim wieloskładnikowym katalizatorze osiąga się wysokie przereagowania eteru dwumetylowego, długie okresy pracy, nawet w przypadku obecności zanieczyszczeń towarzyszących surowcom, takich jak: aceton, alkohol metylowy, mrówczan metylu, węglowodory parafinowe i olefinowe — występujące w technicznym eterze dwumetylowym, oraz chlor, pary węglowodorów parafinowych lub aromatycznych występujące w technicznym chlorowodorze.

Możliwość stosowania technicznego eteru dwumetylowego pozwala na uniknięcie dodatkowego oczyszczania tego surowca np. przez frakcjonowaną destylację. Jako surowce do wytwarzania chlorku metylu można stosować powstający ubocznie przy produkcji alkoholu metylowego eter dwumetylowy bez jego dodatkowego oczyszczania, jak również chlorowódz, uzyskiwany ja-

ko produkt uboczny z różnego rodzaju procesów chlorowania parafin, związków aromatycznych itd., zawierający pewne ilości chloru, par węglowodorów i powietrza. Oczyszczanie otrzymanego surowego chlorku metylu prowadzi się w układzie skrubów, przy czym jako pierwszy stosuje się skrub z wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, następnie skrub ze stężonym kwasem siarkowym i wieże ze stałym wodorotlenkiem potasowym. Uzyskuje się produkt wysokiej czystości.

Przykład. Otrzymywany jako produkt uboczny z procesów chlorowania węglowodorów chlorowódor o czystości 95% zanieczyszczony chlorem, parami węglowodorów, powietrzem, oraz eter dwumetylowy otrzymywany ubocznie przy syntezie alkoholu metylowego o czystości około 95% zanieczyszczony acetonem, metanolem, mrówczanem metylu, węglowodorami parafinowymi i olefinowymi, przepuszcza się bez żadnej wstępnej obróbki w stosunku objętościowym 2,5:1 przez katalizator w temperaturze 130—160°C. Obciążenie katalizatora mieszaniną gazów wynosi około 350 litrów na godzinę i na 1 litr katalizatora.

Katalizator otrzymuje się przez osadzenie chlorów metali na specjalnym typie węgla aktywnego o silnie rozwiniętej powierzchni. Skład katali-

zatora: ZnCl_2 — 25%, FeCl_2 — 2%, PbCl_2 — 0,1%.

Mieszaninę gazów poreakcyjnych przepuszcza się przez skrub z 20% ługiem sodowym, następnie przez skrub ze stężonym kwasem siarkowym i wieże ze stałym wodorotlenkiem potasowym.

Wydajność chlorku metylu w stosunku do użytego eteru dwumetylowego nawet po kilkuset godzinowym okresie pracy wynosi 90—95% wydajności teoretycznej.

Uzyskany tą metodą chlorek metylu w pełni odpowiada wymaganiom technicznym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania chlorku metylu przez chlorowodorowanie eteru dwumetylowego w obecności katalizatora **znamienny tym**, że mieszaninę surowego chlorowodoru i surowego eteru dwumetylowego w stosunku objętościowym 2,5:1 przepuszcza się z prędkością około 350 litrów na godzinę na 1 litr katalizatora w temperaturze 130—160°C nad wieloskładnikowym katalizatorem, składającym się z węgla aktywnego jako nośnika, oraz z osadzonych na nim 20—30% ZnCl_2 , 1—5% FeCl_2 i 0,1—0,5% PbCl_2 .