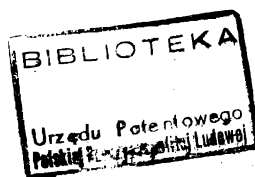


24 listopada 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



C04 C 19/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

№ 426.

Kl. 12 o 2.

Deutsche Petroleum - Aktiengesellschaft,
Berlin (Niemcy).

Sposób otrzymywania bromku metylu z metanu, oraz chlorowcowych produktów podstawienia bromku metylu.

Zgłoszono: 2 lipca 1920 r.

Udzielono: 11 sierpnia 1924 r.

Pierwszeństwo: 24 listopada 1917 r. dla zastrz. 1 i 23 lipca 1918 r. dla zastrz. 2 i 3 (Niemcy).

Podczas gdy chlor, jak wiadomo, reaguje energicznie na świetle słonecznym z metanem, tak, że otrzymuje się obok siebie wszystkie produkty chlorowania metanu, bromek metylu można było otrzymać dotychczas w sposób zadawalniający tylko z alkoholu metylowego, bromu i fosforu (porówn. Berl. Ber. 38. S. 1865).

Niespodzianie jednak okazało się, że można przerobić brom na bromek metylu, i to w tak prosty sposób, że próba ta może służyć, jako jeden z najdogodniejszych przykładów reakcji podstawienia.

Prawdopodobnie przy zwykłej temperaturze i przy temperaturach niżej 200°, nawet w obecności katalizatorów i przy silnym oświetleniu, brom względem metanu zachowuje się dość obojętnie; jeżeli się jednak podwyższy temperaturę, to już

w obecności nieznacznych ilości katalizatorów, szczególnie żelaza, występuje tak kompletne podstawienie, że nawet przy zastosowaniu zupełnie krótkich przestrzeni ogrzewających, nie pozostaje nawet śladu bromu w gazach poreakcyjnych, i te ostatnie składają się z bromowodoru i bromku metylu obok nieznacznych ilości wyższych produktów bromowania.

Ponieważ bromek metylu z jednej strony daje się łatwo zamienić przez alkalia na alkohol metylowy, a z drugiej strony stosuje się do metylowania amoniaku i aminów i t. d., jak również, pod postacią bromku metylomagnezowego, do syntezy kwasu octowego oraz do innych, licznych syntez węglowych, przeto ta prosta metoda otrzymywania bromku metylu, z ziemnych lub sztucznych gazów, zawierających me-

tan, ma duże znaczenie techniczne. Otrzymywany, jako produkt uboczny, bromowódor, można bezpośrednio, a bromek sodu i inne, powstające przy podwójnej wymianie bromku metylu, sole bromowe, przy pomocy chloru lub elektrolizy, łatwo zamienić znowu na brom, a ten ostatni nanowo użyć do procesu bromowania.

Przykład 1.

Metan (gaz ziemny) przepuszcza się, przez płuczkę napełnioną bromem i potem po nasyceniu parami bromu przez krótką, zaopatrzoną w termometr, rurkę szklaną, porcelanową lub żelazną, napełnioną niewielką ilością proszku żelaznego. Rurkę ogrzewa się; gdy temperatura podniesie się, zależnie od szybkości prądu gazu, do 250° — 450° , ginie kolor bromu w mieszaninie gazów, którą to mieszaninę przepuszcza się dalej przez płuczki wodne dla pochłonięcia bromowodoru, i następnie wprowadza się ją do silnie oziębianego, systemu rurek kondensacyjnych, gdzie się skrapla bromek metylu, wrzący przy $-4,5^{\circ}$. Nadmiar metanu uchodzi w postaci gazu i przeprowadza się go znowu przez pierwszą lub drugą rurkę bromującą, aby uzupełnić wykorzystanie gazu. Bromowanie może być prowadzone bardzo długo, przyczem świeże napełnienie rurek bromujących żelazem nie jest potrzebnem, ponieważ tworzący się tam bromek żelazowo-żelazowy przy stosowanej temperaturze jest mało lotny tak, że mała ilość tego bromku wystarcza jako katalizator.

Dzięki swemu stosunkowo nie bardzo niskiemu punktowi wrzenia, bromek metylu daje się dogodnie przechowywać w każdym naczyniu zastosowaniem do ciśnienia, a dzięki swemu wysokiemu ciężarowi gatunkowemu daje się łatwo transportować.

W przyrządach, w których odbywa się przemiana metanu na bromek metylu i bromowódor, żelazo można zastąpić z zu-

pełnie takim samym skutkiem, małymi ilościami miedzi (tlenek metalu, węglan, bromek i t. d.), kobalt, niklem, mieszaniną tych metali lub ich związków, albo też przez inne metale i ich związki, które występują w kilku stopniach wartościowości.

Skład mieszaniny gazowej, opuszczającej aparat kontaktowy, zależny jest od szybkości strumienia metanu, oraz od wysokości temperatury warstwy bromu, jaką gaz przechodzi. Przy większej szybkości gazu należy temperaturę warstwy kontaktowej odpowiednio podwyższyć. Przy rurach o średnicy 20 mm i długości przestrzeni ogrzewanej 250 mm można pracować z szybkością gazu 3 l na minutę i więcej. Przy szybkości prądu metanu 2 litry na minutę i 5 — 6 cm warstwie bromu, otrzymuje się mieszaninę gazów, która mniej więcej w połowie objętości składa się z bromowodoru i bromku metylu i w połowie z niezmiennego metanu.

Jeżeli warstwę bromu, przez który przechodzi metan, ogrzewać, lub w inny sposób postarać się o wzbogacenie bromem prądu metanu, albo też jeżeli zrobić mieszaninę z gotowego bromku metylu i bromu i tę mieszaninę gazów w podobnych warunkach przepuszczać przez aparat kontaktowy, jak to wyżej wskazano, tworzy się również bromek metylu, któremu przy zwiększającej się zawartości bromu towarzyszy również bromoform.

Tak samo chlor gazowy podstawia gotowy bromek metylu przy temperaturach powyżej 100° , w obecności lub bez substancji kontaktowych, w ten sposób, że tworzą się obok siebie bromochlorometan, bromodwuchlorometan i bromotrójchlorometan.

Z pomiędzy tych substancyj szczególną wartość mają dwubromometan i bromochlorometan, które z powodu wielkiej różnicy punktów wrzenia łatwo dają się oddzielić zupełnie od niższych i wyższych

chlorowcowanych produktów, a ogrzewane z wodą pod ciśnieniem, ilościowo zmieniają się na aldehyd mrówkowy. Dodanie zasad przy tej ostatniej manipulacji, zależnie od okoliczności, jest technicznie korzystne, ponieważ zasady wiążą odszczepiony bromowodór i wobec tego można stosować żelazne, ciśnieniowe, niepokryte łożowiem i t. p. naczynia.

Przykład 2.

Metan lub mieszaniny gazów, zawierające metan, przechodzą przez warstwę bromu wysokości 20—25 cm, ogrzaną powyżej 40°C; mieszaninę zawierającą brom przepuszcza się przez aparat kontaktowy, napełniony małymi ilościami żelaza, miedzi, kobaltu, niklu w postaci metalicznej lub związków, albo też mieszaninę tych metali lub ich związków, przy temperaturach powyżej 200°. Utworzoną mieszaninę gazową bromowodoru, bromku metylu, bromku metylenu i niewielkiej ilości bromoformu, przepuszcza się najpierw przez oziębianą wodę lub lód, które pochłaniają bromowodór, części bromku metylenu i bromoformu skraplają na oleiste wydzieliny, bromek metylu zaś i reszta bromku metylenu skrapla się dopiero zupełnie w oziębionych naczyniach ciśnieniowych lub rurach kondensacyjnych, do których tłoczone są zapomocą kompresorów. Z powstałych tam kondensatów, po odciągnięciu nadmiaru metanu, destyluje się bromek metylu przy zwykłym ciśnieniu już przy temperaturze pokojowej i pozostaje wrzący przy 98,5° bromek metylenu, jako bezbarwny płyn. Drugą część bromku metylenu, która wydzieliła się z bromoformem pod wodnym ługiem, również łatwo można oddzielić od tego ostatniego przez destylację cząstkową (punkt wrzenia 149°). Przy wyżej podanych warunkach otrzymuje się na pięć części bromku metylu o-

koło 4 części bromku metylenu i 1 część bromoformu.

Przykład 3.

Bromek metylu przepuszcza się przez brom i mieszaninę traktuje jak wyżej; przemiana na bromek metylenu daje się uskutecznić prawie ilościowo.

Przykład 4.

Bromek metylu i chlor przy jednakowej szybkości wypływania łączy się i przepuszcza przez rury ogrzane do temperatury wyżej 100°. Napełnianie rur katalizatorami nie jest potrzebne, jednak przyspiesza działanie, które prowadzi do otrzymania mieszaniny chlorowodoru, bromochlorometanu (punkt wrzenia 69°) i obok niego bromodwuchlorometanu (punkt wrzenia 92°) i bromotrójchlorometanu (punkt wrzenia 104°). Rozdzielenie różnych części składowych kondensatu tak samo nie przedstawia trudności, jak i w przykładzie 2.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania bromku metylu tem znamienny, że przepuszcza się metan, lub mieszaniny gazów, zawierające metan z bromem przez katalizatory, szczególnie żelazo, przy temperaturach leżących powyżej 200°.

2. Sposób otrzymywania chlorowcowych produktów podstawienia bromku metylu tem znamienny, że przepuszcza się przez katalizatory, przy temperaturach powyżej 200°, metan przesycony bromem, lub gotowy bromek metylu i brom.

3. Sposób otrzymywania chlorowcowych produktów podstawienia bromku metylu, tem znamienny, że się działa chlorem na gotowy bromek metylu przy temperaturach powyżej 100° w obecności katalizatorów, lub bez nich.

Deutsche Petroleum-Aktiengesellschaft.

Zastępca: Cz. Raczynski,
rzecznik patentowy.