



## PATENTNI SPIS BR. 1077.

**Profesor D-r Richard Leiser, i D-r Fritz Ziffer, hemičari Beč.**

Postupak za proizvodjenje methylhlorida iz hlora i metana, pod uticajem ultraljubičaste svetlosti, bez upotrebe toplote.

Prijava od 26. marta 1921.

Važi od 1. oktobra 1922.

Pravo prvenstva od 14. februara 1919. (Austrija).

Hlorizacija methana putem direktnog uticaja flora na metan izvodi se na dva različita načina. Jedan način poznatih postupaka biva pri reakciji visokih temperatura, drugi način upotrebljava za ubrzavanje procesa hlorizacije hemiski-aktivne prirodne ili veštačke svetlosti. Predležeci izum spada u grupu postupaka, koji se osnivaju na upotrebi svetlosti; i to, odnosi se na hlorizaciju methana pod uticajem ultraviolettne svetlosti, kako je ista već bila predmetom raznovrsnih pokušaja. Cilj postupka je taj, da se reakcija tako udesi, da kao konačni produkt rezultira poglavito methyl hlorid, a nastoji se da se spreči stvaranje superhlorizovanih produkata methana. U smislu izuma postizava se taj cilj tako, da se takve smjese methana i hlora, u kojima količine methana preovladuju, izlože uticaju ultraviolettne svetlosti, najbolje uticaju svetlosti živine pare (Quecksilberdampflicht, Licht der uecksilberbogenlampe) i to bez ikakvog grijanja, dakle pri običnoj temperaturi. Bez obzira na upotrebu prekomjernih količina methana ipak se može reakcija prekinuti i za vrijeme, dok još količina hlora preovladjuje.

Već su i drugi predlagali da se za proizvodjenje methyl hlorida upotrebljavaju takve smjese hlora i methana, u kojima količine methana preovladuju. Ali se pri tom postupku isti ne služi svetlošću, nego se naprotiv pri spomenutom postupku upotrebljava kao agens toplota t. j. grijanje do visoke temperature (330—350); pri tom

postupku moraju pokraj toga osobito preovladati količine methana u smjesi (10 volumina methana na 1 volumen hlora) jer inače nastaju eksplozije. Hlorizacija je methana pod uticajem hemisko-aktivne svetlosti proizvodi se doduše djelimično bez upotrebe toplote, ali nikada sa velikim suvišcima methana u smjesi. Drugi jedan postupak ne služi se isto tako toplotom, ali upotrebljava suvišak hlora u smjesi i to 4 volumena hlora na 1 volumen methana; prema tome pri tom postupku rezultura do 45° upotrebljene količine hlora kao ugljen, tetrahorid. Pri upotrebi manjih količina hlora, rezultiraju, methylenhlorid, hloroform i ugljen, tetrahorid jedan pokraj drugog i to u relacijama, koje se prema mjeri upotrebljenog hlora i prema temperaturi, koja je pri reakciji vladala, mijenjaju. Prema drugom postojećem postupku, koji u nekim mjerama dopušta upotrebu malog suviška methana (6:5) u smjesi, reakcija se naprotiv izvodi opet pri višoj temperaturi, šta više taj patenat ističe osobito višu temperaturu, jer pri niskoj ili običnoj temperaturi gotovo nikakova reakcija ne nastaje, a po gotovu ne vodi do praktičnog cilja; po tom postupku nastaju konačno smjese sa četiri gore navedena klorirana produkta methana, jedan pokraj drugog. Da prema tome pri metodi sa svjetlošću i sa priličnim relativnim suviškom methana pri hlorizaciji, uspije postignuti dovoljno brzu reakciju između hlora i methana, i na taj način doći do pro-



dukta, koji se poglavito sastoji iz methyl-hlorida, nije mogao nitko predvideti. Doduše je hlorizacija methana pod uticajem hemiski djelujuće svjetlosti i pri vrlo niskim temperaturama pokušana i izvedena. Taj se poznati postupak osniva na principu, da se reakcija pri 0° C izvodi i to u uskom dodiru s jednim srestvom, koje hladi i istovremeno nastala hlorovodonična kiselina veže ili odstranjuje. Da se taj cilj postigne, to se prostor, u kom se reakcija izvodi, sasvim ispuni komadima leda, a smjese se methana i hlora kroz preostale međuprostore provadja. Pri tome postupku je osobito važno, da se hlorovodonična kiselina koja kod reakcije između hlora i methana nastaje, da se pri svome postojanju neprekidno odstranjuje. Uslijed odstranjivanja tog produkta reakcije nastaje neprestano smetanje hemiske ravnoteže, a to je pri toj niskoj temperaturi jedino srestvo, da se reakcija uzdrži. Pokraj tog je prema drugim iskustvima na tom polju više no sigurno, da se hlorizacija pri 0° C, i ako se hlorovodonična kiselina neprestano usled apsorpcije odstranjuje, samo pod tim uslovom izvršava, ako se u svakom momentu suvišak hlora prema methanu u smjesi upotrijebi, dakle ako hlor pretežuje. U istinu je Bedford i uprkos niske temperature pri reakciji dobio kao konačni rezultat smjesu produkata, koja je u volumskim procentima sadržavala 47.5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 35.5 CH<sub>2</sub>Cl, 4.0 CCl<sub>4</sub> ili 35 CHCl<sub>3</sub> 35 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5CCl<sub>4</sub>. Protivno od gore spomenutog postupka reagira hlor i methan po predležecem izumu, pri temperaturi iznad 0° C i to bez upotrebe ikakvog srestva, koje nastala hlorovodonična kiselina neprestano apsorbuje i istovremeno hladi — a pri reakciji k tome nastaje kao konačni produkt gotovo čisti i jedini — methyl hlorid. Jednostavna mjera upotrebe velikog suviška methana prema hlora u smjesi pri reakciji — nadomješta s potpunim rezultatom proizvodnje hlorizacije u sudu koja je po postupku Bedforda potpuno ispunjenja komadima leda, — način, koji sigurno nije osobito zgodan i koji i iz drugih razloga ne vodi, kako vidjesmo, do stalnog cilja, naime jedinstvenog produkta.

Za proizvodjenje postupka služi izvrsno smjesa, koja se u glavnom sastoji od jednog volumena hlora i 6 volumena methana, koja se smješa zgodno s takozvanim „Rotametrima“ (chlorfeste Strömungsmanometer, Rotamesser) dosira i sastavlja. Pri provadjanju takvih smjesa kroz zgodne reaktivne prostore u brzom toku i uz pažnju, da se tempera-

tura u reakcionom prostoru ne povisi, rezultira kao konačni produkt gotovo čisti i gotovo jedini methyl hlorid. Prema tome, kakva je temperatura i brzina smjese, koja kroz prostor reakcije prolazi, moguće je i sastav smjese hlora i methana u stalnim granicama varirati, tako, da se ipak ne postigne nepovoljni tok hlorizacije. Neka se stalna brzina pri prolazu smjese mora uzdržavati i to sjedne strane iz razloga, da se gasovi, koji do reakcije dolaze, dobro promiješaju, a s druge strane da se spriječi neželjena hlorizacija, koja ide odveć daleko, do koje bi se moglo doći, ako se gasovi zadržavaju, a da ne bi bilo potrebno odveć dugo u prostoru, u kojem se reakcija događa.

Nadalje se ispostavilo svrsishodnim, da se smjesi gasova već unaprijed nešto hlorovodonične kiseline primiješa i na taj način već unaprijed neka stalna koncentracija hlorovodonične kiseline stvori, čime se sprečava viša hlorizacija produkata, koja bi se inače postigla a dobivanje hlor metila se po-  
višuje.

Kao prostor za reagirajuće gasove, služi cilindrični sud sa konaxialno ugrađenim živinim svjetiljkama (Quecksilberbogenlampe), po najbolje svjetiljkama od kremenca (Quarzlampe) ili Uviolstakla (Quarz od. Uviolampen) ili pak neka vrsta kule ili napokon duguljasta prizmatična komora, u kojoj su takve svjetiljke poprečno na osu građene. Na koncu spomenuti raspored zgodan je već iz tog razloga, što je moguće svjetiljke izmijeniti. Pri tom je po ovome izumu prečnik komore za reakciju tako izabran, da odgovara dohvatu djelotvornih zraka u smjesi gasova, koja se u tom času u prostoru nalazi. Budući se dohvat sa umanjenom količinom hlora u prolazećim gasovima povećava, to je shodno, da se prečnik komore za reakciju ili promjeri u serijama spojenih sudova za reakciju, sa strujom gasova vazda povećaju.

Iza reakcionog prostora nameštena je baterija aparata za čišćenje gasova (tornji, turili) kojih je zadaća, da pri reakciji nastalu hlorovodoničnu kiselinu, prekomjerni hlor, pa i eventualno vodene pare odstranjuju. Iz pročišćene smjese gasova se methyl hlorid napokon fraktioniranim hladjenjem (malo po malo jačim hladjenjem) ili pomoću apsorpcije ili kompresije dobiva. Naravno je moguće dvije ili više od spomenutih metoda ili pak sve tri metode uporedo kombinirati u svrhu najboljeg načina dobivanja methyl hlorida.



## PATENTNI ZAHTEVI:

1.) Postupak za proizvodjenje hlor metila iz hlora i methana pod uticajem ultravioletne svetlosti bez upotrebe toplote, naznačen time, što se smjesa methana i hlora, u kojoj methan u količini preovladjuje, pri temperaturi iznad 0° C izlaže uplivu hemiski-aktivne svetlosti, osobito uplivu svetlosti živine pare (Quecksilberlampe).

2.) Način izvodjenja postupka po tražnji 1.) naznačen time, što se smjesa hlora i methana u razmjeru 1:6 u brzom toku kroz reakcione sudove provodi.

3.) Način izvodjenja postupka po 1.) i 2.) naznačen time, što se smjesi gasova unaprijed nešto hlorovodonične kiseline primiješa, koja ima da spriječi stvaranje više hloriranih produkata.

4.) Uredjaj za izvodjenje postupka po tražnji 1.), 2.), 3.) koji se sastoji iz duguljastih komora za reakciju, u kojima su živine lučne svjetiljke (Quecksilberbogenlampen), naznačen time, da prečnik, reakciouih komora odgovara dohvatlu djelotvornih zraka u smjesi gasova, koji se u prostoru nalaze, dakle čim je manja sadržina hlora u prolazećim gasovima tim se prostor povećava.

Elektro-Osmose A. G. (Graß Schwerin Ges.), Berlin.

Postupak za elektro-osmotsko odvajanje supstancija koje se sastoje iz disperzoida kao suspenzionih i emulzionih koloida, ionova i nejoniziranih tela.

Prijava od 22. jula 1921.

Vazi od 1. decembra 1922.

Pravo prvinstva od 8. aprila 1918. (Nemačka).

Poznato je da se poznati električne svjetiljke — upotrebljavaju dijafragme — odvajaju smjesu koja se može sastojati iz disperzoida najrazličitije prirode, kao suspenzionih i emulzionih koloida, ionova i nejoniziranih tela. Da bi se postupak vodio čisto, često je potrebno da se za vreme elektro-osmotske prerade, u suspenziji koja se preraduje održava jedna određena vrsta ionova odn. koncentracija ionova, bilo da se na anodu ili katodi odlaže supstancija koje treba izdvojiti, ili da se spreče hemiske i fizičke promjene supstancija koje su često dosta osjetljive.

To liči po poznatom postupku upotrebljavati dijafragme sa naročitim potencijalom. Prema izboru potencijala dijafragme moguće je prema tome odrediti, da ionovi odlaze različitim brzinom, tako da pri upotrebi poznatih celija podejelih u tri odeljenja, smjesa koja se nalazi u srednjem prostoru ima sasvim određeni, na pr. kiselu, alkalnu ili neutralnu reakciju odn. određenu koncentraciju ionova. Izvedeno iz toga postupak je međutim netačno ograničen zbog materijala koji stoji na raspolaganju za dijafragme. Taj postupak postaje nemoguć naročito tada kad je u pitanju smjesa veoma različitih, naročito viševalentnih ionova. Sadržaj smjesa koja ima da se prerade na pr. amonijumsulfat, onda nije moguće održati srednji prostor alkalnim ili neutralnim, baš tako se upotrebe dijafragme, koje su do

sad nazivale kao neposrednije, jer amonijum ionovi odlaze brže na SO<sub>4</sub> — ionova. Srednji prostor postaje prema tome kisel. Nalazi li se u smjesi pored amonijumsulfata na pr. još belacervina, onda se ova staloži, što u većini slučajeva nije povoljno.

Shodno pronalasku postupa se u sličnim slučajevima tako, da se u smjesu koju treba preraditi neupotrebljavaju ionovi u smislu elektro-osmotske prerade zamene podjednim. Viševalentni ionovi zamene se na pr. jednova- lentnim.

U malo čas spomenutoj smjesi amonijum-sulfata i belacervina korišćeno je zamenu SO<sub>4</sub>-ion amonijum steno kiseline, držeći uči odgovarajućom količinom barijum-sulfata i izdvojeći barijum-sulfat koji se staloži.

Preostala smjesa amonijum-acetata i belacervina ostaje za vreme elektro-osmotskog preradivanja i upotrebljavati pozitivnu dijafragmu na anodi stalno slabo alkalna, tj. belacervina ostaje u rastvoru.

Zamenu li se na sličan način SO<sub>4</sub>-ion sa hlor-jonom dejstvujući barijum-kloridom, onda se srednji prostor može stalno održati slabo kisel.

Ovakav postupak može se na najrazličitiji način varirati. Mogu se zamenuiti jednova- lentni anjoni drugim jednova- lentnim anjoni, na pr. hlor-jon drugim organskim jednova- lentnim ionovima; zatim viševalentni anjoni kao anion sumptozne kiseline podjednim neorganskim ili or-

