

jątkiem jednego wypadku, kiedy stwierdził obecność sulfokwasu wzoru sumarycznego  $C_nH_{2n-10}SO_3$ . Ten ostatni miał ciężar drobinowy 420 i wzór:  $C_{25}H_{39}SO_3H$ , sole barowe otrzymanych sulfokwasów były źle rozpuszczalne w alkoholu, natomiast dobrze w eterze.

Jak widać wszystko wskazuje na to, iż analizowany w naszym wypadku produkt jest do produktów Szestakowa bardzo zbliżony, tylko wykazuje on mniejszą zawartość wodoru, odpowiadając hipotetycznie, sumarycznie biorąc szeregowi  $C_nH_{2n-14}SO_3$ . Jaki charakter posiada węglowodór, który w danym wypadku uległ sulfonowaniu, trudno obecnie określić, nie rozwiązuje zresztą również tego zagadnienia i Szestakow, jedno tylko da się powiedzieć, mianowicie, że przypuszczenie Gurwicza, że węglowodory typu  $C_nH_{2n-10}$  i  $C_nH_{2n-12}$  występujące jako sulfokwasy w produkcie Petrowa tworzyły się z bogatszych w wodór połączeń pod wpływem utleniającego działania dymiącego kwasu siarkowego jest niesłuszne. Widzimy bowiem, że również wśród produktów działania zwykłego kwasu siarkowego występują produkty sulfonowania stosunkowo ubogich w wodór węglowodorów. Wiarygodniejszym natomiast wydaje się przypuszczenie, że owe ubogie w wodór węglowodory są to skomplikowane uwodornione ciała o budowie pierścieniowej. Przemawia zatem przynajmniej to, iż otrzymane syntetycznie z czystych aromatycznych związków sulfokwasy, wykazują istotnie własności bardzo zbliżone do własności „Kontaktu”. Przykładem tego rodzaju syntetycznego jest np. otrzymany przez prof. Schrautha monosulfokwas oktohydroantracenu.

Z laboratorium technologii nafty politechniki lwowskiej.

---

KAZIMIERZ SMOLEŃSKI.

## STUDJA NAD OTRZYMYWANIEM NIEKTÓRYCH PRODUKTÓW CHEMICZNYCH Z ETYLENU, LUB GAZÓW TECHNICZNYCH, ZAWIERAJĄCYCH ETYLEN.

Pobudką do rozpoczęcia studiów nad sprawą, wymienioną w tytule, były dla nas badania nasze nad pirogenacją ropy naftowej<sup>1)</sup>. Już na początku badań tych rozumieliśmy, że przemysłowe urzeczywistnienie pirogenacji ropy, czyli fabrykacji t. zw. gazu olejowego z ropy (ropału lub oleju gazowego), wtedy tylko może liczyć na powodzenie, jeżeli wszystkie produkty rozkładu ropy, a więc zarówno gaz jak i smoła, znajdą zastosowanie do celów bardziej szlachetnych, aniżeli te, do których służyły dotychczas. Dla

---

<sup>1)</sup> Przemysł Chem. 5. 201 i 237 (1921) i 6. 250 i 281 (1922).

smoły zastosowaniem takim miało być uzyskiwanie z niej węglowodorów aromatycznych (benzolu, toluolu, ksyloli, naftalenu, antracenu i inn.). Badania nasze ustaliły warunki, w których z ropy naftowej można uzyskać maximum czystych „benzoli“, a szczególnie toluolu; głównym czynnikiem jest tu temperatura pirogenacji, przyczem temperatura około  $700^{\circ}$  okazała się najodpowiedniejszą dla wzmiankowanego celu.

Co dotyczy gazu, to zwróciliśmy od początku szczególną uwagę na jedną grupę jego składników, mianowicie na węglowodory olefinowe. Węglowodory te, jak wiadomo, posiadają wielką zdolność do różnorodnych reakcyj chemicznych, a szczególnie do reakcyj przyłączania, nadawać się więc mogą do otrzymywania różnych produktów chemicznych, mających wartość przemysłową. Próby otrzymywania niektórych z tych produktów czynione były już oddawna, (np. otrzymywanie alkoholu etylowego z etylenu), w czasie zaś wojny sprawa ta weszła częściowo na tory praktyczne. Pierwszym produktem, który zaczęto w większych ilościach wytwarzać z etylenu, był „gaz“ bojowy, zwany „yperitem“, otrzymywany z etylenu i chlorku siarki. Firma Goldschmidt produkuje w czasie wojny pod nazwą „Tegoglikolu“ pewne ilości glikolu etylenowego, jako produktu zastępującego glicerynę; fabrykacja oparta jest na przyłączaniu bromu do etylenu i zmydłaniu otrzymanego bromku etylenowego. Do wytwarzania wskazanych produktów używano etylenu, otrzymywanego z alkoholu etylowego według znanej metody Sabatier'a. Były też czynione próby otrzymywania etylenu przez uwodornianie acetylenu.

Oczywiście, etylen, otrzymywany z alkoholu etylowego, kalkuluje się zbyt drogo, ażeby można go było używać, jako surowca, do wytwarzania takich produktów chemicznych, jak np. glikol. Dopiero gazy techniczne, zawierające etylen, (lub inne węglowodory olefinowe), ewentualnie otrzymany z nich technicznie czysty etylen (propylen), dać mogą surowiec, umożliwiający przemysłowe wytwarzanie potrzebnych produktów. Takim surowcem miał być, według naszej myśli gaz, otrzymywany przy pirogenacji ropy, jako zawierający znaczne ilości węglowodorów olefinowych. Oprócz gazu z ropy mógłby nadawać się do tego celu gaz węglowy, otrzymywany w koksowniach lub gazowniach, ewentualnie gaz, otrzymywany przy t. zw. destylacji węgla w niskich temperaturach.

Badania, które opisane będą w niniejszej pracy, wykonane były, przy udziale licznych współpracowników, w Zakładzie Technologji ogólnej organicznej, między rokiem 1920 a 1926. Dla różnych przyczyn, a najbardziej dla dokuczliwego braku czasu, wypełnionego przez nawał bieżących zajęć, nie byliśmy w stanie w swoim czasie podawać do druku wyników tych badań <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Niektóre części tych studiów podawane były do publicznej wiadomości przez odczyty i referaty, wygłoszone: w Czerwcu 1922 r., we Lwowie na Zjeździe Gazowników, w maju

Nie mając i obecnie przekonania, żebyśmy byli w stanie w bliskiej przyszłości opracować do druku obszerniejsze sprawozdania z poszczególnych części tych badań, decydujemy się obecnie podać w krótkim ujęciu, niejako sumarycznie, treść tych badań i osiągnięte dotychczas wyniki.

### 1. Zawartość węglowodorów olefinowych w gazie z ropy i innych gazach technicznych.

W gazie, otrzymanym przez pirogenację ropy naftowej, po usunięciu benzoli, znajdujemy, w zależności od temperatury pirogenacji, następujące ilości węglowodorów, pochłanianych przez dymiący  $H_2SO_4$  lub przez wodę bromową, a więc węglowodorów olefinowych ( $C_nH_{2n}$ )<sup>1)</sup>.

TABLICA I.

Nr. doświadczenia	I	II	III	IV
Temperatura pirogenacji	600°—620°	650°—670°	700°—720°	750°—770°
W 100 objętościach gazu % $C_nH_{2n}$	37,4%	28,4%	18,4%	8,8%
Ze 100 kg ropy węglowodorów $C_nH_{2n}$ , $m^3$ .	14,8 $m^3$	13,3 $m^3$	10,9 $m^3$	6,2 $m^3$

Widzimy z tej tablicy, że ilość węglowodorów olefinowych, otrzymywanych z 100 kg ropy, spada wraz ze wzrostem temperatury pirogenacji. Kilkadziesiąt ścisłych doświadczeń pirogenacyjnych, wykonanych w różnym czasie i z różnych materiałów (różnych gatunków rop, oleju gazowego), pouczyło nas, że zawartość węglowodorów olefinowych dla pirogenacji w temperaturze około 700° jest dość stała i wynosi od 18 do 24% objętość., przeciętnie ok. 20—22%. Całkowity skład gazów, otrzymywanych w temperaturze 600° i 700°, podaje tablica II.

Przepuszczając większe porcje (po 100 l) gazu przez brom, ochładzany lodem, i destylując otrzymane bromki, przekonaliśmy się, że gaz, otrzymany w 600°, zawiera z węglowodorów olefinowych, głównie propylen, obok mniejszej ilości etylenu i butylenów, gaz zaś otrzymany w 700°, zawiera prawie wyłącznie etylen. Prócz tego, jako stały składnik gazu występuje

1925 r., na Zjeździe Gazowników w Warszawie, a w Czerwcu 1922 r. i w Listopadzie 1924 r. na posiedzeniach Polsk. Tow. Chemicznego w Warszawie.

<sup>1)</sup> Dane te wzięte są z I-szej części naszych badań nad pirogenacją ropy naftowej (Przemysł Chem. 5. 201 i 237 (1921)). Zawartość węglowodorów  $C_nH_{2n}$  w gazie, otrzymanym w 700°, omyłkowo podana tam została na 13,4% zamiast 18,4%.

TABLICA II.  
Skład gazu z ropy.

Temperatura pirogenacji	600°	700°
$C_nH_{n2}$ , %	35	20
$CH_4$	29	56
$C_2H_6$	26	3,5
$H_2$	7	18

erytren (1.3.butadien,  $CH_2=CH-CH=CH_2$ ), otrzymany w postaci krystalicznego czterobromku o p. t. 115°—116; ilość erytrenu ze 100 kg ropy wynosi: w 600° — ok. 0,6 kg, w 700° — ok. 0,4. Rezultaty tego badania węglowodorów olefinowych gazu potwierdzone później zostały przez chlorowanie dużych ilości gazu (po 2000 l i więcej) i badanie otrzymanych chlorków.

W gazie, otrzymanym w temperaturze 700°, który nas tu najbardziej interesował ze względu na to, że w tej temperaturze otrzymuje się ze smoły i gazu najlepszą wydajność czystych benzoli, oznaczaliśmy też zawartość wyższych homologów etylenu (głównie propylenu) metodą analityczną, opracowaną przez H. Tropsch'a i A. Philippovich'a. Metoda polega na pochłanianiu wyższych homologów przez 87%-wy  $H_2SO_4$ , który przy krótkim (np. 10') działaniu nie atakuje prawie zupełnie etylenu, pochłanianego dobrze i szybko dopiero przez  $H_2SO_4$  dymiący. Znaleźliśmy w 100 objętościach gazu, otrzymanego w 700°:

wyższych homologów $C_nH_{2n}$	3,1	3,5	3,0
$C_2H_4$ . . . . .	19,6	20,2	19,7
Razem $C_nH_{2n}$	22,7	23,6	22,7

Zawartość etylenu wynosi więc ok. 90% ogólnej ilości węglowodorów olefinowych. Jest więc gaz, otrzymany przez pirogenację w 700°, znakomitym surowcem do otrzymywania etylenu lub produktów, wytwarzanych z etylenu.

Licząc, zgodnie z doświadczeniem, że ze 100 kg ropy (lub oleju gazowego), otrzymujemy przeciętnie 60 m<sup>3</sup> gazu o zawartości przeciętnie 20% objęt. etylenu, znajdujemy, że ze 100 kg ropy otrzymujemy 12 m<sup>3</sup>, czyli 15 kg etylenu. Jest więc etylen jednym z głównych produktów rozkładu ropy.

Zawartość etylenu w gazie z pieców koksowniczych wynosi 2—3%. Jest to zawartość zbyt nieznaczna, ażeby gaz bezpośrednio mógł się nadawać do celów wytwarzania produktów chemicznych z etylenu. Nie opłaciłoby się też, przy tak niskiej zawartości, otrzymanie z gazu koksowniczego gazu o wyższej (np. 20—25%) zawartości etylenu, jeżeli gaz ten miałby być jedynym (lub głównym) produktem przetwarzania gazu pierwotnego. Jeżeli natomiast głównym produktem przetwarzania ma być np. wodór (potrzebny do syntezy amoniaku, według metody G. Claude'a), ewentualnie obok niego także  $CH_4$  i  $CO$ , to ze względu na wysoką wartość wodoru oraz na to, że gaz, wzbogacony w etylen, jest wtedy produktem ubocznym, gaz taki opłacałoby się otrzymywać. W tym właśnie kierunku idą doświadczenia, prowadzone od paru lat we Francji, w koksowni „Compagnie des Mines de Béthune”<sup>1)</sup>. Otrzymany gaz zawiera 20—30%  $C_2H_4$  i ma być stosowany do wyrobu alkoholu etylowego.

Gaz, otrzymywany przy destylacji węgla w niskiej temperaturze, zawiera węglowodorów olefinowych 5—7%, przyczem obok etylenu zawiera prawdopodobnie znaczniejszą ilość propylenu; gaz ten bezpośrednio także nie nadaje się do wytwarzania produktów chemicznych.

Wpominąć też trzeba, że znaczne ilości węglowodorów olefinowych zawarte są w gazach, wydzielających się przy krakowaniu ciężkich pozostałości od destylacji ropy naftowej. W gazach tych zawarte są głównie wyższe homologi etylenu: propylen i butyleny.

## 2. Otrzymywanie technicznie czystego etylenu (propylenu etc.) z gazów technicznych, zawierających większe ilości węglowodorów olefinowych.

Gazy techniczne, podobne jak gaz z ropy lub gaz z koksowni, wzbogacony w etylen (p. wyżej!), zawierające 20% i powyżej węglowodorów olefinowych, mogłyby względnie tanim kosztem być przetwarzane na technicznie czyste (np. 90—95%-owe) węglowodory olefinowe. Dałoby się to np. wykonać dosyć łatwo przez częściowe skraplanie tych gazów, ewentualnie przez rektyfikację produktów skraplania. Główne domieszki, które trzeba by tu było usunąć (metan, wodór), posiadają daleko niższe p. wrzenia i temperatury krytyczne, niż węglowodory olefinowe, same zaś główne węglowodory olefinowe (etylen, propylen) mają dostatecznie różne od siebie punkty wrzenia (porównaj Tablicę III).

Możnaby też oddzielać węglowodory olefinowe od  $CH_4$  i  $H_2$  przez adsorbowanie węglem aktywowanym pod ciśnieniem (np. 10—15 atm.), ewentualnie przez absorbowanie odpowiednio wybranym olejem chłonnym przy zastosowaniu oziębiania lub pod zwiększonym ciśnieniem.

<sup>1)</sup> F. Vallette, *Chimie et Industrie*, t. 13, s. 718.

TABLICA III.

Nazwa	Punkt wrzenia	Temperatura krytyczna	Ciśnienie krytyczne
Etylen, $C_2H_4$	- 103,9°	+ 9,2°	58 atm.
Propylen, $C_3H_6$	- 48,2°	—	—
Metan, $CH_4$	- 164°	- 81,8°	54 atm.
Wodór, $H_2$	- 252,5°	- 239,9°	12,8 atm.

### 3. Otrzymywanie produktów chemicznych bezpośrednio z gazów technicznych, zawierających etylen.

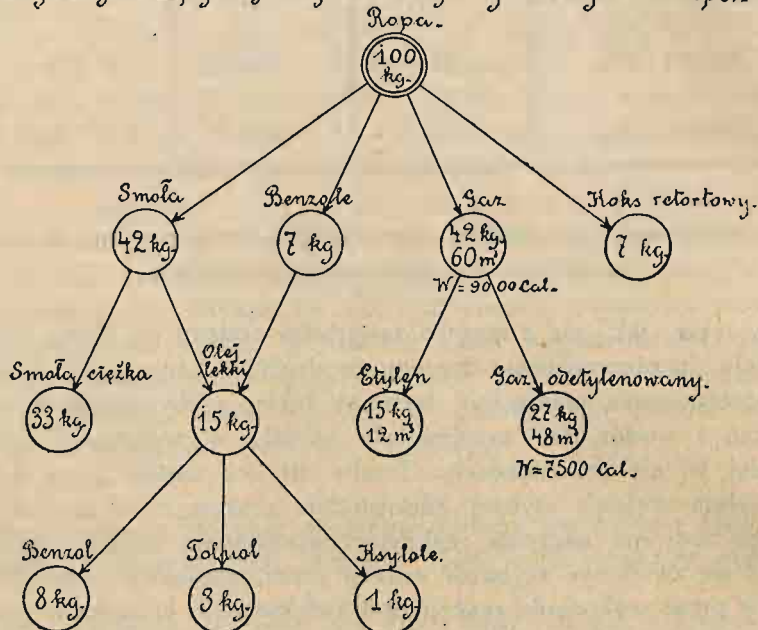
Gazy takie, jak gaz z ropy o zawartości etylenu ok. 20%, nadają się bezpośrednio do otrzymywania szeregu produktów chemicznych. Oczywiście metody postępowania muszą być wybrane takie, ażeby pozostałe składniki gazu, metan i wodór, nie przyjmowały udziału w wykonanej reakcji lub przynajmniej jej nie przeszkadzały. Trzeba się też wtedy liczyć z tem, że przy mniejszem stężeniu etylenu odpowiednie reakcje będą zachodziły wolniej, a więc budować naczynia reakcyjne odpowiednio większej pojemności, oraz starać się zwiększyć szybkość reakcji przez zastosowanie katalizatorów, ewentualnie przez wykonanie reakcji pod zwiększonym ciśnieniem gazu.

Takie bezpośrednie wykonanie reakcji z etylenem, zawartym gazie technicznym, szczególnie może się nadawać w praktyce gazowni, stosujących gaz olejowy do „okraszania” gazu ubogiego. W gazowniach tych pierwotny gaz, otrzymany przez pirogenację ropy, po skropleniu z niego smoły i wymyciu benzoli, szedłby do fabryki chemicznej, tu, przez wykonanie odpowiedniej chemicznej reakcji, pozbawiano go, całkowicie lub częściowo, etylenu, poczem gaz „odetylenowany” powracałby do gazowni, jako domieszka do gazu ubogiego (np. wodnego). Jeżeli wziąć pod uwagę gaz olejowy, otrzymany w temperaturze 700°, jako przypadek najbardziej nas interesujący, to że 100 kg oleju mamy takiego gazu 60 m<sup>3</sup>, a w nim 12 m<sup>3</sup> (15 kg) etylenu, wartość opałowa gazu wynosi ok. 9000 Kal/m<sup>3</sup>. Po całkowitem „odetylenowaniu” ilość gazu spadnie do 48 m<sup>3</sup>, a wartość opałowa do 7000—7500 Kal/m<sup>3</sup>. Gaz taki nadaje się jeszcze dobrze jako gaz, podwyższający wartość opałową, oczywiście musi być użyty w ilości 1,2-krotnie większej, niż gaz pierwotny. Schemat (na Rys. 1) przedstawia zestawienie

produktów, otrzymywanych przez pirogenację 100 kg ropy (oleju gazowego), z uwzględnieniem przerobu smoły i „benzoli”.

Praca według wskazanej tu metody, posiada jeszcze następującą zaletę. Przez możliwość większego lub mniejszego stopnia „odetylenowania” gazu możemy nadać pewną elastyczność pracy gazowni, co może być pożytecznym przy zmiennym zapotrzebowaniu gazu, zmiennych cenach ropy (oleju) i produktów, otrzymywanych z etylenu. Szybkość reakcji, wykonywanej nad ety-

*Pirogenacja ropy naftowej lub oleju gazowego w temperaturze 700°.*



Rys. 1.

lenem, zmniejsza się w miarę postępu reakcji wskutek zmniejszającego się stężenia etylenu. Ażeby uniknąć konieczności budowy naczyń reakcyjnych o zbyt wielkiej pojemności, będzie naogół pożyteczne umyślne niedoprowadzanie reakcji do końca, np. zatrzymanie się na wydajności 80—90%. Dla gazowni etylen, pozostający w gazie odetylowanym, nie będzie zmarnowany, gdyż zawarte w nim kalorie pójdą do gazu.

#### 4. Chlorowanie gazów technicznych, zawierających etylen. Otrzymywanie 1. 2. dwuchloroetanu (chlorku etylenowego).

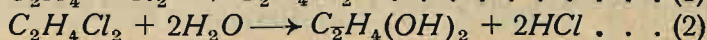
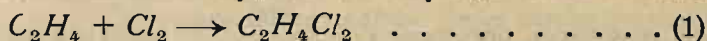
Produktem, którego otrzymywanie z gazów, zawierających etylen, było od początku głównym celem naszych wysiłków, jest glikol etylenowy.

Polska, nieposiadająca dostatecznej ilości tanich tłuszczów technicznych, przerabia znaczne ilości tłuszczów importowanych (przeważnie roślinnych).

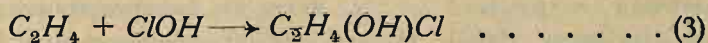
Wytwarzanie gliceryny, potrzebnej do różnych celów, a szczególnie do produkcji cennych materiałów wybuchowych, oparte jest dotychczas na rozszczepianiu tłuszczów. W razie odcięcia dowozu tłuszczów, Polska znalazłaby się w obliczu braku gliceryny, uniemożliwiającego np. wytwarzanie potrzebnego do celów górniczych dynamitu. Aczkolwiek technologia współczesna posiada już przemysłowo opracowaną metodę otrzymywania gliceryny, bez potrzeby użycia tłuszczów, przez fermentację cukru (metoda Connstein'a i Lüdecke), wydało się nam pożytecznem opracowanie metody otrzymywania glikolu, jako produktu, zastępującego glicerynę w głównych jej zastosowaniach, otrzymywania z innego jeszcze surowca, który posiadamy w dostatecznej ilości: z ropy naftowej lub jej destylatów. Zresztą wysokie ceny gliceryny, jakie od szeregu lat panują na rynku światowym, rokują glikolowi, wyprodukowanemu po dostatecznej niskiej cenie, możność konkurowania z gliceryną i częściowego wyparcia jej z rynku.

Od początku naszych studiów nad otrzymywaniem glikolu z etylenu wytknęliśmy sobie trzy drogi postępowania, odpowiadające trzem szeregom reakcyj chemicznych, znanych w ogólnej formie oddawna w chemii organicznej, zupełnie natomiast nieopracowanych pod względem technologicznym, a mianowicie:

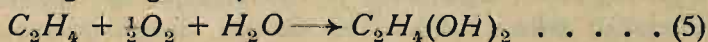
I. Chlorowanie etylenu i zmydlanie dwuchloroetanu:



II. Otrzymywanie chlorohydryny etylenowej przez działanie kwasu podchlorawego na etylen i zmydlanie chlorohydryny:



III. Utlenianie etylenu wobec wody (np. wodnym roztworem  $KMnO_4$ , według Wagnera).



Z tych trzech dróg wybraliśmy początkowo pierwszą, która wydała się nam najłatwiej prowadzącą do celu. Później, przekonawszy się, jak opornie idzie zmydlanie dwuchloroetanu na glikol, zajęliśmy się drugą z tych dróg, prowadzącą do glikolu przez chlorohydrynę. Trzecią metodą nie mieliśmy dotychczas czasu zająć się.

Chlorowanie czystego etylenu przy użyciu katalizatorów, np.  $SbCl_5$ , zachodzi szybko i łatwo; przy reakcji przyłączenia chloru wydzielają się znaczne ilości ciepła; ażeby uniknąć przechlorowania, należy naczynie reakcyjne silnie chłodzić. Bez użycia katalizatorów reakcja zachodzi wolniej.

Wyprobowując tę reakcję (w Petersburgu w 1916 r.) zauważyliśmy, że przy robocie bez katalizatora szybkość reakcji wzrasta w miarę, jak wytwarza się dwuchloroetan, szczególnie jeżeli postarać się o dobre zetknięcie się mieszaniny gazowej z dwuchloroetanem. Dwuchloroetan, (wogóle chlorki alkilowe) jest więc sam katalizatorem dla reakcji chlorowania etylenu; tłumaczymy sobie jego działanie w ten sposób, że jest on dobrym rozpuszczalnikiem zarówno dla chloru, jak i etylenu. Opracowując metodę chlorowania etylenu, zawartego w mieszaninie z  $CH_4$  i  $H_2$ , przewidywaliśmy znaczne zwolnienie tempa reakcji, odpowiednio do mniejszego stężenia etylenu. Jeżeli oznaczymy przez  $a$  stężenie etylenu w gazie pierwotnym i zastosujemy teoretyczną ilość chloru (mol na mol), wtedy stężenie  $c$  zarówno

$C_2H_4$ , jak  $Cl_2$  w pierwotnej mieszance wyniesie:  $c = \frac{100 \cdot a}{100 + a}$ . Szybkość reakcji

$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$ , którą możemy uważać za nieodwracalną, będzie proporcjonalna zarówno do stężenia etylenu jak i stężenia chloru:

$v = \frac{dx}{dt} = k(c-x)^2$ , skąd  $x = \frac{kct^2}{1 + ktc}$ . Ażeby uzyskać wydajność  $W$ , (wy-

rażoną w %-ach pierwotnego etylenu) przyczem  $W = \frac{100 \cdot x}{c}$ , potrzebny

jest czas:  $t = \frac{W}{kc(100-W)}$ ; czas, potrzebny na doprowadzenie reakcji do pewnej wydajności, jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia  $c$  etylenu

w mieszance reagującej, przyczem  $c = \frac{100 \cdot a}{100 + a}$ , gdzie  $a$  oznacza stężenie etylenu w pierwotnym gazie.

Zachodziła dalej obawa, że przy zbyt energicznym wykonaniu reakcji przez ogrzewanie mieszanki. użycie nadmiaru chloru, zastosowanie energicznych katalizatorów, naświetlanie i t. p., mogą się tworzyć uboczne produkty reakcji, bądź to przez dalsze chlorowanie utworzonego dwuchloroetanu, bądź to przez chlorowanie  $CH_4$  i  $H_2$ .

Wyłuszczone względy doprowadziły nas do obmyślenia następującej metody wykonania i aparatury. Nie stosując specjalnych katalizatorów, — wyzyskać celowo właściwość samego dwuchloroetanu przyspieszania reakcji przyłączania chloru. W tym celu przepuszczać mieszaninę gazu i chloru przez pionowe wieże reakcyjne, wypełnione kawałkowym materiałem, niewrażliwym na działanie chloru (np. kamionkowymi pierścionkami). Wypełnienie ma tu dwojakie przeznaczenie: oprócz dobrego wymieszania gazów tworzy powierzchnię zetknięcia mieszaniny gazowej z chlorkami. Mieszanina gazowa może być, ogólnie biorąc, wprowadzona do wieży reakcyjnej dwójako: albo z góry wieży, w tym przypadku, posuwając się ku dołowi, przechodzi drogę równoległą ze ściekającymi po wypełnieniu chlorkami; albo zdołu, w tym przypadku gaz, posuwając się ku górze, spotyka ściekające

chlorki w przeciwnym kierunku. Teoretycznie można przewidywać, że w drugim przypadku zwiększona będzie tendencja do przechlorowania utworzonych chlorków; do wytwarzania więc dwuchloroetanu bardziej nadawać się winien pierwszy sposób wykonania. Wykonane doświadczenia potwierdziły słuszność tego rozumowania. Oprócz stężenia etylenu i chloru oraz katalitycznego działania chlorków, na szybkość reakcji okazują duży wpływ temperatury reagującej mieszaniny: ze wzrostem temperatury do pewnych granic (np. do  $70-80^{\circ}$ ), nie grożących jeszcze komplikacjami z powodu ubocznych reakcji, szybkość reakcji wzrasta, wzrasta jednak jednocześnie tendencja do powstawania wyższych chlorków. Na początku drogi reakcyjnej, przy wysokim stężeniu etylenu i chloru, reakcja zachodzi bardzo szybko, wydzielają się znaczne ilości ciepła, co autokatalitycznie zwiększa szybkość reakcji i powoduje dalsze znaczne podwyższenie się temperatury, prowadzące do powstawania produktów ubocznych. Z tej racji początkową część drogi reakcyjnej należy chłodzić, tak ażeby temperatura jej nieprzekraczała  $25^{\circ}-30^{\circ}$ . Dalsza, główna część drogi reakcyjnej powinna posiadać temperaturę średnią, np.  $30^{\circ}-40^{\circ}$ . Wreszcie końcowy odcinek drogi, na którym stężenie  $C_2H_4$  i  $Cl_2$  jest już bardzo małe, może być utrzymywany w temperaturze wyższej, np.  $50^{\circ}-60^{\circ}$ . Po wyjściu z wieży reakcyjnej gazy, od których oddzielono ciekłe chlorki, przechodzą przez chłodnice, w których przy chłodzeniu do temperatury ok.  $15^{\circ}$ , ulegają skropleniu dalsze ilości chlorków. Gazy, wychodzące z chłodnicy, zawierają, obok pewnej ilości użytego w nadmiarze  $Cl_2$  i wytworzonego  $HCl$ , jeszcze dosyć znaczne ilości dwuchloroetanu w postaci pary nasycającej gaz. Prężność pary  $C_2H_4Cl_2$  wynosi: w  $10^{\circ} - 36,6 \text{ mm Hg}$ ,  $20^{\circ} - 61,0 \text{ mm}$ , w  $30^{\circ} - 97,4 \text{ mm}$ : 1 l gazu nasyconego parą  $C_2H_4Cl_2$  w  $20^{\circ}$  zawiera więc ok. 0,35 gr dwuchloroetanu. Obliczając ilość  $C_2H_4Cl_2$ , wytworzonego z 1 l gazu pierwotnego o stężeniu  $C_2H_4 \text{ } a = 20\%$ , znajdziemy przy 100%-wej wydajności — około 0,9 gr.  $C_2H_4Cl_2$ . W 0,8 l gazu odetylenowanego zawarte będzie ok. 0,28 gr  $C_2H_4Cl_2$ , co odpowiada ok. 30% całej ilości wytworzonego  $C_2H_4Cl_2$ . Ażeby uniknąć straty tak znacznych ilości produktu, musimy poddawać gaz odetylenowany wymywaniu za pomocą oleju chłonnego. Jako takiego oleju, używaliśmy zwykłego oleju antracenowego, stosowanego przez nas do wymywania benzoli z gazu. Przy użyciu oleju na 100 l gazu w ilości 250 gr otrzymaliśmy z oleju na 1 l gazu pierwotnego 0,25 gr  $C_2H_4Cl_2$ ; roztwór  $C_2H_4Cl_2$  w oleju był 10–12%-owy, a więc koszt oddestylowania  $C_2H_4Cl_2$  z oleju wypadnie nieznaczny. Odetylenowany gaz zawierał zaledwie ślady chlorków, które usuwaliśmy zapomocą węgla aktywowanego. Można by też, oczywiście, całe pochłanianie  $C_2H_4Cl_2$  wykonać zapomocą węgla aktywowanego. Gaz przed wejściem do skrubera z olejem przemylamy wodą (w celu pochłonięcia  $HCl$  i części  $Cl_2$ ) i wodą z ługiem (0,5%-owy roztwór) ewentualnie mlekiem wapiennym (w celu usunięcia reszty  $Cl_2$ ). Ponieważ woda rozpuszcza pewne ilości  $C_2H_4Cl_2$ , mia-

nowicie w  $10^{\circ}$  — 1 l wody 0,885 gr, w  $20^{\circ}$  — 0,869 gr, więc wodę oraz wodę z ługiem należy używać na skrubery wielokrotnie, aż do nasycenia, tę samą, dodając w miarę potrzeby odpowiednią ilość ługu (mleka wapiennego).

Według opisanej tu metody przechlorowaliśmy w kilku doświadczeniach ok. 10.000 l gazu, otrzymanego przez pirogenację ropy w  $700^{\circ}$ , o zawartości etylenu ok. 20—22%. „Chlorowniki“ (skrubery wypełnione ciętymi pałeczkami szklanymi) połączone były bezpośrednio z urządzeniem do otrzymywania gazu (opisanem w Przemyśle Chemicznym, 5. 207 (1921), który szedł do nich po uprzednim oddzieleniu smoły i wymyciu benzoli. Doświadczenia dały zupełnie dobre rezultaty, potwierdzające celowość i techniczną wykonalność opracowanej metody. Ilość pochłoniętego (przechlorowanego) etylenu wynosiła do 85—90% pierwotnie zawartej w gazie, przy użyciu 10% nadmiaru chloru. Pożyteczna pojemność chlorowników (było ich dwa, jeden za drugim), wynosiła 1,3 l, a szybkość przechodzenia gazu około 60 l/godz.. Czas przebywania mieszaniny gazowej w chlorownikach wynosił więc 1,3 min. Podstawiając do podanego wyżej wzoru:  $t = \frac{W(100 + a)}{100 \cdot K \cdot a(100 - W)}$   $t = 1,3$  min.,  $W = 85\%$ ,  $a = 20$  (% etylenu w pierwotnym gazie), znajdziemy  $K = 0,26$ . Produkcja chlorków na godzinę wynosiła ok. 45 gr. A więc pojemność pożyteczna chlorowników na 100 kg chlorków na godzinę wyniesie ok. 3 m<sup>3</sup>. Produkcja na dobę 2,4 t chlorków wymaga pojemności wieży ok. 3 m<sup>3</sup>, a więc np.  $H = 10$  m,  $D = 0,7$  m.

Ze 100 kg ropy uzyskujemy w ten sposób 45 kg chlorków surowych, przyczem ok. 30% tej ilości otrzymujemy z oleju chłonnego przez destylację. Po wymyciu surowych chlorków roztworem sody i wodą otrzymuje się z nich przez destylację i rektyfikację ok. 40 kg technicznie czystego 1.2. dwuchloroetanu, wrzącego w  $82^{\circ}$ — $84^{\circ}$  o  $n_D^{20} = 1,4455$ ; chemicznie czysty  $C_2H_4Cl_2$  posiada p. wrz.  $83^{\circ}$ — $83,5^{\circ}$  i  $n_D^{20} = 1,4445$ . Wydajność technicznie czystego dwuchloroetanu z surowych chlorków wynosi więc ok. 90%, wydajność zaś z etylenu, zawartego w pierwotnym gazie — ok. 80% teoretycznej. Jako produkt uboczny otrzymujemy ze 100 kg ropy ok. 4 kg wyższych chlorków.

Rys. 2. podaje schemat fabrykacji surowego dwuchloroetanu według opisanej metody. (Metoda ta chroniona jest przez patent P. U. P. za Nr. 4832).

W ten sposób pierwsze zadanie nasze, t. j. otrzymywanie technicznie czystego 1.2. dwuchloroetanu z gazu od pirogenacji ropy (w  $700^{\circ}$ ), możemy uważać za zupełnie pomyślnie rozwiązane pod względem technicznym i dojrzałe do urzeczywistnienia przemysłowego.

W celu zmniejszenia pojemności chlorowników przy produkcji na wielką skalę, możnaby wprowadzić chlorowanie pod ciśnieniem, np. 10 atm.; po-



Co do zastosowań, to może on je znaleźć już bezpośrednio, jako dobry rozpuszczalnik dla tłuszczów, węglowodorów i wielu innych ciał organicznych i nieorganicznych.

Nas jednak o wiele bardziej interesowało zastosowanie go jako surowca chemicznego do otrzymywania glikolu i innych produktów chemicznych.

### 5. Otrzymywanie glikolu etylenowego z 1.2. dwuchloroetanu.

Otrzymywanie glikolu z dwuchloroetanu okazało się sprawą wcale nie tak prostą, jakby się to na pierwszy rzut oka wydawać mogło. W literaturze znaleźliśmy w tej sprawie b. skąpe wzmianki, z których tyle tylko domysleć się można było, że sprawa jest ciężka. Nieco więcej wiadomości znaleźć się udało co do zmydlania 1.2. dwubromoetanu i otrzymania z niego glikolu. Przy zmydłaniu  $C_2H_4Br_2$  wodą w  $100^\circ$  przez 130 godzin otrzymuje się ok. 60% wydajności glikolu<sup>1)</sup>; przy zmydłaniu wodą w  $t=140^\circ-160^\circ$  obok glikolu tworzy się aldehyd octowy<sup>2)</sup>. Przez ogrzewanie  $C_2H_4Br_2$  w  $t=140^\circ-170^\circ$  z nadmiarem  $PbO$  i 2-krotną ilością wody tworzy się glikol<sup>3)</sup>. Przez ogrzewanie  $C_2H_4Br_2$  z wodnym roztworem  $K_2CO_3$  otrzymuje się glikol z wydajnością 50—60%<sup>4)</sup>. Szczegółowsze badania nad tą ostatnią metodą<sup>5)</sup> doprowadziły do wniosku, że wydajność glikolu jest większa przy mniejszym stężeniu wodnego roztworu  $K_2CO_3$ . Ponieważ jednak otrzymuje się wtedy mocno rozcieńczone roztwory glikolu, co powoduje straty przy stężeniu, więc proponowano metodę stopniowego (porcjami) dodawania  $C_2H_4Br_2$  i  $K_2CO_3$  do tej samej ilości wody<sup>6)</sup>. Przy gotowaniu  $C_2H_4Br_2$  z wodnym roztworem  $KOH$  tworzy się przez oderwanie  $HBr$  wyłącznie bromek winylu  $CH_2=CHBr$ <sup>7)</sup>.

Z danych tych nasuwał się wniosek, że zmydłanie  $C_2H_4Br_2$ , (a więc i  $C_2H_4Cl_2$ ) zachodzi pod wpływem jonów  $OH$ , ale przy zbyt dużym ich stężeniu tworzy się bromek (chlorek) winylu. Przystępowaliśmy więc do opracowania metody, według której należałoby w czasie zmydłania utrzymywać pewne stałe, niezbyt wysokie, stężenie jonów  $OH$ ; wykonanie takiej metody dawało się pomyśleć w rozmaity sposób.

Wykonania odpowiednich doświadczeń zaniechaliśmy wobec ukazania się D. R. P. 299074 (Matter), a później D. R. P. 410.857 (Farb. Fabr. Bayer u. Co); według tego ostatniego dodaje się do wody słabo alkalicznie

<sup>1)</sup> Niederist, Ann. d. Ch. **196**, 354.

<sup>2)</sup> Niederist, Ann. d. Ch., **186**, 393; Carius, Ann. d. Ch. **131**, 173.

<sup>3)</sup> Eltekow, Ber. d. deutsch. chem. Gesch. **6**, 558.

<sup>4)</sup> Zeller u. Hüffner, J. f. pr. Ch. (2) **11**, 229.

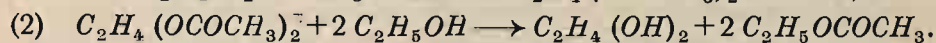
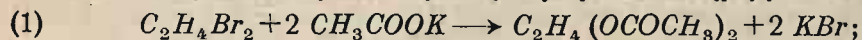
<sup>5)</sup> Lietzenmayer, Ann. d. Ch., **180**, 282; Stępniewski, Ann. d. Ch. **192**, 240; Erlenmeyer, Ann. d. Ch. **192**, 250.

<sup>6)</sup> Grosheintz, Bl. (2), **31**, 292; Haworth i Perkin, J. ch. Soc., **69**, 175.

<sup>7)</sup> Stępniewski, Ann. d. Ch., **192**, 240.

reagujące sole (szczawian potasu, octan wapnia, fosforan sodu), a następnie w miarę postępu reakcji,  $K_2CO_3$  w takiej ilości, ażeby nie przekroczyć stosownego stopnia alkaliczności.

Oprócz bezpośredniego zmydłania haloidków, próbowano też otrzymywać glikol na drodze pośredniej, przez otrzymywanie estru glikolowego z kwasem organicznym i następne zmydłanie, które zachodzi już łatwiej. Próbowano np. ogrzewać  $C_2H_4Br_2$  w alkoholowym roztworze z octanem potasu, zauważono przytem, że obok octanu glikolu powstaje wolny glikol i octan etylowy<sup>1)</sup>, co wyłomaczyć się daje przez następujące stadja reakcji:



W Encyklopedji Ulmana (t. II, s. 9) znajdujemy opis następującej metody, stosowanej jakoby w czasie wojny przez fabrykę chemiczną Th. Goldschmidt:  $C_2H_4Br_2 + CH_3COOH$  + niewielką ilość octowego kwasu (lodowatego) ogrzewa się z chłodnicą zwrotną przez 10 godz.; po oddestylowaniu cieczy pod próżnią gotuje się ją ponownie z drugą cząsteczką  $CH_3COOK$  i kw. octowym; następnie przez frakcjonowaną destylację otrzymuje się prawie ilościowo dwuocetan glikolu. Ten zmydla się przez gotowanie z  $CH_3OH$ , zawierającym 1—2% suchego  $HCl$ . Otrzymuje się glikol z 90% wydajnością i octan metylowy jako produkt uboczny. Metoda ta, sprawdzona przez nas dla  $C_2H_4Br_2$ , dała około 80% wydajności teoretycznej glikolu. Dr. K. H. Meyer otrzymuje dwuocetan glikolu, gotując w  $230^\circ$   $C_2H_4Cl_2$  z  $CH_3COOK$ , z dodaniem jako rozpuszczalnika gotowego dwuocetanu (D. R. P. 332.677). Rodebusch (pat. ameryk. 1,402.317) ogrzewa równoważne ilości dwuhaloidku i węglanów alkalicznych w obecności alkoholu,  $C_2H_5OH$  lub  $CH_3OH$ , oraz soli alkalicznych kwasów organicznych. (Porówn. też dalej pat. amer. Brooks'a i Humphrey'a).

Opracowanie pod względem technologicznym metody otrzymywania glikolu przez zmydłanie dwuchloroetanu wymagało znalezienia takich warunków wykonania potrzebnych procesów, które czyniłyby zadość zasadzie umiaru technologicznego, prowadzącej do najniższych kosztów produkcji. Koszty produkcji zależą w danym przypadku od następujących czynników: 1) wydajności czystego produktu, czyli od ilości surowca, użytego na jednostkę produktu, 2) od ceny użytego surowca, 3) od ilości i ceny użytych odczynników, 4) od ilości i wartości otrzymanych produktów ubocznych, 5) od wielkości amortyzacji potrzebnych aparatów i urządzeń, 6) od kosztów robocizny, 7) od kosztów potrzebnej energii: cieplnej, mechanicznej etc., 8) od wielkości kosztów stałych (administracja, personel techniczny, koszty handlowe etc.). Koszty wyliczone w punktach 5, 6, 8 i częściowo

<sup>1)</sup> Atkinson, Phil. Magaz., 66, 433; E. Demole, Ber. d. deutsch. ch. Ges. 7 641; Henry, Bl. [3], 17, 207.

w p. 7, zależą w wysokiej mierze od ilości czasu, potrzebnego do wykonania procesów (np. czasu zmydłania). Koszty aparatury (do zmydłania) zależą dość znacznie od tego, czy zmydłanie da się wykonać pod zwykłym ciśnieniem, czy też wymagać będzie autoklawów, w tym ostatnim przypadku — od wysokości stosowanego ciśnienia. Koszty stężania otrzymanych roztworów glikolu zależą od koncentracji pierwotnego roztworu.

Dążyliśmy więc od odnalezienia takich warunków zmydłania, przy których otrzymaćbyśmy mogli dostateczną wydajność glikolu, przy użyciu niezbyt drogich odczynników, w czasie możliwie krótkim i w temperaturze niezbyt wysokiej, z użyciem niezbyt znacznej ilości rozpuszczalnika (wody), tak ażeby stężenie otrzymanego w roztworze glikolu było dostatecznie duże.

Wobec braku odpowiednich danych w literaturze, zaczęliśmy pracę naszą od szeregu doświadczeń, których celem było ustalenie, choćby zgrubszą, kinetyki procesu zmydłania.

Szybkość zmydłania oznaczaliśmy, oznaczając przez odpowiednie mianowanie stężenie utworzonych jonów  $Cl'$ . Miara przyrostu stężenia jonów  $Cl'$  nie jest właściwie ścisłą miarą tworzenia się glikolu wobec tego, że obok głównego produktu (glikolu) mogą się tworzyć uboczne: np. chlorek winylu przez oderwanie  $HCl$  od dwuchloroetanu, tlenek etylenu, ewent. aldehyd octowy, przez oderwanie  $H_2O$  od glikolu i t. p. To też doświadczenia kinetyczne musiały być uzupełnione przez bezpośrednie otrzymywanie glikolu.

Pierwszy szereg pomiarów przeprowadziliśmy w temperaturze wrzenia mieszaniny  $C_2H_4Cl_2$  i  $H_2O$  (ok.  $80^\circ$ ). Próba zmydłania  $C_2H_4Cl_2$  przez gotowanie z wodą wykazała, że reakcja ta idzie tak powoli, że nie ma szans technologicznego powodzenia: po 12 godz. uległo zmydleniu zaledwie 1,9%  $C_2H_4Cl_2$ , po 24 godz. — 3,0%, po 36 godz. — 5,1%.

Zmydłanie roztworem  $Na_2CO_3$ . Wykonaliśmy próby z  $N/1$  i  $N/2$  roztworem  $Na_2CO_3$  przy użyciu dwukrotnej względem teorii ilości  $Na_2CO_3$ . Z  $N/2$  roztworem otrzymaliśmy: po 12 godz. — ok. 50% wydajności, po 24 godz. — 63%. Z  $N/1$  roztworem otrzymaliśmy: po 24 godz. ok. 49%, po 38 g. — 64%.

Stwierdziliśmy przez te doświadczenia z całą ścisłością ten fakt, że szybkość zmydłania dwuchloroetanu spada ze wzrostem stężenia roztworu sody i jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia tego roztworu.

Fakt ten potwierdziliśmy przez dodatkowe pomiary, wykonane w  $100^\circ$ , w zatopionych rurach, z  $N/1$  i  $2N$  roztworem sody. Otrzymaliśmy tu następujące rezultaty:

Wydajność:	z $N/1 Na_2CO_3$ ;	z $2N Na_2CO_3$ , w $100^\circ$ .
Po 3 godz.	21,7%	10,2%
„ 6 „	32,8 „	17,6 „
„ 12 „	57,4 „	30,8 „
„ 24 „	76,3 „	55,2 „

a więc znów dwukrotne zmniejszenie szybkości reakcji z dwukrotnym zwiększeniem stężenia roztworu sody.

Ażeby wyjaśnić wpływ temperatury reakcji na jej szybkość, wykonaliśmy trzy serie pomiarów: w 100°, w 120° i w 140°, wszystkie z *N/1* roztworem  $Na_2CO_3$  (z dwukrotną ilością).

Znaleźliśmy, co następuje:

Szybkość zmydiania	$C_2H_4Cl_2$	wodnym	<i>N/1</i>	$Na_2CO_3$ .
Wydażność:	w 100°;	w 120°;	w 140°.	
Po 3 godz.	21,7%	—	45,0%	
„ 6 „	32,8 „	46,6%	75,2 „	
„ 12 „	57,4 „	78,4 „	82,5 „	
„ 24 „	76,4 „	82,7 „	—	

Mamy więc z podwyższeniem temperatury o 20° mniej więcej dwukrotne zwiększenie szybkości reakcji.

Ponieważ dwuchloroetan jest mało rozpuszczalny w wodzie, reakcja zmydiania w wodnym roztworze zachodzi w układzie dwufazowym, przyczem szybkość zmydiania jest proporcjonalna do stałego, lecz nieznacznego stężenia  $C_2H_4Cl_2$  w fazie wodnej. Przez wykonanie reakcji w układzie jednofazowym można było oczekiwać zwiększenia szybkości zmydiania. Zastosowaliśmy więc zamiast czystego wodnego roztworu  $Na_2CO_3$  roztwór alkoholowo-wodny, stosując 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-owy alkohol. W takim alkoholu przy użyciu dwukrotnej ilości *N/1*  $Na_2CO_3$  dwuchloroetan był całkowicie rozpuszczony<sup>1)</sup>.

Otrzymaliśmy następujące rezultaty:

Szybkość zmydiania	$C_2H_4Cl_2$	alkoholo-wodnym	<i>N/1</i>	$Na_2CO_3$ .
Wydażność: w temp.:	wrzenia (80°);	100°;	120°.	
Po 3 godz.	14,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	40,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	71,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
„ 6 „	26,1 „	58,9 „	73,7 „	
„ 12 „	38,8 „	70,3 „	74,5 „	
„ 24 „	52,0 „	75,1 „	75,3 „	

Z porównania tych danych z danymi dla czysto wodnego roztworu dochodzimy do wniosku, że szybkość zmydiania w alkoholowym roztworze jest: w 100° — ok. 2 razy, a w 120° — ok. 4 razy większa, niż w wodnym. Ze wzrostem temperatury o 20° szybkość reakcji w alkoholowym roztworze wzrasta ok. 4 razy, a więc dwukrotnie ze wzrostem temperatury o 10°.

Z opisanych doświadczeń zarysowywał się następujący sposób postępowania. Zmydlać *N/1* (lub, co lepiej, jeszcze słabszym) roztworem  $Na_2CO_3$  w autoklawie w temp. 140°, ok. 6 godz. dla czysto wodnego lub w 120° około 3 godz., dla alkoholowo-wodnego roztworu.

<sup>1)</sup> Można też oczekiwać zwiększenia szybkości zmydiania przez zemulgowanie  $C_2H_4Cl_2$  w wodzie, zwiększające szybkość rozpuszczania. Odpowiednia metoda stanowi treść niem. pat. firmy Fr. Bayer u. Co (Friedländer, t. XIII, s. 64).

Przy takiej metodzie postępowania występuje jednak niepomysłna okoliczność, o której już wyżej wspominaliśmy: otrzymanie bardzo rozcieńczonych roztworów glikolu, co powoduje znaczne koszty stężenia i straty glikolu w oddestylowanej wodzie. Przy użyciu  $N/2$  roztworu sody, bez nadmiaru, i wydajności  $80\%$ , stężenie otrzymanego roztworu glikolu wyniosłoby zaledwie  $2,5\%$ . Należałoby więc, jak już o tem wyżej mówiono, dodawać stężony roztwór sody do autoklawu stopniowo, tak, żeby stężenie sody utrzymywać stale na pożądanym poziomie, np.  $N/2$  roztworu.

Niestety, brak odpowiedniego autoklawu nie pozwolił nam wykonać potrzebnego doświadczenia. Wykonaliśmy tylko kilka doświadczeń w otwartych naczyniach i w zatopionych rurach w  $120^\circ$ , dodając po osiągnięciu potrzebnej wydajności nową porcję suchej sody i  $C_2H_4Cl_2$  i powtarzając kilkakrotnie tę manipulację; chcieliśmy się w ten sposób przekonać, czy szybkość reakcji nie ulega przy dalszem dodawaniu substratów zahamowaniu przez coraz to większe stężenie produktów. Doświadczenia te doprowadziły do wniosku, że 2 i 3-krotne dodawanie sody nie zmniejsza szybkości reakcji.

Opierając się na tych doświadczeniach „kinetycznych“<sup>1)</sup>, wykonaliśmy kilka prób bezpośredniego otrzymywania glikolu w czystej postaci, w celu oznaczenia praktycznej wydajności.

Doświadczenie I. Zmydlanie wodnym roztworem  $N/1$   $Na_2CO_3$  w autoklawie w  $140^\circ$ ; do tej samej ilości wody (ok.  $1000\text{ cm}^3$ ) dodawano  $C_2H_4Cl_2$  i suchą sodę 5-krotnie (zużywając ogółem  $100\text{ gr } C_2H_4Cl_2$ ), ogrzewając za każdym razem po 6 godz. Po ukończeniu reakcji i zubożeniu nadmiaru sody kw. solnym, roztwór zagęszczano pod próżnią, przyczem w miarę tworzenia się osadu  $NaCl$ , odcedzano go i zlekką przemylano wodą lub alkoholem. Wreszcie zagęszczony roztwór glikolu destylowano pod próżnią, pod ciśnieniem  $44\text{ mm Hg}$  glikol etylenowy wrze w  $122^\circ$  (pod zwykłym ciśnieniem w  $197^\circ$ ). Otrzymano  $30\text{ gr}$  glikolu o  $n_D^{25} = 1,4293$  (dla czystego glikolu  $n_D^{25} = 1,4306$ ). Odpowiada to wydajności równej  $47\%$  teoretycznej. W soli, pozostającej w kolbce destylacyjnej, oraz w wodzie, odchodzącej przy destylacji, zawarta jest pewna ilość glikolu, którą szacujemy na ok.  $8\text{--}10\%$ ; wydajność glikolu wynosiła więc w tem doświadczeniu  $55\text{--}57\%$  teoretycznej.

Doświadczenie II i III. Zmydlanie alkoholowo-wodnym roztworem  $N/1$   $Na_2CO_3$  w autoklawie w  $120^\circ$ ; pozostałe warunki, jak w doświadczeniu I; czas ogrzewania 3 godziny. Wydajność glikolu, bezpośrednio otrzymanego,  $58\%$ , doliczając zaś  $8\%$  na straty w soli i destylacie wodnoalkoholowym —  $64\%$  teoretycznej.

<sup>1)</sup> Szczegółowy opis doświadczeń, dotyczących kinetyki zmydlania  $C_2H_4Cl_2$ , a także  $C_2H_4(OH)Cl$ , podamy do druku oddzielnie, w „Rocznikach Chemji“.

W trakcie wykonywania opisanych tu doświadczeń zapoznaliśmy się z treścią kilku patentów, które proponują do zmydiania haloidków alkylo- wych (np.  $C_2H_4Cl_2$ ) zastosować metodę, opartą na starych doświadczeniach E. Demole'a (porówn. wyżej). Według B. T. Brooks'a i J. Humphrey'a (pat. ameryk. 1.197.019) ogrzewa się 1 mol  $C_2H_4Cl_2$  z pięciokrotną objętością alkoholu metylowego i z 3-ma molami mrówczanu sodowego w stalowym lub miedzianym autoklawie przez 7 godzin w  $165^{\circ}$ — $170^{\circ}$ . Dla lepszego wymieszania zawartości dobrze jest nadać autoklawowi ruch obrotowy. Po oziębieniu i otworzeniu autoklawu odsąca się  $NaCl$  i  $HCOONa$ , przemywa osad  $CH_3OH$  i oddestylowuje  $CH_3OH$ , poczem destyluje się pod próżnią glikol. Wydajność glikolu ma wynosić 85% teoretycznej, przyczem ok. 7,5% otrzymuje się w postaci dwumrówczanu glikolowego.

Metodę tę sprawdziliśmy przedewszystkiem przez analityczne oznaczenie wydajności według ilości wytworzonych jonów  $Cl'$ . Nie posiadając autoklawu na wysokie ciśnienia, ogrzewaliśmy w  $150^{\circ}$  przez 10 godzin. Znaleźliśmy wydajność 93%. Zastępując mrówczan sodowy przez octan potasowy, otrzymaliśmy wydajność 93,4%.

Doświadczenia wykonane na większą skalę, dały w tych samych warunkach z 200 gr  $C_2H_4Cl_2$  — 94 gr czystego glikolu etylenowego, czyli 76% wydajności teoretycznej. Ciśnienie w autoklawie doszło do 25 atm., autoklaw był bez miesadła. Jako produkt uboczny otrzymaliśmy 168 gr czystego mrówczanu metylowego, wrzącego w  $32$ — $34^{\circ}$ . W powtórnym doświadczeniu otrzymaliśmy wydajność 78%.

Porównanie i ocena wypróbowanych metod zmydiania. Wydajność wyniosła: dla metody I — zmydianie wodnym roztworem  $Na_2CO_3$ , ogrzewanie 6 godz. w  $140^{\circ}$  — 56%; dla II-giej metody — zmydianie alkoholowo-wodnym roztworem  $Na_2CO_3$ , 3 godz. w  $120^{\circ}$  — 64%; dla III metody — zmydianie mrówczanem sodu w alkoholu metylowym, 10 g. w  $150^{\circ}$  — 77%. Ubocznych produktów reakcji nie potrafiliśmy wykryć; jest rzeczą prawdopodobną, że uboczny produkt jest ciałem gazowym, zapewne chlorkiem winylu, może — tlenkiem etylenu. Osiągniętych wydajności nie uważamy za ostatecznie ustalone, zarówno ze względu na zbyt małą liczbę doświadczeń, jako też — dla doświadczeń z  $Na_2CO_3$  — dla braku prób, w których utrzymywanoby pewien stały a niski stopień alkaliczności, np.  $N/4$   $Na_2CO_3$  (stosowaliśmy  $N/1$  roztwór). W każdym razie przekonaaliśmy się już, że wydajność można doprowadzić do 80%. Robota z  $CH_3OH$  wymaga autoklawów, wytrzymałych na ciśnienie 25 atm., z wodnym roztworem — 8 atm., z alkoholo-wodnym — 10 do 11 atm. Pod innemi względami metoda z  $CH_3OH$  jest wygodniejsza i korzystniejsza. Stężenie otrzymywanego glikolu jest przy tej metodzie dostatecznie wysokie (ok. 10%), przez jednorazowe dodanie odczynników, bez potrzeby uciekania się do ciągłego dodawania odczynnika i ciągłej kontroli stopnia alkaliczności. Otrzymany

roztwór glikolu w  $CH_3OH$  zawiera nieznaczne ilości soli, podczas kiedy roztwór wodny zawiera znaczną ilość  $NaCl$ , co powoduje komplikacje przy stężaniu i straty glikolu. Odpędzenie  $CH_3OH$  wymaga mniej ciepła; łatwiej też otrzymać bezwodny glikol. Koszty odczynników natomiast będą przy metodzie z  $CH_3OH$  znacznie wyższe, niż przy wodnej. Jeżeli przypuścić, że  $CH_3OH$  będzie regenerowany (z niewielką stratą), to ilości głównych odczynników przedstawia się dla porównywanych metod, jak następuje:

a) Z wodnym roztworem $Na_2CO_3$	b) Z $CH_3OH$ -wym roztworem $HCOONa$
na 100 kg glikolu etylenowego: (licząc wydajność 70%)	(wydajność 80%)
Sody kalcynowanej, $Na_2CO_3$ — 244 kg	Mrówczanu sodu — 273 kg (teoret. 2 mole)
Dwuchloroetanu — 230 kg	Dwuchloroetanu — 201 kg

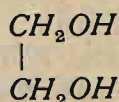
#### Produkty uboczne:

Chlorku sodu — 186 kg	Chlorku sodu — 200 kg
	Mrówczanu metylow. 193 kg

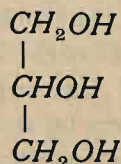
W zestawieniu tem policzono ilość mrówczanu równą 2 molom, w praktyce stosowaliśmy 3 mole. Sól odsączona od  $CH_3OH$  zawiera mieszaninę  $NaCl$  i (nadmiaru)  $HCOONa$ ; mieszaninę tę wypadnie rozdzielić, ażeby regenerować drogi  $HCOONa$ , pociągnie to za sobą dodatkowe koszty. W jednej i w drugiej metodzie otrzymujemy jako odpadek  $NaCl$ , który może być zawrócony do fabrykacji chloru. Wyższy koszt mrówczanu w porównaniu z sodą zostaje wyrównany przez otrzymany, jako uboczny produkt, mrówczan metylowy. Gdyby na mrówczan ten nie było zbytu, wtedy wypadnie go zmydlać (np. za pomocą  $NaOH$ ), regenerując w ten sposób mrówczan sodowy i część  $CH_3OH$ .

Nie podajemy tu szczegółowej kalkulacji kosztów własnych glikolu etylenowego dla rozmaitych warunków (cen etylenu, chloru, sody etc.). Możemy jednak stwierdzić, że koszty te wypadną w każdym razie znacznie poniżej ceny sprzedażnej gliceryny, wynosząc ok. 50—60% tej ceny.

Własności fizyczne i chemiczne glikolu są zbliżone do własności gliceryny, jak to wypada z ich bezpośredniego pokrewieństwa chemicznego:



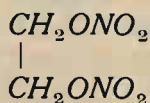
Glikol etylenowy



Gliceryna.

Jest glikol cieczą dosyć gęstą i lepłą (bardziej jednak ruchliwą od gliceryny), o słodkim smaku i wybitnie hygroskopijnych własnościach. Punkt wrzenia: przy 760 mm Hg 197 — 197,4°, w 44 mm — 122,5°,  $n_D^{20} = 1,42743$  (Landolt),  $n_D^{25} = 1,43063$  (Walden),  $d^{25} = 1,1097$ ,  $d_{40}^{19,3} = 1,1134$ .

Zastosowania, jakie może znaleźć glikol lub jego pochodne (estry), są naogół te same, jakie znajduje gliceryna. Uważając je za powszechnie znane, pomijamy tu ich opis. Powiemy tylko parę słów o t. zw. nitroglikolu, (właściwie estrze dwuazotowym glikolu):

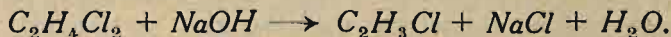


Nitroglikol otrzymuje się z czystego bezwodnego glikolu w ten sam sposób, jak nitrogliceryna (przez działanie na zimno mieszaniny kwasów  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HNO}_3$ ) i posiada zbliżone własności, różniąc się tylko nieco wyraźniejszą lotnością. Jako materiał wybuchowy nitroglikol w niczem nie ustępuje nitroglicerynie, a nawet przewyższa ją cokolwiek pod względem siły wybuchu. Dynamity i prochy bezdymne, wytworzone z nitroglikolu, zastępują dynamity i prochy nitroglicerynowe<sup>1)</sup>.

Fabryka chemiczna „Kalk“<sup>2)</sup> opatentowała opracowaną w czasie wojny metodę otrzymywania nitroglikolu przez bezpośrednie „nitrowanie“ etylenu mieszaniną  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HNO}_3$ <sup>3)</sup>. Otrzymuje się jednak wtedy, obok nitroglikolu, jako produkt uboczny ester azotowy alkoholu  $\beta$ -nitroetylowego<sup>4)</sup>,  $\text{CH}_2\text{ONO}_2\text{—CH}_2\text{.NO}_2$ ; czyni to koniecznem zastosowanie specjalnych metod oczyszczania surowego produktu. Ta sama firma opatentowała później sposób otrzymywania nitroglikolu przez „nitrowanie“ tlenku etylenu<sup>4)</sup>.

## 6. Otrzymywanie chlorku winylu i produktów jego polimeryzacji.

Badając działanie roztworu  $\text{NaOH}$  na 1.2. dwuchloroetan, znaleźliśmy, że przy gotowaniu  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  z  $N/2$   $\text{NaOH}$  (użytym w podwójnej ilości względem teorii) jedynym produktem reakcji jest gazowy chlorek winylu,  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ , tworzący się przez oderwanie  $\text{HCl}$  od  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ :



Reakcja zachodzi dość szybko, wydajność wynosi: po 0,5 godz. — 44%, po 1 godz. 74,5%, po 2 godz. — 95%. Ilość zebranych litrów gazu zgadzała się z obliczoną według rezultatów mianowania roztworu.

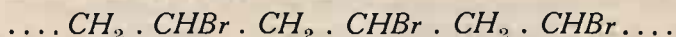
<sup>1)</sup> Annibale Moreschi, według Chem. Centralbl., 1922. II, s. 291.

<sup>2)</sup> D. R. P.: 338.056, 341.720, 349.349, 360.455, 372.505, 384.107, 386.687.

<sup>3)</sup> H. Wieland i E. Sakellarios, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 53, 201 (1920).

<sup>4)</sup> D. R. P. 390.620.

Ta łatwość otrzymywania chlorku winylu skłoniła nas do zainteresowania się sprawą technicznych jego zastosowań. Z prac rosyjskich chemików Lwowa i Ostromyśleńskiego<sup>1)</sup> wiadomo nam było, że bromek winylu pod wpływem naświetlania dość łatwo się polimeryzuje. Polimer jest bezpostaciowym białym ciałem, odpowiadającym wzorowi:  $(C_2H_3Br)_n$ ; przypisać mu prawdopodobnie należy wzór



i zamkniętą (cykliczną) budowę. Według Ostromyśleńskiego produkt ten identyczny jest z produktem przyłączenia  $Br_2$  do syntetycznego kauczuku, otrzymanego przez polimeryzację erytrenu,  $(C_4H_6Br_2)_n$ .

Literatura, dotycząca chlorku winylu, jest bardzo skąpa. Dotyczy wyłącznie sposobów otrzymywania. Liebig i Regnault<sup>2)</sup> otrzymywali chlorek winylu z 1.2. dwuchloroetanu i alkoholowego  $KOH$ . Würtz i Frappoli<sup>3)</sup> — przez działanie alkoholu sodowego. H. Biltz<sup>4)</sup> otrzymuje  $C_2H_3Cl$ , przepuszczając parę  $C_2H_4Cl_2$  nad ogrzanym do czerwoności pumeksem. Griesheim-Elektron<sup>5)</sup> opatentowali metodę otrzymywania  $C_2H_3Cl$  z acetyleny i  $HCl$  przez przepuszczanie mieszaniny nad pumeksem, nasyconym  $HgCl_2$  i ogrzanym do  $180^\circ$ .

O spolimeryzowanym chlorku winylu żadnych wiadomości w literaturze nie znaleźliśmy. Wobec tego, że chlorek winylu może się stać produktem bardzo tanim, o ile go otrzymywać będziemy z  $C_2H_4Cl_2$  przez pirogenetyczne (przy udziale ciał kontaktowych) odrywanie  $HCl$ , postanowiliśmy zbadać szczegółowiej sprawę otrzymywania tego związku, warunków jego polimeryzacji i własności polimeru. Pomimo, że liczba t. zw. sztucznych mas plastycznych jest już dość znaczna (główne: celulozoid, galalit, bakelit, acetylo-celuloza, kauczuk syntetyczny), zawsze jeszcze obok nich znaleźć się może miejsce dla nowego produktu, jeżeli będzie on posiadał nowe dodatnie cechy fizyczne, chemiczne lub mechaniczne, a przytem zalecać się będzie taniością. Dodatnią cechą, którą a priori można było przypisać polimerowi chlorku winylu, będzie jego bardzo trudna palność.

Otrzymywaliśmy chlorek winylu przez gotowanie  $C_2H_4Cl_2$  z 3 normalnym roztworem  $NaOH$  w 75% alkoholu, używając na 100 gr  $C_2H_4Cl_2$  1 l takiego roztworu. Przekonawszy się, że  $C_2H_3Cl$  jest dość znacznie rozpuszczalny w wodzie, zbieraliśmy go (jako gaz, p. wrz. ok.  $-17^\circ$ ) nad 10%-wym  $NaOH$ , w którym rozpuszczalność jego jest bardzo nieznaczna. Otrzymaną objętość gazu mierzyliśmy i oznaczaliśmy w nim zawartość

<sup>1)</sup> J. Ostromyślenskij: Kauczuk (książka).

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch., 14, 28 i 34.

<sup>3)</sup> Ann. d. Ch., 108, 224.

<sup>4)</sup> Ber. d. deutschen. Ges., 35, 3525.

<sup>5)</sup> D. R. P. 278.249.

$C_2H_3Cl$  (pochłanianie dymiącym  $H_2SO_4$ ). Przerobiwszy w ten sposób kilkanaście porcji, przekonaliśmy się, że wydajność  $C_2H_3Cl$  z  $C_2H_4Cl_2$  jest prawie teoretyczna (99,0% do 100%). Następnie otrzymany  $C_2H_3Cl$ , wysuszony chlorkiem wapnia, skraplaliśmy w rurach, przygotowanych do zatopienia, umieszczonych w naczyniu Dewara z mieszaniną stałego  $CO_2$  i alkoholu z eterem. (Temp. poniżej  $-50^\circ$ ).

Zbadaliśmy też rozpuszczalność  $C_2H_3Cl$  w niektórych organicznych rozpuszczalnikach, przyczem rozpuszczalność jego w toluolu, chloroformie, dwuchloroetanie, w mieszaninie fenolu i krezolu, terpentynie (a zapewne i w wielu innych organicznych cieczach) okazała się dość znaczna, tak, że w temperaturze nieco poniżej  $0^\circ$  można było otrzymać roztwory, zawierające na  $100\text{ cm}^3$  rozpuszczalnika 50—100 gr  $C_2H_3Cl$ .

Chlorek winylu, w zatopionych rurach (ok. 10—15 gr  $C_2H_3Cl$  w każdej) poddawany był polimeryzacji.

Próby polimeryzacji bez naświetlania. Czysty chlorek winylu, pozostawiony w ciemności, w przeciągu 3—4 miesięcy nie uległ żadnym zmianom, o czym przekonaliśmy się „oddestylowując“ chlorek winylu (w temp. pokojowej) i mierząc otrzymaną ilość gazu.

Próby z katalizatorami bez naświetlania. Wypróbowano dodatek następujących katalizatorów, użytych w ilości 0,2—0,3 gr na 10—15 gr chlorku winylu:  $S$ ,  $PCl_3$ ,  $SCl_2$ ,  $PCl_5$ ,  $BCl_3$ ,  $SiCl_4$ , suchy  $HCl$ ,  $AlBr_3$ ,  $H_2SO_4$  stęż., pyłek  $Zn + C_2H_5OH$ , pyłek  $Al + C_2H_5OH$ ,  $(CH_3COO)_2U$ ,  $(CH_3)_2BO_4$ ,  $P$  białe i niektóre inne. Ze wszystkich tych ciał jedynie  $BCl_3$  okazał się dobrym katalizatorem: już po upływie 24 godz. rura wypełniła się stałym produktem polimeryzacji, poczem dalszego postępu polimeryzacji nie można było zauważyć. Po kilkunastu dniach pozostawiania w ciemności rurę otworzono i po odpędzeniu chlorku winylu zważono otrzymany polimer: wydajność wyniosła ok. 50% użytego chlorku winylu, a 100% po uwzględnieniu chlorku winylu, który nie uległ polimeryzacji, własności otrzymanego polimeru były takie same, jak otrzymanego przez naświetlanie. Wszystkie pozostałe „katalizatory“ nie dały efektu: po 30 dniach pozostawiania w ciemności chlorek winylu nie uległ żadnej zmianie.

Próby polimeryzacji przez działanie światła słonecznego.

a) Bez dodania rozpuszczalnika lub katalizatora. Doświadczenia były wykonane w lutym—marcu 1925 r. Przez cały czas doświadczeń zaledwie kilka dni było słonecznych, przeważnie panowało 100-procentowe zachmurzenie. W tych warunkach początek polimeryzacji (lekkie zmętnienie cieczy) następował po kilku dniach, poczem zmętnienie i tworzenie się bez postaciowego osadu postępowało szybko naprzód, dochodziło do pewnego maximum (po dalszych 5—10 dniach), poczem dalszych zmian nie można już było zauważyć. Po 20—30 dniach rury otwierano, odpędzano chlorek winylu i wazono polimer: wydajność wynosiła 45—50% użytego chlorku winylu.

b) Z dodaniem rozpuszczalników. Zrobiono próby z dodaniem do chlorku winylu następujących rozpuszczalników: fenolu z krezolem, terpentyny, kwasu olejowego, toluolu,  $CHCl_3$ ,  $C_2H_4Cl_2$ . Fenol, terpentyna i kwas olejowy zahamowały całkowicie polimeryzację: po 30 dniach naświetlania wydajność polimeru — zero, całą ilość niezmiennego chlorku winylu otrzymano z powrotem. Toluol i chloroform również hamowały polimeryzację, lecz w stopniu słabszym: z toluolem otrzymano po 40 dniach wydajność — 5%, z chloroformem — 15% (przyczem znaczna część produktu polimeryzacji była rozpuszczona w chloroformie). Najsłabsze działanie hamujące okazał dwuchloroetan, z którym po 25 dniach otrzymano wydajność 35%. Polimeryzacja, z zewnętrznego wyglądu sądząc, zachodziła tu inaczej. Nie zauważono tu przez cały czas wypadania osadu, lecz klarowny przezroczysty roztwór zaczął stopniowo gęstnieć, dochodząc do gęstości gliceryny, w drugiej zaś próbie, w której stężenie chlorku winylu było większe, tworząc wreszcie nieruchliwą galaretkę, przypominającą gel żelatyny. Otrzymany produkt polimeryzacji posiadał te same własności, co i w innych doświadczeniach. Zaobserwowane zjawiska zrozumieliśmy w ten sposób, że tworzący się polimer daje w  $C_2H_4Cl_2$  koloidalny roztwór, a później gel.

Dalsze doświadczenia stwierdziły, że gotowy polimer otrzymany na tej czy innej drodze, jest rzeczywiście rozpuszczalny w dwuchloroetanie.

c) Z dodaniem „katalizatorów“. Wystawiono na działanie światła słonecznego próby chlorku winylu z dodaniem niewielkich ilości następujących katalizatorów:  $ZnCl_2$ ,  $AlBr_3$ ,  $HCl$  stęż.,  $H_2SO_4$  stęż., pył.  $Zn + C_2H_5OH$ , pył.  $Al + C_2H_5OH$ ,  $BCl_3$ . Działanie przyspieszające okazał tylko  $BCl_3$ , który już po 24 godz. dał obfity osad polimeru, podobnie jak w ciemności; po 20 dniach oznaczono ilość polimeru, która wyniosła 45%. Z pozostałych katalizatorów:  $ZnCl_2$  i stęż.  $HCl$  zahamowały reakcję w nieznacznym zresztą stopniu, dając wydajności 40% i 35%. Pozostałe „katalizatory“ ( $AlBr_3$ ,  $H_2SO_4$  stęż., pył.  $Zn$ , pył.  $Al$ ) całkowicie zahamowały polimeryzację, całą ilość chlorku winylu otrzymano z powrotem.

Próby z naświetlaniem lampą łukową (300 świec) i zwykłą lampą żarową (150 świec). Polimeryzacja zaczyna się i zachodzi szybciej (początek po 24 godz.), lecz wydajność, po jak najdłuższem nawet naświetlaniu, nie przekroczyła 55%.

Próby polimeryzacji bromku winylu. Kilka prób, wykonanych przez naświetlanie na słońcu i w świetle lampy żarowej, wykazały: 1) że polimeryzacja zachodzi tu szybciej, 2) wydajność jest większa (do 70%), 3) produkt otrzymany przez dłuższe naświetlanie posiada ciemną (brudno fioletową) barwę, podczas kiedy polimer chlorku winylu otrzymujemy jako masę białą lub zlekką kremową.

Jako główny wniosek z prób nad polimeryzacją, dochodzimy do przekonania, że reakcja polimeryzacji chlorku winylu, zarówno pod wpływem

światła, jak katalizatorów ( $BCl_3$ ), nie dochodzi do końca, lecz zatrzymuje się przy pewnej wydajności (ok. 50—55%); polimer znajduje się wtedy w stanie równowagi z monomerem  $C_2H_3Cl$ . Takie same zjawisko zaobserwowali inni badacze dla  $C_2H_3Br$ , tylko że tam granica wydajności jest wyższa (60—65%).

Główne własności otrzymanego polimeru chlorku winylu. Polimer chlorku winylu jest ciałem białym, bezpostaciowym, tworzącym proszek, grudki, zlepki lub błonki, zależnie od warunków powstawania, jest ciałem niezwilżającym się wodą (chcąc go zwilżyć wodą, trzeba uprzednio zwilżyć go alkoholem), bardzo trudno palnem. Przy rozcieraniu silnie się elektryzuje i przywiera do tłuczka. Otrzymane z niego błony, pocierane np. kawałkiem suchego sukna, elektryzują się b. silnie. Jest więc polimer silnym dielektrykiem i mógłby może znaleźć zastosowanie dla celów elektro-izolacji. Rozpuszczalność: W wodzie zimnej i gorącej  $C_2H_3Cl$  jest zupełnie nierozpuszczalny. Chloroform, octan etylowy, octan amyłowy (zapewne inne estry) na gorąco rozpuszczają nieznaczne ilości  $C_2H_3Cl$ . Benzol, toluol, nitrobenzol nie rozpuszczają go prawie zupełnie, nawet na gorąco. Jedynie dobrymi rozpuszczalnikami okazał się 1. 2. dwuchloroetan i niektóre inne wielohaloidki alkyłowe. Polimer zachowuje się wobec ostatnio wymienionych „dobrych” rozpuszczalników podobnie, jak żelatyna wobec wody: na zimno pęcznieje, nie dając jeszcze roztworu, dopiero przy ogrzewaniu np. w 75—80°, zaczyna dawać stopniowo gęsty lepki roztwór, który przy większym stężeniu polimeru na zimno zastyga na galaretę. Roztwory 4—8%-owe mają jeszcze jednolitą konsystencję, przy stężeniu wyższym roztwór stopniowo wydziela grudki skrzepu. Mamy tu więc do czynienia z typowym koloidalnym roztworem (liofilny koloid). Z roztworu w dwuchloroetanie alkohol etylowy strąca polimer w postaci kłaczkowatego białego osadu. Benzol, aceton, estry (mrówczany, octany) nie strącają polimeru z roztworu.

Przy ogrzewaniu do 70—80° polimer nie zmienia się, powyżej 100° stopniowo ciemnieje, w 120—130° czernieje i zaczyna wydzielać  $HCl$ . Przy gotowaniu z wodą (6—10 godzin) lub 1/5*N* ługiem odrywania  $HCl$  nie zauważyliśmy.

Wszystkie opisane tu własności były jednakowe dla różnych preparatów, niezależnie od sposobu ich otrzymania (z naświetlaniem, bez naświetlania i t. d.).

Analiza elementarna dała: Polimer  $(C_2H_3Cl)_n$   
znaleziono

	I	II	obliczono
C	38,04	38,31	38,7
H	5,08	4,98	4,84
Cl	55,5	55,2	56,4

Sądząc z tych danych, posiada polimer rzeczywiście najprostszy wzór  $(C_2H_3Cl)_n$ .

Błony i lakiery z polimeru chlorku winylu. Jeżeli roztwór polimeru w 1. 2. dwuchloroetanie wylać na szklaną płytkę, to po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje — cieńsza lub grubsza — błonka, prawie całkowicie przezroczysta i słabo zabarwiona na żółto. Początkowo błona ta jest elastyczną, daje się zginać, składać etc. Po paru jednak dniach staje się bardziej krucha, wreszcie tak krucha, że przy uderzeniu pęka na kawałki. Taką stopniową zmianę własności łatwo zrozumieć, przyjmując pod uwagę stopniowe, coraz powolniejsze, ulatnianie się rozpuszczalnika. Porównując błonki, otrzymane z  $(C_2H_3Cl)_n$  z błonkami, otrzymanymi z acetylocelulozy, znaleźliśmy jeszcze jedną różnicę na niekorzyść naszego preparatu, mniejszą wytrzymałość mechaniczną np. na rozerwanie. Czy te cechy ujemne polimeru  $(C_2H_3Cl)_n$  dadzą się poprawić? Co do kruchości po wyschnięciu, to, zdaje się nam, że cechę tę można będzie poprawić przez wprowadzanie do roztworu  $(C_2H_3Cl)_n$  w lotnym rozpuszczalniku nielotnego rozpuszczalnika, posiadającego pewne powinowactwo do wody (wilgoci powietrza). Wytrzymałość mechaniczną poprawić będzie trudniej. Natomiast  $(C_2H_3Cl)_n$  posiada dwie cenne zalety: niepalność i zdolność do izolacji elektrycznej.

Próbowałismy też otrzymywać lakiery z  $(C_2H_3Cl)_n$ , rozpuszczonego w 1. 2. dwuchloroetanie, z dodaniem innych rozpuszczalników (benzolu, acetonu). Dobrym okazał się lakier, przygotowany jako 8%-owy roztwór w  $C_2H_4Cl_2$  z dodaniem nieznacznej ilości pięciochloroetanu ( $C_2HCl_5$ ). Płótno, pokryte tym lakierem zachowywało się podobnie, jak pokryte cellonem (roztworem acetylo-celulozy), wykazując jednak mniejszą sztywność i wytrzymałość mechaniczną.

Niezrażeni otrzymanymi rezultatami, będziemy prowadzili dalej próby otrzymywania błon i lakierów z  $(C_2H_3Cl)_n$ .

## 7. Otrzymywanie chlorohydryny etylenowej $[C_2H_4(OH)Cl]$ .

Ze znanych metod otrzymywania  $C_2H_4(OH)Cl$ , sposoby, polegające na działaniu  $HCl$ <sup>1)</sup> (lub  $S_2Cl_2$ <sup>2)</sup>,  $SiCl_4$ <sup>3)</sup> na glikol etylenowy, nie interesowały nas zupełnie, gdyż celem otrzymywania  $C_2H_4(OH)Cl$  była dla nas właśnie możliwość otrzymywania z niej glikolu. Celem naszych wysiłków było opracowanie technologicznej metody otrzymywania chlorohydryny bezpośrednio z etylenu. Mieliśmy tu przede wszystkim na względzie metodę przyłączania kwasu podchloraowego do etylenu. Metoda ta w wykonaniu Carius'a<sup>4)</sup> (który stosował 2—3%-we roztwory gotowego  $HClO$ ), czy Butlerow'a<sup>5)</sup> (który wytwa-

<sup>1)</sup> Würtz, Ann. d. Ch. **110**, 125.

<sup>2)</sup> Carius, Ann. d. Ch., **124**, 257; Fittig, Chanlarow, Ann. d. Ch., **226**, 326; F. Ström, Ann. d. Ch., **267**, 191.

<sup>3)</sup> Taurke, Ber. d. deut. Ch. Ges, **38**, 1668.

<sup>4)</sup> Ann. d. Ch., **126**, 197.

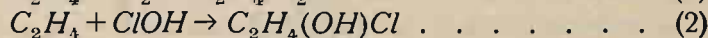
<sup>5)</sup> Ann. d. Ch., **144**, 40.

rzał  $HClO$  przez działanie  $Cl_2$  na  $HgO + H_2O$ ), nie nadawała się do przemysłowego wytwarzania ze względu na niską wydajność i trudność manipulowania. Z prac prof. A. Jakowkin'a<sup>1)</sup> wiadomo nam było, że w wodnym roztworze chloru (przechowywanym w ciemności) tworzą się pewne ilości  $HClO$  i  $HCl$ , według równania:



Reakcja jest odwracalna, przyczem w zwykłych warunkach przesunięta jest mocno na lewo, tak, że tylko nieznaczna część  $Cl_2$  daje z  $H_2O$  —  $HClO$  i  $HCl$ <sup>2)</sup>. Usuwanie z roztworu  $HClO$  lub  $HCl$  (lub obydwu), oczywiście, będzie zmuszało nowe ilości chloru do wytworzenia  $HClO$ .

Na tej właśnie własności wodnego roztworu  $Cl_2$  oparł M. Gombert<sup>3)</sup> swoją metodę otrzymywania chlorohydryny, polegającą na jednoczesnym przepuszczaniu  $Cl_2$  i  $C_2H_4$  przez wodę. Jako produkty mogą tu powstać: 1. 2. dwuchloroetan i chlorohydryna, według równań:



Względna ilość każdego z tych produktów zależeć będzie od względnej szybkości każdej z tych reakcyj, w danych warunkach. Jeżeli szybkość drugiej reakcji będzie bardzo znaczna w porównaniu z szybkością pierwszej, to powstanie prawie wyłącznie chlorohydryna. Zasługą Gombert'a jest wyjaśnienie warunków, w których reakcja przesunęła się na korzyść tworzenia się chlorohydryny. Warunkiem pierwszym będzie tu stykanie się etylenu z wodnym roztworem  $Cl_2$  (w którym tworzy się  $ClOH$ ); przy zetknięciu się etylenu z gazowym  $Cl_2$  może nastąpić, oczywiście, tylko powstawanie  $C_2H_4Cl_2$ . Nadmiar  $Cl_2$  w porównaniu z  $C_2H_4$  sprzyja tworzeniu się  $C_2H_4Cl_2$ , jak się o tem przekonaliśmy z własnych doświadczeń. Warunkiem dalszym będzie osiągnięcie wielkiej szybkości reakcji między etylenem i  $ClOH$ , ażeby nie dopuścić do zbyt znacznego stężenia  $Cl_2$  w wodzie; w tym celu należy etylen wprowadzać w postaci silnie rozdrobnionych pęcherzyków i przez energiczne mieszanie sprzyjać zetknięciu etylenu z wodnym roztworem. Dalej dowiódł Gombert, że w miarę nagromadzania się produktów reakcji, a więc chlorohydryny i  $HCl$ , szybkość reakcji tworzenia chlorohydryny spada i tworzą się coraz to większe ilości  $C_2H_4Cl_2$ . Radzi więc nie przekraczać pewnego stężenia chlorohydryny (7—8%). Zobojętnianie powstającego  $HCl$  nie przynosi korzyści.

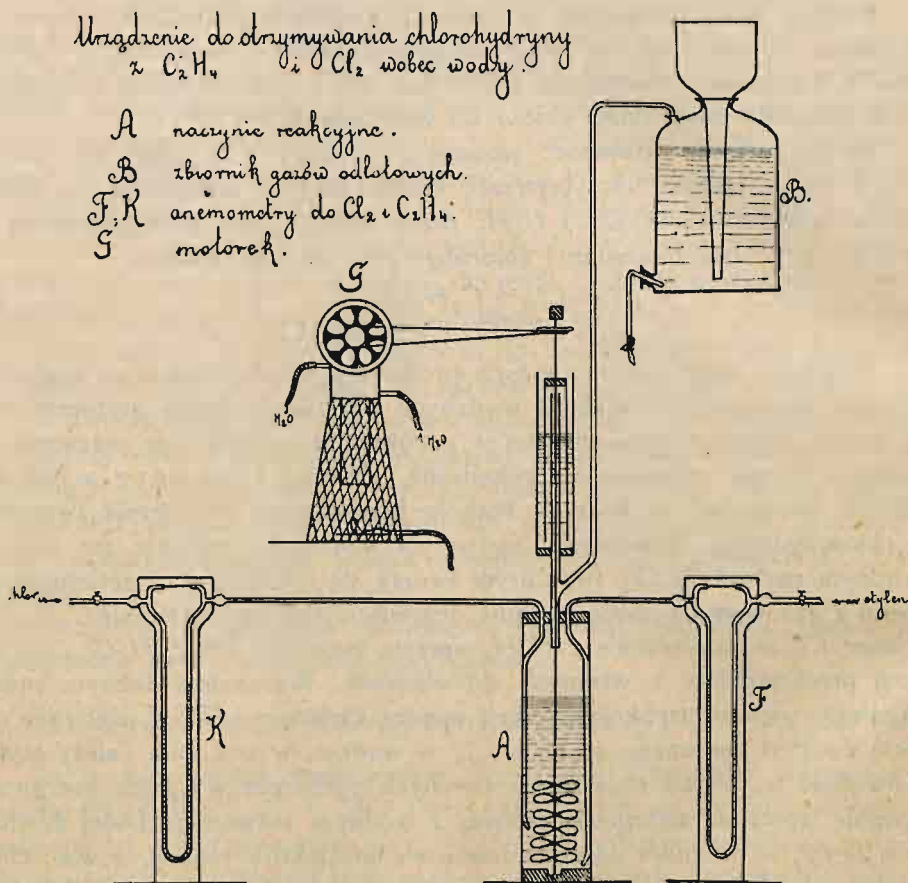
Opierając się na wynikach pracy Gombert'a, wykonaliśmy szereg prób otrzymywania chlorohydryny, zarówno z czystego etylenu, jak i z mie-

<sup>1)</sup> Nauczyciela mego, a później długoletniego kolegi w Petersburskim Instytucie Technologicznym (K. S.).

<sup>2)</sup> A. Jakowkin, Żurn. Rusk. fiz. Ch. Obszcz., 42, 673 (1900 r.).

<sup>3)</sup> Journ. Am. Ch. Soc., 47, z. 9, (1919).

szaniny 25%-wej etylenu z azotem (mieszanina ta odpowiada gazowi, otrzymywanemu przy pirogenacji ropy w 700°). Rys. 3. daje pojęcie o zestawieniu aparatów. Naczynie reakcyjne miało postać wysokiego a wąskiego cylindra, zaopatrzonego w mieszadło o znacznej liczbie śrubowych łopatek. Mieszadło to otrzymuje znaczną liczbę obrotów (ok. 500 obr. min.) w takim kierunku, ażeby pchało pęcherzyki gazu (etylenu) ku dołowi, w celu przymusowego



Rys. 3.

przedłużenia czasu zetknięcia etylenu z roztworem. Wąska rurka, doprowadzająca  $C_2H_4$ , wchodzi na sam dół naczynia, rurka z  $Cl_2$  nieco wyżej. Przy średnicy cylindra  $d = 6\text{ cm}$  i wysokości pożytecznej (słupa wody)  $h = 30\text{ cm}$ , a więc pożytecznej pojemności ok. 1 l, naczynie reakcyjne wystarczało na przerób ok. 10 l/godz. czystego etylenu. Przy użyciu pewnego nadmiaru  $C_2H_4$  otrzymano z ogólnej ilości zużytego etylenu (po odliczeniu zawartego w gazach odlotowych) 84–85% w postaci chlorohydryny, a 8–9% w postaci  $C_2H_4Cl_2$ . Chlorohydrynę otrzymywano w postaci 6–7% roztworu,

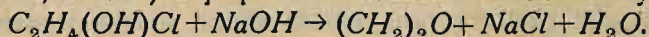
z którego, po zobojętnieniu  $HCl$  za pomocą  $CaCO_3$ , przez parokrotnie powtórzoną destylację, otrzymano ją w postaci 30—35%-owego roztworu. Chlorohydryna daje z wodą mieszaninę stale wrzącą; pod ciśnieniem zwykłym mieszanina ta wrze w  $95,8^\circ$  (735 mm Hg) i zawiera 42,5% chlorohydryny. Takiej więc mocy roztwór będzie można otrzymywać przez rektyfikację ze słabych roztworów, otrzymywanych według opisywanej metody. Ze względu na hydrolizę, zachodzącą przy długim gotowaniu chlorohydryny z wodą, destylację lub rektyfikację lepiej jest wykonywać pod zmniejszonym ciśnieniem. Z 40%-owego roztworu, który już sam przez się nadawałby się do różnych celów, można otrzymywać 100%-ową chlorohydrynę przez ekstrakcję, np. eterem<sup>1)</sup>; efekt ekstrakcji można wzmocnić przez dodanie do roztworu soli.

Wykonane przez nas doświadczenia świadczą, że metoda otrzymywania chlorohydryny bezpośrednio z etylenu (z gazów technicznych, zawierających etylen) przez działanie  $Cl_2$  wobec wody, już w dzisiejszej postaci nadaje się do przemysłowego urzeczywistnienia. Wykonanie tej metody w sposób ciągły nie napotyka trudności. Metoda niewątpliwie może być znacznie udoskonalona.

Chlorohydryna etylenowa jest cieczą o charakterystycznym zapachu.; p. wrz.  $128-128,5^\circ$  (730—735 mm Hg),  $n_D^{20} = 1,4420$ . Rozpuszcza się w wodzie i większości organicznych rozpuszczalników w dowolnej proporcji. Sama jest dobrym rozpuszczalnikiem dla wielu ciał organicznych. Wytwarzana po niskiej cenie, znajdzie różnorodne zastosowania do syntez organicznych i jako rozpuszczalnik. Przy zmydłaniu, zależnie od warunków, daje glikol lub tlenek etylenu, a także glikole polietylenowe. Chlorohydryna reaguje z  $Na_2S$ , dając dwuhydroksydwuetylo-siarczek, z którego przez działanie  $HCl$  (lub  $PCl_5$ ) powstaje dwuchlorodwuetylosiarczek („Yperit“).

## 8. Otrzymywanie glikolu i tlenku etylenu z chlorohydryny.

O zmydłaniu chlorohydryny w chwili, kiedy rozpoczynaliśmy swoje badania, wiadomo było, co następuje: Przy zmydłaniu wodą daje częściowo glikol, prócz tego glikole polietylenowe i aldehyd octowy<sup>2)</sup>, w wysokiej temperaturze ( $180^\circ$ ) tlenek etylenu i aldehyd octowy. Pod wpływem ogrzewania z ługiem ( $KOH$ ,  $NaOH$ ) daje przez oderwanie  $HCl$  tlenek etylenu<sup>3)</sup>:



Kilku autorów<sup>4)</sup> badało szybkość zmydłania  $C_2H_4(OH)Cl$  pod wpływem  $KOH$  (a więc szybkość tworzenia tlenku etylenu), ale w takich warunkach,

<sup>1)</sup> W fabryce zamiast eteru możnaby zastosować lekką benzynę.

<sup>2)</sup> Wurtz, Ann. d. Ch., 69, 317; Krasuski, Żurnal Russk. Fiz. Chim. Obszcz., 34, 287.

<sup>3)</sup> Tenże, Ann. d. Ch., t. 110, s. 125.

<sup>4)</sup> Petrenko-Krytczenko, Żurn. Russk. Fiz. Chim. Obszcz., 37, 1129; Evans, Zeit. phys. Chem., 7, 337.

które nie opowiadały celom technologicznym. D. R. P. 299.682 chroni metodę otrzymywania tlenu etylenu przez gotowanie chlorohydryny z ługiem: ług należy stopniowo dodawać do chlorohydryny; przy odwrotnym postępowaniu głównym produktem jest glikol. D. R. P. Nr. 403.643 ochrania metodę otrzymywania tlenu etylenu z chlorohydryny przez przeprowadzanie jej pary nad zasadami, ich mieszaninami i t. d. w takiej temperaturze, aby ani pary chlorohydryny, ani pary wody nie ulegały skropleniu. Jak widzimy z przeglądu literatury, sprawa otrzymywania glikolu z chlorohydryny nie była przedmiotem studiów dla tej zapewne prostej przyczyny, że samą chlorohydrynę otrzymywano do ostatnich czasów z glikolu.

Początkiem naszych badań nad zmydleniem chlorohydryny było stwierdzenie, że wodne roztwory chlorohydryny przy ogrzewaniu z roztworem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ulegają zmydleniu z wielką szybkością, ok. 1000 razy większą, niż  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Z  $\text{N}_4$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w  $100^\circ$  już po 5 minutach uległo zmydleniu 92% chlorohydryny. Znaleźliśmy dalej, że przy działaniu stężonych roztworów  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tworzą się większe ilości tlenu etylenu, przy użyciu zaś słabych roztworów, tlenek etylenu tworzy się w małych ilościach.

Z doświadczeń tych wynika następująca metoda otrzymywania glikolu z chlorohydryny. Do chlorohydryny (100%-wej) doprowadzonej do wrzenia, wkraplać powoli stężony roztwór sody. Każda kropla roztworu sody daje nieznaczne stężenie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w chlorohydrynie, wystarczające jednak, ażeby reakcja zmydlenia w temp. wrzenia szybko zachodziła, tak, że przed dodaniem następnej kropli  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , poprzednia zdąży przereagować, przez co dodanie następnej kropli nie da wyraźnego zwiększenia stężenia  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Wobec tego, że zmydlenie zachodzi przy małym stężeniu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , głównym produktem winien być glikol, tlenek etylenu zaś tworzy się tylko w nieznacznych ilościach. Kilka wykonanych doświadczeń w zupełności potwierdziło nasze przypuszczenia. Wydajność czystego glikolu wyniosła 85—87% teoretycznej, nie licząc strat w oddestylowanej wodzie i soli, całkowitą możemy przyjąć za równą 90%. Nadmienić też trzeba, że przy tej metodzie stężenie glikolu w otrzymywanym bezpośrednio po wykonaniu zmydlenia roztworze wynosi 15—20%. Z doświadczeń tych widać, że chlorohydryna bardziej się nadaje pod względem technologicznym do otrzymywania glikolu, niż dwuchloroetan. Za chlorohydryną przemawiają: wyższa wydajność glikolu, mniejsze (dwa razy) zużycie odczynników (np.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), możliwość zastosowania tanich odczynników ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), zbędność autoklawów, większe stężenie otrzymanego roztworu glikolu; w rezultacie (w razie jednakowej ceny dwuchloroetanu i chlorohydryny) glikol wyprodukowany z chlorohydryny<sup>1)</sup> kalkulować się będzie taniej niż z dwuchloroetanu<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup>  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$ ,  $M=99$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{Cl}=80$ , koszt więc będzie jednakowy (licząc na glikol), jeżeli nawet 100 kg chlorohydryny będzie kosztowało tyle, co 120 kg  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ .

<sup>2)</sup> Opisana tu metoda otrzymywania glikolu z chlorohydryny została przez nas zgłoszona do opatentowania.

Nad zmydleniem chlorohydryny etylenowej wykonane też przez nas zostały obszerniejsze studia „kinetyczne“, których rezultaty będą oddzielnie podane do druku, oraz szereg doświadczeń w celu oznaczenia wydajności glikolu i tlenu etylenu przy zastosowaniu różnych metod zmydiania.

Zmydlenie wodą w temp. 100° 8%-go roztworu chlorohydryny. Pomiar „kinetyczne“ dały następujące wydajności: po 11 godz. 17,4%, po 27 godz. 36,0%, po 52 godz. 55,6%, po 85 godz. 73,2%. Ze 100 gr chlorohydryny, gotowanej z wodą w 8% roztworze przez 200 godz. otrzymano 58 gr czyli 75%, a z uwzględnieniem strat około 80% wydajności teoretycznej.

Zmydlenie wodą w obecności nadmiaru  $\text{CaCO}_3$  w 100° dało, jako wynik „kinetycznych“ pomiarów, następujące wydajności: po 10 godz., 30,6%, po 28 godz. 57,8%, po 52 godz. 78,5%, a więc szybkość zmydiania dwa razy większą, niż przy użyciu samej wody. Ze 100 gr chlorohydryny otrzymano 52 gr glikolu, czyli 67%, a doliczając straty ok. 72%.

Sprawdzenie D. R. P. 299.682. (B. A. S. F.) a) Do 50 gr chlorohydryny + 75 cm wody, doprowadzonej do wrzenia, wkraplano powoli (1 godz.) 75 gr  $\text{NaOH}$  o 40° Bé; wywiązujący się tlenek etylenu (gaz, o p. wrz. + 13°—15°), wysuszony stałym  $\text{KOH}$ , skraplano w rurze, oziębionej lodem z solą. Otrzymano 28 gr  $(\text{CH}_2)\text{O}$ , czyli ok. 90% wydajności. b) Przerobiono doświadczenie z temi samymi ilościami odczynników, wkraplając odwrotnie, chlorohydrynę do ługu; otrzymano wydajność: tlenu etylenu — 15% teoret., glikolu — ok. 50%, resztę stanowią produkty uboczne (glikole polietylenowe?) i straty. Przerobione doświadczenia potwierdzają treść patentu<sup>1)</sup>.

## 9. Otrzymywanie sadzy i wodoru z etylenu. Ciekłe węglowodory z etylenu.<sup>2)</sup>

W badaniach naszych nad pirogenacją poszczególnych destylatów ropy naftowej<sup>3)</sup> zauważyliśmy, że przy pirogenacji benzyny w 700° w żelaznej retorcie, otrzymujemy nieznaczne ilości smoły i benzoli, natomiast bardzo znaczne ilości sadzy (powyżej 50%), oraz dużą objętość bardzo lekkiego gazu o  $d = 0,25$ , i zawartości 68% wodoru. Zaobserwowaliśmy też „autokatalityczny“ przebieg rozkładu benzyny na sadzę i wodór: rozkład w miarę zwiększania się ilości

<sup>1)</sup> Z tlenu etylenu przez działanie mieszaniny nitrującej można bezpośrednio otrzymywać *dwunitroglukol*. (D. R. P. 390620, Chem. Fabr. „Kalk“).

<sup>2)</sup> Podajemy tu tylko niektóre rezultaty obszernych badań nad pirogenetycznym rozkładem benzyny, gazu olejowego, oraz etylenu i metanu, wykonanych wspólnie z pp. J. Liwowskim, T. Zamoyckim i J. Dubois. Ze względu na obszerność i odrębny charakter tych prac, podamy opis ich do druku oddzielnie.

<sup>3)</sup> Przemysł Chem. 6, 281 (1922).

sadzy staje się coraz gwałtowniejszy. Przypisaliśmy wtedy ten katalityczny wpływ tworzącej się sadzy. Wykonane później obszernie i ściślejsze badania nad pirogenetycznym rozkładem benzyny, doprowadziły do wniosku, że pierwotnym kontaktem było tu żelazo ścianek retorty. Przeprowadzono w temperaturze 800° pirogenację benzyny: a) w retorcie wewnątrz pocynowanej, b) w retorcie żelaznej, nie cynowanej, c) w retorcie cynowanej, wyłożonej żelaznami otoczkami, d) ditto, wyłożonej drutem niklowym, e) ditto, wyłożonej miedzanami otoczkami. Otrzymane rezultaty ilustruje Tablica IV.

TABLICA IV.  
Pirogenetyczny rozkład benzyny w 800°.

Rodzaj doświadczenia	<i>a</i> ret. cynow.	<i>b</i> ret. żel.	<i>c</i> otocz. żel.	<i>d</i> dr. nikl.	<i>e</i> ot. miedz.
Ze 100 części benzyny: Koksu (sadzy)	8,7	44,0	57,6	51,0	14,2
Smoły	23,0	3,3	1,9	2,4	19,7
Benzoli	11,8	6,5	5,4	5,5	13,6
$H_2$ w 100 obj. gazu	22,8	73,4	76,0	47,4	28,0
<i>d</i> gazu	0,51	0,27	0,23	0,30	0,48

W doświadczeniach *b*, *c* i *d* dał się zauważyć okres powstawania kontaktu, „rozpraszania” żelaza, w masie powstającej sadzy. Zastanawiając się nad pytaniem, dlaczego benzyna i parafina zachowują się przy pirogenacji (wobec żelaza) inaczej, niż ropa całkowita lub olej gazowy, doszliśmy do wniosku, że przypisać to zapewne należy bardzo wysokiej zawartości w nich węglowodorów parafinowych. Z tych powstają z łatwością węglowodory olefinowe, w ostatecznym rachunku najprostsze z nich: etylen, propylen, te ostatnie zaś, widocznie posiadają wybitną skłonność do szybkiego rozkładu w obecności odpowiednich katalizatorów aż do  $C$  i  $H_2$  już w temperaturze 700°—800°. Przypuszczenie to potwierdzone zostało przez doświadczenie, w którym poddano pirogenetycznemu rozkładowi w 800° w retorcie, wyłożonej żelaznami otoczkami, gaz, otrzymany przez zwykłą pirogenację ropy w 700°. Z pierwotnego gazu o  $d = 0,59$  otrzymano w ten sposób gaz o  $d = 0,23$  i zawartości  $H_2 = 73,0\%$ , oraz ok. 40% (na wagę gazu) sadzy i koksu. Przystąpiono wtedy do ścisłych badań nad pirogenetycznym roz-

kładem  $C_2H_4$  i  $CH_4$  dwóch głównych składników gazu olejowego. Badania te stwierdziły, że podczas kiedy  $CH_4$  jest (jak wiadomo) bardzo oporny na działanie pirogenacji,  $C_2H_4$  ulega rozkładowi bardzo łatwo nawet w temperaturach poniżej  $1000^\circ$ .

Z licznych doświadczeń podajemy tu dla przykładu najważniejsze wyniki kilku z nich, ujęte w tablicę V.

TABLICA V.

Pirogenetyczny rozkład  $C_2H_4$  i  $CH_4$ .

(Skład gazu, otrzymanego przez pirogenację).

Rodzaj pirogenacji	z $C_2H_4$				z $CH_4$			
	bez kontaktu		z kontaktem		bez kontaktu		z kontaktem	
	750°	1000°	750°	1000°	750°	1000°	750°	1000°
$C_2H_4$	60,7%	1,3%	15,7%	—	0,0	1,8	0,3	0,2
$CH_4$	17,4	36,9	7,6	—	98,3	74,6	90,1	51,9
$H_2$	6,4	54,6	59,0	—	2,0	21,4	6,8	46,6
$C_2H_6$	9,3	—	12,8	—	—	—	—	—

Wskazane analizy odpowiadają jednokrotnemu przepuszczeniu gazu przez retortę (czas przebywania gazu w retorcie: w  $750^\circ$  ok. 22 sekund, w  $1000^\circ$  ok. 18 sek.). Przy kilkakrotnym przepuszczaniu otrzymano np. dla rozkładu etylenu i  $CH_4$  z kontaktem ( $Fe$  — sadzą) w  $750^\circ$ :

	$C_2H_4$				$CH_4$				
	I	II	III		I	II	III	IV	V
$C_2H_4$	15,7	1,3	0,3		0,3	0,1	0,2	0,2	0,0
$CH_4$	7,6	11,9	13,3		90,1	87,6	84,5	81,6	79,6
$H_2$	59,0	75,1	79,1		6,8	9,4	12,5	15,8	18,1

Sadza, otrzymywana z etylenu, benzyny, gazu olejowego w  $700^\circ$ — $800^\circ$ , zawiera pewną ilość żelaza, nierozpuszczającego się w  $HCl$ . Przy pirogenacji  $C_2H_4$  bez kontaktu zauważono i ściśle stwierdzono tworzenie się ciekłych (i stałych) węglowodorów. W  $750^\circ$  ilość ich jest bardzo znaczna, dochodzi do 40% użytego do pirogenacji gazu. W  $1000^\circ$  — ilość ich jest nieznaczna (8—10%) i tworzą się głównie bardziej skondensowane węglowodory (naftalen).

Opisane w tym rozdziale doświadczenia mogą być punktem wyjściowym do otrzymywania z gazów technicznych, zawierających etylen (węglowodory olefinowe): sadzy i wodoru, lub też ciekłych węglowodorów.

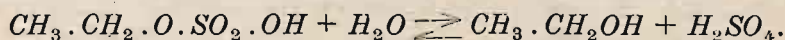
## 10. Otrzymywanie alkoholu etylowego i innych produktów chemicznych.

Otrzymywanie  $C_2H_5OH$  z etylenu oparte jest na następujących znanych oddawna reakcjach:

1) przyłączenie  $H_2SO_4$  do  $C_2H_4$ , z utworzeniem kwasu etylosiarkowego:



i 2) hydrolizy kwasu etylosiarkowego z utworzeniem  $C_2H_5OH$  i  $H_2SO_4$ :



Warunki technicznego wykonania pierwszej reakcji znane są już dość dobrze; w celu przyspieszenia reakcji i wykonania jej z mniejszym nadmiarem  $H_2SO_4$  należy używać stężonego  $H_2SO_4$  lub monohydratu (lecz nie dymiącego  $H_2SO_4$ , który daje produkty uboczne) i pochłaniać etylen w wyższej temperaturze np.  $75^\circ - 85^\circ$ . Dodanie pewnych katalizatorów ( $Cu_2Cl_2$ , jeszcze lepiej  $AgSO_4$ ) znacznie przyspiesza pochłanianie. Szybkość pochłaniania zależy oczywiście w wysokim stopniu od stężenia etylenu. J. Liwowski w pracy, wykonanej w naszym Zakładzie ściśle udowodnił, że szybkość pochłaniania  $C_2H_4$  przez  $H_2SO_4$  jest wprost proporcjonalna do stężenia  $C_2H_4$ ; współczynnik szybkości wzrasta ze wzrostem stężenia  $H_2SO_4$  od  $85\%$  do  $100\%$ ) i ze wzrostem temperatury.

Zamiast  $H_2SO_4$  można, według Traubego, używać kwas chlorosulfonowy. Reakcja hydrolizy kwasu etylosiarkowego przez gotowanie rozcieńczonego wodą produktu przyłączenia  $H_2SO_4$  do  $C_2H_4$  zachodzi dość łatwo. Kwas siarkowy zostaje zregenerowany, ale w rozcieńczonej postaci. Fabryka w Béthune hydrolizuje kwas etylosiarkowy wodnym roztworem  $NH_3$ , otrzymując obok  $C_2H_5OH$ , siarczan amonu <sup>1)</sup>.

Jako surowiec do otrzymywania  $C_2H_5OH$  nadawałby się bardzo dobrze gaz z ropy o zawartości  $C_2H_4$  około  $20 - 22\%$ . Fabryka w Béthune stosuje gaz o zawartości ok.  $25\%$   $C_2H_4$ , otrzymywany z gazów koksowniczych. Oprócz  $C_2H_5OH$  produktami podobnej fabryki mogą być: sole kwasu etylosiarkowego, znajdujące zastosowanie w przemyśle chemicznym do etylowania i innych reakcyj, dwuetylosiarczan, eter dwuetylowy i inne.

Z propylenu i butylenu w podobny sposób (łatwiej) otrzymywane być mogą alkohole propylowy i butylowy, znajdujące zastosowania jako rozpuszczalniki i do syntez organicznych. Do wytwarzania ich może służyć gaz otrzymany z ropy w  $600^\circ$  lub gazy, wywiązujące się przy krakowaniu ciężkich pozostałości z ropy.

Dla Polski otrzymywanie syntetycznego  $C_2H_5OH$  i inn. nie posiada większego znaczenia. Gorzelnictwo nasze może zadość uczynić wszelkim naszym potrzebom w tym względzie. Nafciarstwo, koksownictwo i gazownictwo

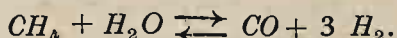
<sup>1)</sup> Chimie et Industrie, 13, 718. Przyłączanie  $C_2H_4$  do  $H_2SO_4$  wykonywane jest pod ciśnieniem.

dostarczają nam dostatecznej ilości paliwa ciekłego. Dla krajów, posiadających niedostatecznie rozwinięte wskazane gałęzie przemysłu (np. dla Francji), syntetyczny  $C_2H_5OH$  może przyczynić się do rozwiązania kwestji „paliwa narodowego“.

Dla wskazanych powodów, specjalnych studjów nad syntezą  $C_2H_5OH$  z  $C_2H_4$  (poza wspomnianą pracą p. J. Liwowskiego) nie prowadziliśmy.

Z innych produktów chemicznych, które możnaby otrzymywać z  $C_2H_4$  warto wspomnieć o próbach utleniania  $C_2H_4$  na aldehyd mrówkowy. Próby te czynione były w czasie wojny w Niemczech (wobec braku  $CH_3OH$ ). Badania R. Willstätter'a dowiodły, że najlepsze rezultaty można osiągnąć silnie rozcieńczając  $C_2H_4$  postronnym gazem, nie przyjmującym udziału w reakcji, utleniając bez katalizatorów w temperaturze  $500^{\circ}$ — $600^{\circ}$  i t. d.

Tej kwestji w badaniach swoich także nie poruszaliśmy. Polska jest w stanie wytwarzać dostateczne ilości  $CH_3OH$  z produktów suchej destylacji drzewa. Zresztą od lat kilku mamy już przemysłowo na wielką skalę wykonywaną (przez B. A. S. F.) syntezę  $CH_3OH$  z gazu wodnego, wzbogaconego w wodór:  $CO + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$  (pod wysokiem ciśnieniem wobec katalizatorów). O wiele ważniejszą dla Polski byłaby sprawa syntezy  $CH_3OH$  lub bezpośrednio  $CH_2O$  z  $CH_4$  (z gazu ziemnego). Synteza ta w innych krajach zbliża się już do przemysłowego rozwiązania. Synteza polega na chlorowaniu  $CH_4$ , oddzielaniu  $CH_3Cl$  i zmydłaniu go na  $CH_3OH$ . Zdaje się nam, że drogą lepiej prowadzącą do celu byłoby otrzymywanie z  $CH_4$  i pary wodnej w wysokiej temperaturze (ewent. przy udziale katalizatorów) rodzaju gazu wodnego w myśl reakcji:



Otrzymana mieszanina  $CO$  i  $H_2$  bezpośrednio nadawałaby się do syntezy  $CH_3OH$ , np. według metody B. A. S. F.

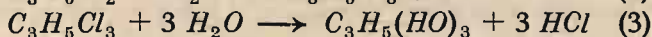
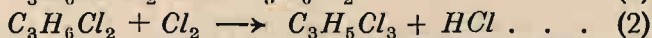
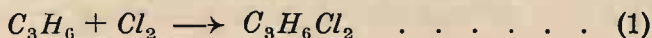
Dla krajów, posiadających dobrze rozwinięty przemysł cukrowniczy, a więc i dla Polski, źródłem  $CH_3OH$  mogą być też suszarnie wysłodków buraczanych, pracujące według opracowanej przez nas metody<sup>1)</sup>, łączącej suszenie wysłodków z otrzymywaniem  $CH_3OH$ , zawartego w nich w postaci grup estrowych (w związkach pektynowych). Wydajność  $CH_3OH$ , wynosi 1,8—2,0% na suszone wysłodki; koszty wytwarzania niewielkie.

### 11. Dodatek. Syntetyczna gliceryna z gazów technicznych, zawierających propylen.

Zachęcenii pomyślnymi rezultatami, jakie dały nasze próby otrzymywania glikolu z gazów, zawierających etylen, rozpoczęliśmy przed kilku laty studja nad syntezą gliceryny z propylenem, zawartego w gazach technicznych, np.

<sup>1)</sup> Patenty P. U. P. Nr. 1787 i 5178.

w gazie ropy, otrzymanym w temperaturze 600—650°. Synteza ma prowadzić przez następujące proste reakcje:



Technologiczne wykonanie pierwszej reakcji nie przedstawia żadnych trudności. Przy wykonaniu drugiej reakcji (chlorowanie dwuchloropropanu) natrafiliśmy już na poważniejsze przeszkody. Podstawienie  $Cl_2$  zachodzi z wielką opornością: ogrzewanie, udział katalizatorów i t. p. nie wiele pomagają. Trudność tę udało się pokonać przez zastosowanie energicznego naświetlania: w świetle lampy uwiolowej (2000 świec) chlorowanie zachodzi bardzo szybko tak, że da się wykonać w ciągły sposób. Drugą przeszkodą, dotychczas nie pokonaną należycie, jest jednoczesne tworzenie się, obok potrzebnego do syntezy 1, 2, 3 trójkloropropanu, drugiego izomeru, 1, 2, 2 trójkloropropanu. Próby oddziaływania na chlorowanie w kierunku tworzenia się wyłącznie potrzebnego izomeru (przez zmianę temperatury chlorowania, wpływ katalizatorów) dotychczas nie dały pożądanego rezultatu.

Wreszcie ostatnia reakcja, zmydlenie trójklorodryny, okazała się trudną do opanowania, głównie ze względu na uboczne produkty, jakie tu, obok gliceryny powstawać mogą (np. epichlorohydryny i t. p.) Metodą Brooks'a i Humprey'a udało nam się wprowadzić otrzymać glicerynę, ale w ilości nie przewyższającej 10—15% teoretycznej.

Sprawa przemysłowej syntezy gliceryny z propylenem wymagać będzie dłuższych studiów, ewentualnie zastosowania innych dróg, niż wskazana tu droga najprostsza. Samo jednak zadanie jest tak pojętne, że warto włożyć w jego rozwiązanie znaczną sumę wysiłku.

---

W wykonaniu licznych eksperymentów, opisanych w pracy niniejszej, współpracowały z nami (w różnym czasie, między r. 1920 a 1926) następujące osoby: pp. asystenci Zakładu inż. chem.: J. Liwowski, S. Kowalewski i J. Dubois, oraz następujący studenci i studentki Politechniki (dziś przeważnie inżynierowie-chemicy:)<sup>1)</sup> M. Świderek, B. Missala, T. Zamoyski, S. Szczepaniak, S. Wójtowicz, P. Kąkolewski, S. Drobnerowa, E. Karlsbad, Muszkat, Kleiner mann. Wszystkim tym osobom składamy na tem miejscu najserdeczniejsze podziękowanie za ich chętną i wytrwałą pracę, bez której pomysły nasze pozostałyby do dziś dnia w sferze zamiarów i dobrych chęci.

---

<sup>1)</sup> W porządku chronologicznym.

### Streszczenia.

Autor podaje wyniki studiów swoich i współpracowników swych (1920—1926 r.) nad otrzymywaniem niektórych produktów chemicznych z gazów technicznych, zawierających etylen.

1) Jako gazy techniczne, najlepiej nadające się do otrzymywania produktów chemicznych z etylenu (ewent. propylenu i t. d.) poleca autor gazy, otrzymywane przez pirogenację ropy naftowej (lub jej destylatów i pozostałości). Ze 100 kg ropy otrzymuje się przy wykonaniu pirogenacji: w 600° — 15 m<sup>3</sup> węglowodorów olefinowych (głównie propylenu, obok etylenu i butylenu), w 700° — 12 m<sup>3</sup> czyli 15 kg (prawie wyłącznie C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Stężenie węglowodorów C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> w gazie wynosi: dla 600° — 35—37%, dla 700° — 20—22%. Również dobrze nadawałaby się mieszanina gazowa, otrzymywana z gazów koksowniczych przy uzyskiwaniu z nich H<sub>2</sub> (do syntezy NH<sub>3</sub>); mieszanina ta zawiera ok. 25% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Dalej — gazy krakowe (głównie propylen i butylen).

2) Przy znacznej zawartości węglowodorów olefinowych w technicznym gazie (np. w gazie olejowym) mogłoby się opłacić otrzymywanie z niego przez skraplanie technicznie czystych węglowodorów olefinowych (np. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

3) Jednakże do otrzymywania produktów chemicznych, według metod opisanych w pracy niniejszej, wystarczają gazy techniczne, o dostatecznie wysokiej zawartości C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (np. ok. 20% objętości). Postępowanie takie nadaje się szczególnie dobrze dla gazowni, produkującej gaz z ropy (z oleju gazowego) w celu podwyższania wartości opałowej gazu uboższego (np. gazu wodnego) i otrzymania dużej ilości benzoli ze smoły i gazu.

4) Opracowano metodę otrzymywania 1. 2. dwuchloroetanu przez chlorowanie gazów technicznych, zawierających ok. 20% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Do wykonania reakcji służą wieże pionowe z wypełnieniem; gaz i chlor przechodzą przez wieże w kierunku z góry do dołu; chlorki, ściekające po powierzchni wypełnienia, przyspieszają proces chlorowania. Do wymywania pary C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> z gazów odlotowych służy skrubler, zraszany olejem antracenowym. Wydałość surowych chlorków ze 100 l gazu wynosi 75 gr. Ze 100 kg ropy, poddanej pirogenacji otrzymuje się 45 kg surowych chlorków, a z nich 40 kg czystego C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.

5) Zbadano pod względem kinetycznym reakcję zmydlenia C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> w różnych temperaturach: za pomocą wody, wodnych roztworów Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o rozmaitem stężeniu, alkoholowo-wodnego roztworu sodu, mrówczanu sodu wobec CH<sub>3</sub>OH i t. d. Zbadano otrzymywanie glikolu etylenowego z C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> przez zmydlenie: a) wodnym N/1 roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, w 140° 6 godz., wydajność czystego glikolu ok. 55% teoretycznej; b) alkoholowo-wodnym N/1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, w 120° — 3 godz., wydajność ok. 64%; c) mrówczanem sodu wobec CH<sub>3</sub>OH, w 150° — 10 godz., wydajność ok. 78%.

Glikol etylenowy może służyć do wytwarzania dwunitroglikolu, zastępującego nitroglicerynę w dynamitach i prochach bezdymnych.

6) Przez odrywanie  $HCl$  od  $C_2H_4Cl_2$  (np. przy gotowaniu z  $NaOH$ ) otrzymuje się chlorek winylu, gaz. o p. wrz.  $-17^\circ C$ . Przez działanie naświetlania chlorek ten ulega polimeryzacji. Polimeryzacja zachodzi też w ciemności pod wpływem takich katalizatorów, jak  $BCl_3$ . Wypróbowano wpływ różnych czynników (katalizatorów, rozpuszczalników, rodzaju światła) na polimeryzację. Polimeryzacja nie dochodzi do końca, zatrzymując się na wydajności 50—55%. Zbadano szczegółowo własności polimeru,  $(C_2H_4Cl)n$ ; znaleziono dla niego odpowiednie rozpuszczalniki (np.  $C_2H_3Cl_2$ ). Przekonano się o możliwości otrzymywania błon i lakierów z roztworów polimeru.

7) Sprawdzono metodę Gomb erg'a otrzymywania chlorohydryny etylenowej przez działanie  $Cl_2$  i  $H_2O$  na  $C_2H_4$ . Otrzymano wydajność: ok. 85% chlorohydryny i ok. 8% dwuchloroetanu. Stężanie słabych roztworów chlorohydryny aż do ok. 40% nie przedstawia trudności. Bezwodną chlorohydrynę otrzymać można z 30—40% przez wysalanie i ekstrahowanie eterem (lekką benzyną).

8) Opracowano, na zasadzie badań nad kinetyką zmydłania chlorohydryny, metodę otrzymywania z niej glikolu etylenowego: do wrzącej chlorohydryny wkrapla się powoli stężony roztwór  $Na_2CO_3$ ; wydajność ok. 90% teoretycznej. Przy wkraplaniu stężonego roztworu  $NaOH$  do wrzącego wodnego roztworu chlorohydryny otrzymuje się tlenek etylenu z wydajnością ok. 90%.

9) Badania nad pirogenetycznym rozkładem  $C_2H_4$  dowiodły, że gaz ten już w temperaturze około  $700^\circ$ , wobec  $Fe$  lub  $Ni$ , jako ciał kontaktowych, rozkłada się na  $C$  (sadzę) i  $H_2$  (ok. 80—85%-wy). Gazy techniczne, zawierające np. ok. 20%  $C_2H_4$ , ulegają podobnemu rozkładowi, dając sadzę i 75%-wy wodór. Etylen w  $700-750^\circ$  bez udziału ciał kontaktowych, rozkłada się wolniej, dając przytem zamiast sadzy — ciekłe i stałe węglowodory, z wydajnością do 40%.

10) Z gazów technicznych, zawierających etylen, propylen i t. d., otrzymywać można — przez przyłączenie  $H_2SO_4$  i zmydłanie kwasu alkilosiarkowego przez gotowanie wodnego roztworu — alkohol etylowy, propylowy i t. p. We Francji i innych krajach metoda ta zaczyna nabierać przemysłowego znaczenia.

11) Przez autora prowadzone są od kilku lat badania nad przemysłową syntezą gliceryny z gazów, zawierających propylen. Dwuchloropropan, otrzymany przez chlorowanie gazu, poddawany jest dalszemu chlorowaniu pod wpływem intensywnego naświetlania. Otrzymany 1.2.3. trójkloropropan poddawany jest zmydłaniu, np. mrówczanem sodu w roztworze w  $CH_3OH$ .

Zakład Technologii ogólnej organicznej Politechniki Warszawskiej.

Listopad 1926 r.