

# KLORIRANJE BUTANA

Per Gustavson

Novi postupci kemijske prerade zemnog ulja, sinteze benzina iz ugljena, te novi putevi iskorišćivanja industrijskih i prirodnih plinova nabacili su pred dvadesetak godina pitanje mogućnosti kemijske upotrebe parafinskih ugljovodika. Ovi spojevi pokazuju veliku otpornost prema mnogim kemijskim reagensijama, te su se ubrajali, — osim u iznimnim slučajevima — među nepoželjne nuzproizvode pojedinih postupaka. Sinteze tekućih ugljikovodika po Bergius-u i Fischer-Tropsch-u izbjegavale su već od samog početka svog razvitka stvaranje normalnih parafina, te su se uslovi reakcija — isto kao i kod prerade zemnoga ulja — određivali pod geslom: što manje parafina, a što više naftena, olefina i aromatskih ugljovodika. Unatoč toga pokazalo se, da je prisutnost velikih postotaka normalnih parafina u zemnom ulju, industrijskim i zemnim plinovima, te proizvodima sinteza ugljovodika činjenica, koja se ne da mimoći. Zbog toga je pitanje njihove korisne upotrebe postalo akutno. Postupci, koji su u tu svrhu u međuvremenu pronađeni, u potpunosti rješavaju zadani problem kemijskog pretvaranja normalnih parafina, tako da su ovim spojevima danas otvorene gotovo sve mogućnosti organske kemije. No visoke temperature, koje su zajedničke skoro svim tim novim, većinom na katalitičkom pretvaranju zasnovanim postupcima, imaju za posljedicu, da se stanoviti dio sirovina, — krećući se u smjeru najveće termodinamičke stabilnosti, — pretvara u plinovite parafinske ugljovodike.

Dok je tehnika ispočetka pristupila problemu prerade tih plinova pod pritiskom velikih materijalnih gubitaka, koji su bili povezani s njihovim stvaranjem, dotle je danas na bazi tih sirovina izgrađena velika industrija, koja ne samo da iskorišćuje raspoložive količine parafinskih plinova, već je u stalnoj potrazi za novim izvorima. To je razumljivo, ako se sjetimo, kakve se danas ogromne količine plinovitih parafina prerađuju: samo za proizvodnju sintetičkog kaučuka trošilo se za vrijeme rata godišnje preko 650.000 t butadiena, koji se dobiva iz butana.

Tablica 1

		Vrelište °C	Ledište °C	Kritična točka	
				at	°C
Metan	CH <sub>4</sub>	— 161·4	— 184	45·8	— 82·5
Etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	— 88·3	— 171·4	48·8	+ 35·0
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	— 44·5	— 189·9	45	+ 95·6
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+ 0·6	— 135	35·7	+ 153·2
Izobutan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	— 10·2	— 145	36·5	+ 133·7
Klor	Cl <sub>2</sub>	— 34·7	— 101·5	76	+ 143·9
Klorovodik	HCl	— 85	— 112	83	+ 51·4

Pod plinovitim parafinima razumijevamo plinove metan, etan, propan, butan i izobutan. Bit svih novijih postupaka njihovog pretvaranja sastoji se u tome, da se ovi parafini najprije djelomično dehidriraju pretvarajući se time u olefine, s kojima se zatim provode željene reakcije.

Dok su ovi postupci već u velikim razmjerima tehnički provedeni, dotle se druge mogućnosti direktnog pretvaranja plinovitih parafina tek slabo primjenjuju ili se nalaze istom u stanju ispitivanja. Među te mogućnosti spadaju: halogeniranje, sulfohalogeniranje, oksidiranje i nitriranje. Sigurno je, da ovim postupcima predstoji velika budućnost.

U ovoj ćemo se raspravi baviti problemom kloriranja butana, budući da izgleda, da su se na području halogeniranja i sulfohalogeniranja parafina do sada pokazali značajni tehnički rezultati.

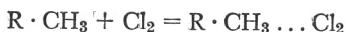
Kao izvori plinovitih parafina mogu da nam posluže: zemni plin, na-pose onaj plin, koji iz nalazišta izlazi zajedno s uljem; gazolin iz zemnog plina nakon odstranjivanja viših homologa od pentana dalje; rafinerijski plinovi, koji nastaju kod stabiliziranja destilata i u velikim količinama kod krakovanja; plinovi iz ugljena; plinovi raznih sinteza ugljikovodika iz ugljena; dok podređenu ulogu igraju plinoviti parafini, koji nastaju posebnim metanogenim vrenjem organskih tvari.

Kloriranje plinovitih parafina veoma je eksotermna reakcija. To znači, da se smjesa za vrijeme reakcije može znatno da ugrije. U tom slučaju osim supstitucije H-atoma nastupa i raspad ugljikovog skeleta, a to ima za posljedicu, da se smjesa eksplozivnom brzinom raspada u ugljik (čadu) i solnu kiselinu. Ovo je činjenica, kojoj se kod pokusa mora poklanjati najveća pažnja, jer eksplozivno spajanje klora s parafinom može imati nesretne posljedice. Eksplozija nastupa najlakše onda, kad su učesnici reakcije veoma koncentrirani, kad je temperatura visoka i kad se u blizini nalazi izvor jake svjetlosti. No treba naglasiti, da smo opazili slučajeve eksplozije i kod temperature oko 0°C pod uplivom jakog svijetla. Radi toga treba nastojati, da se radi kod što niže temperature i u što manjim koncentracijama (dodavanjem plinovite solne kiseline ili smanjivanjem postotka klora).

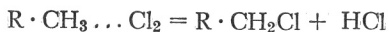
Kao što mnoge reakcije s elementarnim klorom, tako su i reakcije klora s parafinskim plinovima veoma osjetljive na svijetlo. Glavne varijante pokusa kloriranja su prema tome: koncentracije, osvjetljenje i temperatura. Pokusi, o kojima je ovdje riječ, izvršeni su u prvom redu na butanu, i to s ciljem, da se ustanovi ovisnost iskorišćenja i sastava produkata o reakcionim uslovima, te da se mogu stvoriti općeniti teoretski i praktički zaključci o samoj reakciji i o preradi dobivenih proizvoda.

Aparati za kloriranje sastoje se u glavnom iz sprava za mjerenje ko-ličine upotrebljenih plinova, iz reakcione posude, koja se može grijati ili hladiti i iz priključenih sprava za kondenzaciju odnosno hvatanje plinova, koji izlaze iz posude. Varijacije se mogu provoditi u načinu dovođenja i miješanja plinova i u broju i konstrukciji posuda za reakciju.

Tok reakcije kloriranja parafinskih ugljikovodika izgleda da ide putem intermediarnog labilnog spoja klorne molekule<sup>1)</sup>, koja se pomoću sekundarnih valencija adira na molekule parafina:



Ako ovaj labilni spoj raspolaže s dovoljno energije za aktiviranje klora ili najbližih vodikovih atoma, onda nastupa spajanje parafina i klora po shemi:



Još nije riješeno pitanje, da li je s tom shemom iscrpljena kinetika reakcije, ali analogija s mnogim drugim reakcijama organske kemije upućuje nas na takvo rješenje, osobito ako uzmemo u obzir, da se kod kloriranja parafina uvijek stvara solna kiselina, koja je po količini u

<sup>1)</sup> H. B. H a s s, The Science of Petroleum (London), 4, 2787 (1938).

molarnom odnosu s proizvedenim klorparafinima. Energija aktiviranja ovih reakcija razmjerno je malena, pa na pr. kod prve supstitucije metana iznosi jedva 4 kcal; kod treće supstitucije (CHCl<sub>3</sub>) raste na 8 kcal.

Kod visoke temperature može da nastupi nova reakcija:



t. j. iz alkilklorida stvaraju se olefini i solna kiselina.

Izgleda, da je ova sporedna reakcija (i eventualno druge reakcije, koje se na nju nadovezuju) uzrokom često izraženog mišljenja, da se kloriranjem parafina može promijeniti ugljikov skelet. Pokazalo se međutim, — a i naši pokusi to su potvrdili, — da se parafinski kostur kod kloriranja ne mijenja, osim ako se radi kod visoke temperature, kod koje i bez prisutnosti klora dolazi do pregrupacije ugljikovih atoma, (izomerizacija ili kidanje parafinskog lanca).

Prvi se stupanj supstitucije — adicija molekularnog klora — može naročito dobro pratiti kod kloriranja u tekućoj fazi. Tekući parafin odmah apsorbira stanovitu količinu klora, ne mijenjajući boje, a volumen se smjese povećava manje nego bi to odgovaralo zbroju volumena učesnika. Tek kad adicija dođe u stabilni odnos ravnoteže s parafinom, po prima tekućina najprije zelenkastu, a zatim žuto-crvenu boju od fizikalno otopljenog klora. Za to se vrijeme još ne opaža stvaranje klorparafina, koji se kao uljast sloj lako dijeli od nekloriranog parafina.

Drugi je stupanj reakcije — sama supstitucija — također reverzibilan. Da tome nije tako, onda se ne bi u stanovitoj smjesi učesnika reakcije sastav smjese mijenjao samo u onoj mjeri, u kojoj se iz monosupstituiranih stvaraju višesupstituirani klorparafini. Drugi i treći atom klora ulaze — osobito kod niže temperature — mnogo sporije i teže u parafinsku molekulu od prvog. Zato je moguće, da se reakciona smjesa kroz stanovito vrijeme promatra i ispituje, a da se njen sastav samo neznatno mijenja.

Ako su reakcije kloriranja parafina reverzibilne, onda bi morao postojati i stanoviti odnos između mjesta, na kojima klor ulazi u parafinsku molekulu. Pokazalo se, da supstitucija vodikovih atoma ide redoslijedom: tercijarni — sekundarni — primarni. Pokušaji, da se omjer tih supstitucija izrazi broječno i u ovisnosti o temperaturi, moraju se veoma kritički promatrati, ali postoji niz temeljnih pravila za supstituciju, koja imaju općenitu vrijednost.<sup>2)</sup>

1. Klor najlakše supstituira one H-atome, koji su vezani uz ugljik, koji drži najmanji broj H-atoma u cijeloj parafinskoj molekuli.

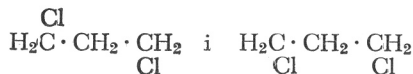
2. Što su niži homologe parafina, to se stvara relativno više monoklorida u odnosu prema sekundarnim izomerima.

3. Kloriranje u tekućoj fazi uz prisutstvo vlage daje kod niže temperature iste rezultate u pogledu mjesta supstitucije kao kloriranje u plinovitoj fazi kod više temperature i bez prisutstva vode.

Ovo ukazuje na katalitički utjecaj vode.

4. Na istom C-atomu vrlo se teško vežu dva Cl-atoma.

Teoretski je moguće, da se diklorni supstituenti vežu u cis-trans-izomeriji, no zasada nije uspjelo te izomere kemijskim putem izolirati. Izomerni oblici bi na pr. bili sljedeći diklorpropani:



<sup>2)</sup> H. B. H a s s i M c B e e, Ind. Eng. Chem., 27, 1190 (1935); 28, 333 (1936); 28, 1178 (1936).

Razmatranja o količini potrebne energije za prelaz iz jednog u drugi izomerni oblik pokazuju, da bi kod obične temperature morala postojati oba oblika jedan kraj drugog, ali da je pod tim uslovima cis-izomerija nešto stabilnija. Mogućnost izoliranja pojedinih izomera postoji po svojoj prilici tek kod tako niske temperature, da niti one molekule, koje trenutno posjeduju veću od prosječne energije svih molekula, nisu u stanju, da svladaju energetske otpor od 3500 kcal za okretanje C-C-veza. Tek tada bili bi sigurni, da nam se izolirani klorid za vrijeme ispitivanja neće opet pretvoriti u mješavinu obih stereo-izomera.

## EKSPERIMENTALNI DIO

Iznoseći već ovdje neke rezultate naših pokusa treba da u prvom redu istaknemo, da je koncentracija učesnika onaj faktor, koji djeluje prvenstveno na iskorištenje odnosno na brzinu reakcije. Taj se upliv koncentracije na sastav proizvoda pokazuje međutim tek onda, kad je postignuta ravnoteža monokloriranih produkata. U tom se naime času može uklanjanjem monoklorida iz smjese onemogućiti stvaranje nepoželjnih poliklorida. Neutralizacijom solne kiseline, koja nastaje tokom supstitucije, povećava se iskorištenje u prvom redu na višekloriranim produktima. Pojam »iskorištenja« ima ovdje samo relativno značenje. Zapravo bi iskorištenje samo po sebi moralo rezultirati iz kemijske ravnoteže, koja se u ovisnosti o uslovima reakcije nakon duljeg ili kraćeg vremena stvara među svim učesnicima. Mjerenje iskorištenja u ravnoteži ima doduše teoretsku vrijednost, ali nam u ovim pokusima, — koji su išli prvenstveno za praktičnim ciljevima, — nije moglo poslužiti, budući da polikloridi, koji se u tom slučaju neminovno stvaraju u većim količinama, za sada nemaju praktične vrijednosti. Mi stoga pod iskorištenjem ovdje razumijevamo postotak parafina, koji je u određenom vremenu kloriran. Time iskorištenje postaje mjerilom brzine reakcije do onog stupnja kloriranja, koji je za tehničke svrhe najpoželjniji. Nema sumnje, da su stvarna iskorištenja, — koja proizlaze iz ravnoteže svih učesnika reakcije — znatno viša.

Utjecaj temperature odrazuje se u prvom redu na brzinu reakcije i na međusobni kvantitativni odnos pojedinih klorida.

Što su molekularne težine parafina više, to se oni lakše kloriraju.

1. Kloriranje butana — kao i ostalih parafina — može se provoditi kod temperature iznad 100°C u plinovitoj fazi sa velikom brzinom. Uslovi takvog rada već su dobro ispitani, ali su uglavnom dali rezultate, koji s obzirom na sastav proizvoda ne zadovoljavaju. Uz mnogo poliklorida nastaje samo mali postotak za praksu interesantnih monoklorida. Niti prisutnost velikih kon-

centracija solne kiseline ne mijenja bitno rezultat. Postoji velika mogućnost da dođe do eksplozije.

Kloriranje u tekućoj fazi kod temperature između 15° i 60°C predstavlja put, koji je pokazao, da se kloriranje može izvršiti i kod niže temperature, ako se upotrebljavaju naročita sredstva za aktiviranje učesnika reakcije.<sup>3)</sup>

Tablica 2

Broj pokusa	Temperatura °C	Trajanje pokusa sati	Ostali uvjeti pokusa	Medij	Molekularni odnos klor: butan	Iskorištenje % butana	Sastav kloriranih butana
11 A	60—70	4	danje svijetlo	voda	1 : 1	29	50% triklorbutana 25% diklorbutana
6 A	60—70	4	tama	voda	1 : 1	4	90% monoklorbutana
5 A	60—70	4	danje svijetlo	voda	2 : 1	28	50% triklorbutana 25% diklorbutana
9	25	4	danje svijetlo	voda	1 : 1	25	45% diklorbutana 32% monoklorbutana
14	25	4	umjetna rasvjeta 200 W	voda	1 : 1	28	50% diklorbutana 40% monoklorbutana
18 A	25	4	rasvjeta 200 W Odstranjivanje proizvedenih klorida	voda	1 : 1	35	75% monoklorbutana
14 A	25	4	danje svijetlo	plin	1 : 1	15	uglavnom visokoklorirani butani
14 B	35	4	danje svijetlo	plin	2 : 1	17	uglavnom visokoklorirani butani

<sup>3)</sup> Wertyporoch, Ber., 66, 732 (1933); D'Ansi i Kautzsch, J. pr. Chem., 80, 306.

Kloriranje u vodi (vidi tablicu 2.) aparativno je riješeno na taj način, da su se plinovi klor i butan u vodom napunjenim posudama mehanički dobro pomiješali.

Dobivena iskorištenja u ovim pokusima imaju samo relativnu vrijednost i to za utvrđivanje relativne brzine reakcije. Praktički će se upotrebljeni parafin moći iskoristiti skoro 100%-tno, a klor do 50% (ostatak se gubi u obliku solne kiseline). U tu se svrhu plinovi, koji nepromijenjeno izlaze iz aparatura ponovno mogu vraćati u tok proizvodnje.

Tablica br. 2 pokazuje niz karakterističnih pokusa u vodenom mediju. Ovi pokusi kao i ostali ovdje ne navedeni, potvrđuju pravila, koja su u prijašnjem odlomku kratko iznesena, i to:

a) Odnos količine plinova (klora i butana) se ne odražuje vidno u rezultatu pokusa (11A, 5A).

b) Tome nasuprot se pokazuje, da se odstranjivanjem u prvoj fazi kloriranja stvorenih monoklorbutana može vršiti znatan utjecaj na sastav reakcionih proizvoda (usporedba pokusa br. 4 i 18A), time što se spriječava stvaranje visokokloriranih proizvoda kao na pr. u pokusu 11a, kod kojega su se pri višoj temperaturi monoklorbutani kroz 4 sata pomalo pretvarali u di- i triklorbutane.

c) Iz pokusa 14 i 18A se nadalje može zaključiti, da supstitucija prvog H-atoma u parafinskoj molekuli teče brže nego supstitucija daljnjih H-atoma. Očito je naime, da su u pokusu 14 primarno stvoreni monokloridi po zakonima kemijske ravnoteže sve više usporavali tok kloriranja, umanjujući na taj način konačni postotak iskorištenja. Mnogo se jasnije ovi odnosi pokazuju kod kloriranja u tekućoj fazi (vidi idući odlomak), gdje postoji homogena ravnoteža nasuprot heterogenoj ravnoteži kakvu barem djelomično moramo pretpostavljati u ovom slučaju.

d) Kod više temperature teče reakcija brže, ali se stvara i veća količina poliklorida. (Usporedba pokusa br. 11A i 9).

e) Svijetlo ima veliki upliv na brzinu reakcije; u granicama naših pokusa čak i znatno veći od temperature (11 A, 6 A i 9, 14). Vrlo polagani tok reakcije pokusa 6 A imalo je za posljedicu skoro isključivo stvaranje monoklorida. To nas vodi na misao, da brzinu reakcije kao i iskorištenje držimo na minimumu, koristeći se pri tom pojavom, da se na taj način stvaraju tek neznatne količine diklorbutana.

f) Smanjivanjem koncentracije medija znatno se smanjuje brzina reakcije (iskorištenje) kao što se vidi usporedbom pokusa 14A i 14B s ostalim pokusima.

U ovim posljednjim pokusima odigrala se reakcija u praznim posudama jednostavnim miješanjem obih plinova. Ako su plinovi potpuno suhi onda ne nastupa skoro nikakva reakcija.

g) Prema tome izgleda, da kod kloriranja plinovitih parafina voda igra ulogu sličnu katalizatoru. U prilog ovoj pretpostavci ide poznata činjenica, da se ispod  $0^{\circ}\text{C}$  stvaraju čvrsti klorhidrati, u kojima se klor nalazi u obliku  $\text{Cl}_3$ -molekule. Ove se labilne molekule lako raspadaju u aktivnu  $\text{Cl}_2$ -molekulu, koja reagira prema već prikazanoj shemi, i u Cl-atom, koji stvara novi klorhidrat. Nije isključeno, da i kod više temperature intermedijarno nastupaju klorhidrati.

Napredovanje stepena kloriranja može se pratiti vrlo lijepo promatranjem klornih derivata, koji ispočetka, dok se sastoje uglavnom iz monoklorbutana, plivaju na površini vode, a kasnije čim se povećava postotak poliklorida pomalo tonu, budući da polikloridi imaju specifičnu težinu veću od 1.

Naš cilj, da kraj što većeg iskorištenja u što kraćem vremenu dobijemo što više monoklorbutana, traži prema ovim zaključcima, da se kloriranje izvede kod što niže temperature s vrlo koncentriranim smjesama, a da se kod toga reakcija ubrzava upotrebom jakog svijetla.

2. Za praksu veoma zanimljive mogućnosti otvorene su pokusima kloriranja, koje smo na osnovu ovih zaključaka obavili u Dewarovim posudama (hlađenjem alkoholom i čvrstom ugljičnom kiselinom) kod  $\pm 0^{\circ}$  do  $-60^{\circ}\text{C}$ . Kod temperature od  $0^{\circ}\text{C}$  pretvara se butan u tekućinu. Iskorištenja kloriranih butana kod takvog rada su skoro jednaka kao kod rada u plinovitoj odnosno plinovito-tekućoj fazi, jer se niska temperatura kompenzira velikom koncentracijom učesnika i upotrebom jakog svijetla. Mijenjanjem intenziteta svijetla može se zorno prikazati različita brzina reakcije i to onda, ako se smjesi doda nešto kalcijeveg karbonata, pomoću kojega se neutralizira solna kiselina: ako se pojača svijetlo, onda nastupa burno razvijanje ugljične kiseline. Izvor svijetla je kod svih pokusa bio udaljen 15 cm. Jačina svijetla regulirala se otpornikom.

Interesantna je činjenica, da se opća pravila kloriranja, koja smo postavili u prijašnjem odlomku doduše potvrđuju i kod niskih temperatura, ali kvantitativno u tako malom opsegu, da ih praktički možemo zanemariti. Najvažniji naš postulat — dobivanje monoklorbutana, — ostvaren je u dovoljnoj mjeri. Kod kloriranja ispod  $0^{\circ}\text{C}$  redovito se stvaraju pretežno monoklorbutani. Glavni naš interes prema tome se mora posvetiti pitanjima ubrzavanja toka reakcije i aparativnog rješavanja postupka.

Tablica 3

Broj pokusa	Temperatura °C	Trajanje pokusa sati	Ostali uvjeti pokusa	Količina klora	Iskorištenje % butana	Sastav kloriranih butana
21	— 10	2	tama	do zasićenja tekućeg butana	10	90% monoklorbutana
20	— 10	2	rasvjeta 200 W	"	10	80% monoklorbutana
25	— 20	2	"	"	45	85% monoklorbutana
27	— 45	2	"	"	20	
31	— 10	2	+ dodatak CaCO <sub>3</sub>	"	4	75% monoklorbutana
32 A	— 10	2	rasvjeta 200 W	polovica količine potrebne za zasićenje	67	90% monoklorbutana
33	— 40	2	tama	uvlađanje butana u tekući klor	25	40% monoklorbutana
34	— 10	2	rasvj. 200 W	uvlađanje klora u tekući butan	5	83% monoklorbutana
38 B	— 60	2	rasvj. 100 W	tekući butan i klor u omjeru 1 : 1	0	

Pokusi prema tablici 3. izvedeni su u glavnom tako, da je stanovita količina butana (obično oko 100 ccm) hlađenjem pretvorena u tekućinu. Zatim se u tami uvodio klor tako dugo, dok nije nastupilo zasićenje. Nakon toga upaljena je rasvjeta i smjesa je kroz 2 sata prepuštena samoj sebi uz stalnu kontrolu temperature. Reakcija dala se lahko prekinuti, ako se posuda ugri-



jala na preko  $0^{\circ}\text{C}$ , tako da su se butan i u njemu otopljen klor brzo isparavali. Ako su ovi plinovi pri izlazu iz odvodne cijevi izvrgnuti jakom svijetlu, onda redovito nastupa zapaljenje. Plamen gori sa zelenkastim rubom razvijajući znatne količine plavkasto-crne čađe.

Kod pokusa br. 34 klor se uvodio stalnom strujom za vrijeme čitavog pokusa u tekući butan. Pokus br. 38B izveden je tako, da je određenoj količini tekućeg klora dodan molekularni ekvivalent tekućeg butana.

Klor je u klorbutanima laglje topiv od samog butana. Stoga je sigurno, da će se za vrijeme kloriranja u proizvodima reakcije stalno nalaziti znatne količine klora; to može imati za posljedicu, da se monokloridivati povećanom brzinom pretvaraju u višeklorirane produkte. Za laboratorijska istraživanja to znači, da se uslovi i manipulacije za vrijeme pokusa moraju vršiti prema točno određenoj vremenskoj shemi, jer se inače rezultati neće moći reproducirati. Zaključak je za praksu taj, da se produkti kloriranja moraju što prije odstraniti iz smjese i privesti postupcima čišćenja.

Iz ovih pokusa vidimo, da najpovoljnija temperatura kloriranja leži oko  $-10^{\circ}\text{C}$ . Ispod temperature kod koje se klor pretvara u tekućinu ( $-35^{\circ}\text{C}$ ), ne nastupa više skoro nikakva reakcija (pokusi br. 27, 33 i 38 B). A iznad  $-10^{\circ}\text{C}$  moramo uvijek računati s mogućnošću eksplozije. Zato i nisu upotrebljavane temperature od  $-3$  do  $-6^{\circ}\text{C}$ , premda se čini, da se kod te temperature može zbog velike koncentracije (tekućeg) butana i (otopljenog) klora i zbog najviše moguće temperature za ovu metodu rada računati s iskorištenjima odnosno sa brzinom reakcije, koja se inače daju postići tek znatno iznad  $100^{\circ}\text{C}$ . Kloriranje između  $-3^{\circ}$  i  $-6^{\circ}\text{C}$  bi dalo samo nešto manja iskorištenja (između 70 i  $80\%$ ) monoklorbutana, nego kloriranje kod  $-10^{\circ}\text{C}$ , kao što se to može ustanoviti ekstrapolacijom rezultata pokusa br. 20 i 25. Tako se povoljan sastav proizvoda dakako kloriranjem u plinovitoj fazi iznad  $100^{\circ}\text{C}$  ne da postići.

Usporedba ovih pokusa s onima, koji su u prethodnom odlomku izneseni pokazuje, da je brzina reakcije kod temperature ispod  $0^{\circ}\text{C}$  unatoč upotrebe jakog svijetla nešto manja nego iznad  $0^{\circ}\text{C}$ , ali se ovo kompenzira činjenicom, da u razmjerno malom prostoru možemo veliku količinu koncentriranih reagensija najedamput pomiješati i privesti reakciji. To znači praktički, da će za svaki parafin postojati druga gornja temperaturna granica kloriranja u tekućoj fazi, a ta granica će ovisiti o njegovu vrelištu. Kako se međutim ispod vrelišta klora proces kloriranja nastavlja samo neprimjetnom brzinom, to se kod propana, etana i

metana kloriranje neće moći vršiti na ovaj način. Po iskustvima, koja smo gore iznijeli, izgleda, da problem dobivanja monokloridderivata kod nižih parafina nije tako težak kao kod viših. Kod ovih, t. j. od butana na više, kloriranje nam kod  $-10^{\circ}$  pruža vrlo jednostavnu i uspješnu mogućnost dobivanja traženih produkata. Granica procesa kod viših homologa leži opet tamo, gdje se oni kod temperature od oko  $-20^{\circ}\text{C}$  skrućuju.

U tami proces kloriranja skoro potpuno miruje (pokusi br. 21 i 33). Jačanjem rasvjete (pomoću otpornika ili mijenjem udaljenosti izvora svijetla) postaje on sve intenzivniji, razvijajući znatnu toplinu. Stoga je potrebno, da se temperatura stalno prati, jer nagli porast brzine reakcije može imati za posljedicu, da potpuno izgubimo kontrolu nad cijelim procesom, koji u takvom slučaju svršava u najboljem slučaju zapaljenjem smjese (uz razvijanje velikih količina klora), a može i dovesti do razaraćih eksplozija. Najbolje sredstvo za pravovremeno ugašivanje takvog razvoja je uklanjanje svijetla tako dugo, dok se proces opet ne umiri.

Kao što iz naših izlaganja o kemijskoj ravnoteži kloriranja parafina možemo predvidjeti, skopčano je veće iskorištenje obično s manjim postotkom monoklorbutana u reakcionim proizvodima. Pravilnosti ovdje nisu tako izrazite kao kod kloriranja u plinovitoj fazi ili u vodi, ali se ipak opažaju (pokusi br. 21, 25, 20, 31). Dodavanjem kalcijevog karbonata stalno se poremećuje ravnoteža uslijed neutralizacije solne kiseline (pokus br. 31). Ovo ima za posljedicu, da iskorištenje raste uz istovremeno opadanje postotka monoklorbutana.

Za praktičnu je provedbu ovoga postupka važno, da nam promjenljivi uslovi — svijetlo, temperatura i dodatak  $\text{CaCO}_3$  — pružaju mogućnost da u tehničkim aparaturnama izaberemo onaj optimum, koji nam daje visoke postotke monoklorbutana, a da kod toga brzina reakcije još bude ekonomična. Izgleda, da će s obzirom na to i na sigurnost rada najpovoljniji uslovi ležati otprilike kod  $-15^{\circ}\text{C}$  uz postepeno uvađanje klora u tekući butan. Brzina reakcija regulirat će se intezitetom svijetla. Kalcijev karbonat se vjerojatno neće upotrebljavati, jer s jedne strane veže solnu kiselinu, koja predstavlja vrijedan nuzprodukt, a s druge se strane klor i butan, koji izlaze stalno u manjim količinama iz aparature, onečišćuju ugljičnom kiselinom. Time se onesposobljavaju za direktno vraćanje u proces proizvodnje.

Premda postoji teoretska mogućnost, da se reagencije dovoljno dugim trajanjem pokusa praktički 100%-tno iskorišćuju, to će se od toga iz slijedećih razloga morati odustati:

Tablica 4

	Vrelište °C	Ledište °C	Specifična težina		Vrelište °C	Ledište °C	Specifična težina
Metilklorid	- 24·09	- 91·5	0,9914/- 24	Diklor — (1,1) — propan	85/87	—	1,143
Metilenklorid	+ 41	- 96·7	1,3222/+ 20	Diklor — (1,2) — propan	96·8	—	1,04
Kloroform	+ 61·2	- 63·5	1,4985/+ 15	Diklor — (2,3) — propan	69·7	—	1,09
Tetraklormetan	76·75	- 22·95	1,6037/15	Klor — (1) — butan	78·5	- 123·1	0,89197
Monokloretnan	12·2	- 138·7	0,9171	Klor — (2) — butan	68·25	- 131·3	0,87880
Diklor — (1,1) — etan	57·3	- 96·6	1,1835/15	Diklor — (1,1) — butan	113/115	—	—
Diklor — (1,2) — etan	83·5	- 35·5	1,2600/15	Diklor — (1,2) — butan	121/122	—	—
Triklor — (1,1,1) — etan	74·1	—	1,3249	Diklor — (1,3) — butan	134	—	—
Triklor — (1,1,2) — etan	113·7	- 36·7	1,443/20	Diklor — (1,4) — butan	155	—	—
Klor — (2) — propan	34·8	—	—	Diklor — (2,2) — butan	119·5	—	1,126
Klor — (1) — propan	46·6	—	—	Triklor — (1,2,3) — butan	79/80 kod 32 mm Hg	—	1,3241

a) Nakupljanjem kloriranih derivata teče reakcija sve sporije, tako da će se zadnji ostaci sirovine spajati tek nakon dugog vremena.

b) Iskorištenje na monoklorbutanima je veće, ako se reakcioni proizvodi prije udalje iz smjese.

c) Klor i butan, koji u jednom proizvodnom periodu nisu reagirali, bez daljnje mogu ponovno da posluže u slijedećem periodu.

Aparativno riješenje kloriranja kod niske temperature može da se potraži u dva smjera.

a) Miješanje tekućeg butana s klorom u suprotnom strujanju — stalno otpuštanje tekućine iz posude — isparivanje butana, klora i solne kiseline (preostaju klorirani derivati) — frakcionirano kondenziranje butana, klora i solne kiseline i vraćanje čistoga klora i tekućeg butana u posudu .

b) Tehnički jednostavnije, ali i manje ekonomično i opasnije bilo bi uvađanje klora u veću količinu butana, te vraćanje otpadnih plinova nakon kondenzacije butana. Proces morao bi se nakon postignuća iskorištenja od 40—50% prekinuti i tek nakon odjeljivanja kloriranih derivata nastaviti.

Proizvodi kloriranja prije analize redovno su oslobođeni ostataka plinova klora, solne kiseline i manjih količina butana u vakuumu. Dobiveni ostatak služio je kao temelj izračunavanja iskorištenja.

Sastav smjese na pojedinim klorbutanima određen je pomoću frakcioniranja u 90 cm visokoj koloni. Premda tim postupkom nije zajamčena potpuna točnost identifikacije pojedinih kemijskih individua, to je on ipak znatno brži, a po svoj prilici i točniji nego kemijske metode, koje kod kvantitativnog analiziranja butanklorida nailaze na velike poteškoće.

Destilacijom sirove su se smjese najprije podijelile na slijedeće glavne frakcije:

- I. do 60°C (mono- i diklor-propani)
- II. 60 „ 70°C (klor-(2)-butan; klor-(1)-izobutan)
- III. 70 „ 95°C (klor-(1)-butan)
- IV. 95 „ 125°C (klor-(4)-izobutan, diklorbutan)
- V. 125 „ 160°C (triklorbutan)
- VI. iznad 160°C (više klorirani produkti).

Analiza je za najvažnije pokuse dala rezultate, koji su navedeni u tablici 5. Kao što je već prije rečeno, povećaje se gustoća proizvoda to više, što je butan jače kloriran. U suglasnosti s gore iznesenim pravilima stvaraju se redovito više sekundarni nego primarni produkti: frakcije monoklorbutana II i III stalno po-

kazuju prevladavanje sekundarnog klor-(2)-butana, koji — kao svi sekundarni alkil-kloridi — vre kod niže temperature od odgovarajućeg primarnog izomera.

Tablica 5

Pokus br.	Frakcija (%)						Gustoća sirove smjese
	I	II	III	IV	V	VI	
11 A	/	0·6	1·5	25·0	51·0	21·9	> 1
6 A	5·0	55·0	35·5	4·5	/	/	< 1
14 A	/	/	13·0	10·0	55·0	12·0	> 1
21	10·0	61·0	29·0	/	/	/	< 1
20	20·0	30·0	30·0	20·0	/	/	> 1
31	7·5	50·0	15·0	27·5	/	/	> 1
32 A	20·0	50·0	25·0	5·0	/	/	> 1

Pitanje sastava pojedinih frakcija moglo se riješiti samo višestrukim frakcioniranjem i kemijskim ispitivanjem. Naročito interesantan je problem sastava frakcije I i viših frakcija od IV dalje. U prvom se slučaju postavlja pitanje, radi li se ovdje o azeotropnim mješavinama ili o kloridima niskog vrelišta (izobutana ili propana). Ovdje možemo reći, da izgleda, da u ovom slučaju vrenje azeotropnih mješavina ima najviše udjela u stvaranju frakcije I, koja vre ispod 60°C, ali da se pojavljuju i manji postoci kloriranog izobutana i propana (Ovi parafini predstavljaju primjesu upotrebljavanog butana). U drugom nizu pokusa — o kojem ovdje nije bilo govora — pokazalo se, da frakcija I sadrži visoki postotak kloriranog izobutana. Razlog tome ležao je u činjenici, da su za kloriranje upotrebljene visoke temperature (iznad 300°C), kod kojih se n-butan već nalazi u ravnoteži sa znatnim količinama svog izomera. Stvaranje ravnoteže u tom se slučaju po svoj prilici znatno ubrzalo prisutstvom klorovodika, ako smijemo povući analogni zaključak prema činjenici, da se izomerizacija parafina s velikim uspjehom može provoditi u prisutnosti fluorovodika.

Među višim frakcijama dali su se izolirati 1,2 i 2,3 — butilidenkloridi. Trostruko klorirani klorbutani se pojavljuju kod pokusa ispod 100°C samo u malim količinama.

Prije nego pristupimo razmatranju detaljne analize veće količine kloriranih proizvoda, potrebno je, da se sa nekoliko ri-

ječi osvrnemo na opća pravila kemijskog pretvaranja alkil-klorida<sup>4)</sup>.

Primarni kloridi otporniji su protiv temperature i hidrolize od sekundarnih i tercijarnih. Direktna saponifikacija primarnih klorida u alkohol i soli klorovodika ne uspijeva kod normalnih uslova gotovo nikada. Kod upotrebe visoke temperature i povišenog tlaka postoji opasnost, da mjesto hidrolize dolazi do rastvaranja alkilklorida u olefine ili aldehide. Viši parafini su u tom pogledu osjetljiviji od nižih. Tako se metilklorid na pr. može kod 12—16 at. i 190—200°C hidrolizirati u prisutstvu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Isti postupak s kloridima butana daje samo olefine uz razvijanje klorovodika. Tercijarni i sekundarni kloridi butana prelaze kod opreznog rada i kraj umjerenih uslova djelomično u alkohole. Iskorištenja su slaba. Parafini, kod kojih su na istom C-atomu supstituirana dva Cl-atoma prelaze hidrolizom u aldehide.

Za detaljnu je analizu stajala na raspolaganju veća količina klornih derivata butana, koji su dobiveni u specijalno konstruiranoj maloj polutehničkoj aparaturi, kod koje se naročita važnost polagala na brzo odstranjivanje reakcionih proizvoda. Temperatura pokusa ležala je oko  $-10^\circ\text{C}$ . Rasvjeta regulirala se sa 5 žarulja od po 100 W.

Rezultati ispitivanja vidljivi su iz tablice 6, u kojoj nisu sadržane frakcije br. V i VI, budući da su se pojavile u neznatnim količinama.

Frakcija I (do  $60^\circ\text{C}$ ) predstavlja 7.5% ukupne količine. Gustoća kod  $20^\circ\text{C}$ : 0,8782. Indeks loma kod  $20.5^\circ\text{C}$ :  $n_D$  1,3969.

Preciznim fracioniranjem dale su se odijeliti sljedeće podfrakcije:

50 —  $55^\circ\text{C}$  — 15,5% klor-(2)-metil-(2)-propan, vrelište  $51-52^\circ\text{C}$

55 —  $65^\circ\text{C}$  — 10,0%

65 —  $70^\circ\text{C}$  — 74,5% klor(2)butan, vrelište  $68^\circ\text{C}$ .

Najveći se dio ove frakcije prema tome sastoji iz klor-(2)-butana. Onaj dio, koji prelazi između  $50-55^\circ\text{C}$  izgleda da je klor-(2)-izobutan.

Postotak klora u frakciji I ustanovljen je po Carius-u zagrijavanjem probe u zataljenoj staklenoj cijevi do  $200-250^\circ\text{C}$  u prisutnosti srebrnog nitrata i dušične kiseline; grijanje traje 5 sati, a za to se vrijeme organski vezani klor spaja sa srebrnim nitratom. Analiza dala je 38.00%  $\text{Cl}_2$ . Računom dobivena vrijednost za  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  je 38.322%.

<sup>4)</sup> Schorlemmer, Annalen 161, 264; Mayer i Müller, J. pr. Chem., 46, 161; Ber., 25, 3304; Ber., 26, 1257; Ber., 27, 489.

Tablica 6

Frakcija br.	°C	Vol. — %	% Cl <sub>2</sub>	Proizvodi	%	% od ukupne smjese			
						Klor-1-butan	Klor-2- butan	diklor- butani	ostali
I	50—60	7·5	38·00	Klor-2-butan	75		5·6		
				Klor-2-izobutan	15			1·15	
				Ostali	10			0·75	
II	60—70	62·0	38·37	Klor-2-butan	88		54·5		
				Klor-1-butan	7	4·3			
				Ostali	5			3·2	
III	70—95	18·0	/	Klor-1-butan	83	14·95			
				Klor-2-butan	8		1·45		
				Ostali	9			1·6	
IV	95—125	12·5	57·3	Klor-1-butan	2·5	0·3			
				Voda	2·5			0·3	
				Diklor-2,3-butan	71·0			8·9	
				Diklor-1,2-butan	21·0			2·6	
				Ostali	3·0			0·4	
Ukupno	50—125	100·0	/	/	/	19·55	61·55	11·50	7·40

Male se količine drugih klorida između 55 i 65°C nisu mogle identificirati.

Pitanje, da li se frakcija 65—70°C sastoji iz klor-(2)-butana s vrelištem 68.25°C ili klor-(1)-metil-(2)-butana s vrelištem 68.85°C riješeno je na slijedeći način: Frakcija pomiješala se s dvostruko molarnom količinom kalijeva acetata i ekvivalentnom količinom ledenog octa. Upotreba jeftinijeg natrijevog acetata nije moguća zato, jer se mješavina klorida i octa nakon dodavanja natrijeve soli opet razdijeli, a esterifikacija u nehomogenoj smjesi teče vrlo polagano. Reakcija sa kalijevom soli odvijala se u zataljenoj staklenoj cijevi kod 180°C (3 sata) i kod 220°C (2 sata). Sekundarni butilacetat, — ester sekundarnog butanola —, vre kod 111—113°C, a trimetilkarbinacetat, — ester tercijarnog butilalkohola, — kod 95°C. Destilacija proizvoda esterifikacija pokazala je, da najveća količina prelazi između 108 i 115°C. Prema tome se ovdje moglo raditi samo o sekundarnom acetatu, koji je nastao iz klor-(2)-butana.

Frakcija II (60—70°C) predstavlja 62% od ukupne količine. Gustoća kod 20°C: 0,8788. Indeks loma kod 20.5°C:  $n_D$  1,3975.

Analiza klora po C a r i u s-u dala je 38.37% prema 38.322% teoretski za monoklorbutane.

Preciznim frakcioniranjem razlučile su se slijedeće podfrakcije:

60 — 65°C	—	5%	
65 — 70°C	—	73 <sup>0</sup> / <sub>8</sub>	klor-(2)-butan
70 — 75°C	—	15%	
75 — 80°C	—	7 <sup>0</sup> / <sub>8</sub>	klor-(1)-butan

Esterifikacijom podfrakcije 60—65°C dobile su se male količine acetata, koji je imao vrelište iznad 115°C. Nije se moglo točno ustanoviti, da li se tu radilo o n-butilesteru (koji vre kod 124°C ili o izobutilesteru, (koji vre kod 116°C).

Frakcija III (70—95°C) predstavlja 18% ukupne količine. Gustoća kod 20°C: 0,8920. Indeks loma kod 20.5°C:  $n_D$  1,3989.

Preciznim frakcioniranjem odijeljene su slijedeće podfrakcije:

65 — 75°C	—	8%	klor-(2)-butan
75 — 82 <sup>00</sup> / <sub>8</sub>	—	82%	klor-(1)-butan
82 — 90°C	—	6%	
90 — 105°C	—	3%	H <sub>2</sub> O

Najveći se dio ove frakcije sastoji iz klor-(1)-butana. Esterifikacija je unatoč višestrukih pokusa uspjela samo sa slabim iskorišćenjima. Razlog tome leži u velikoj otpornosti primarnog klorida protiv kemijskih upliva. Vrelište dobivenog estera je ležalo između 120 i 125°C, a to odgovara vrelištu n-butilestera.



Frakcija IV (95 — 125°C) predstavlja 12,5% ukupne količine. Analiza klora po C a r i u s-u dala je 57,30%; teoretski postotak kod diklorbutana iznosi 55,84%.

Preciznim frakcioniranjem odijeljene su slijedeće podfrakcije:

do 90°C	—	2,5%	klor-(1)-butan
90 — 110°C	—	2,5%	H <sub>2</sub> O
110 — 120°C	—	71,0%	diklor-(2,3)-butan
120 — 125°C	—	21,0%	diklor-(1,2)-butan
preko 125°C	—	3,0%	viši kloridi butana

Esterifikacijom se nažalost nisu mogli prikupiti podaci za bliže određivanje diklorbutana, budući da se očekivani diacetoksibutan (vrelšte oko 200°C), koji nastaje iz diklor-(2,3)-butana nije nalazio među proizvodima esterifikacije. Možda bi u ovom kao i u slučaju prerade klor-(1)-butana imali više uspjeha upotrebom srebrnog acetata, no ta se kemikalija za vrijeme ovih pokusa nije mogla nabaviti.

Hidroliza klorbutana prema ovdje iznesenim podacima nailazi na poteškoće. Tehnički se kod proizvodnje tako masovnog artikla kao butanola dakako ne može ići laboratorijskim putevima. Direktna hidroliza kod podesnog tlaka i povišene temperature problem je, kojim će se daljni radovi morati baviti. Kakve tu leže poteškoće svjedoče naši prvi pokusi direktnog hidroliziranja sa koncentriranim lužinama, koje su klorbutane tako temeljito rastvorile, da smo u konačnim proizvodima našli ketone i napose aldehide (krotonaldehid).

Praktička vrijednost ovdje iznesenih pokusa kloriranja butana leži u činjenici, da je ukazano na mogućnost jednostavne i ekonomične prerade butana. Mišljenja smo, da klorbutani bez dalje prerade mogu poslužiti kao odlična otapala u kemijskoj industriji. Alkoholi butana u tom su smislu već našli široku primjenu.

Razni pokusi indirektnog kloriranja butana pomoću reaktivnih kloridnih spojeva (antimonkloridi, fosforkloridi itd.) do sada nisu imali velikog uspjeha.

Kloriranje kod umjerenih i niskih temperatura u tekućoj fazi može se primjeniti kod svih parafina od propana na više, ali izgleda da će se prednosti kloriranja kod niske temperature, jednostavna kontrola reakcije i jednoličnost proizvoda, u modificiranom obliku moći primijeniti i na etan i metan. Butanovi kloridi predstavljaju u organskoj sintezi vrlo dobru sirovinu za uvađanje butil-radikala u razne spojeve. U tom će pogledu naročito sekundarni klorbutan zbog svoje reaktivnosti moći dobro da posluži.

Kako kloriranje izobutana prema ovdje iznesenoj metodi ne stoji ništa na putu, to su putem njegovih kloriranih derivata pristupačni i tercijarni izobutilalkohol (metilpropanol-2) i primarni izobutil-alkohol (metilpropanol-1), koji se upotrebljava za proizvodnju mirišnih tvari (butilacetat, mošus) i kao otapalo u industriji lakova.

## IZVOD

Nakon kratkog pregleda tehničkih prilika, koje danas vladaju na području prerade parafinskih ugljikovodika prelazi se razmatranju pitanja kloriranja plinovitih parafina. Diskutiraju se opća pravila, koja vladaju procesom kloriranja parafina.

Zatim se iznose pokusi kloriranja butana, koji su poduzeti s ciljem, da se ispita mogućnost rada kod temperatura nižih od uobičajenih i to u vodenom mediju, te mogućnost dobivanja jednodličnih, u prvom redu monosubstituiranih klorida. Iz pokusa se zaključuje utjecaj pojedinih uslova rada na brzinu reakcije i na sastav proizvoda.

Na osnovu tih zaključaka prelazi se zatim pokusima kloriranja ispod 0°C. Rezultati su povoljni, jer su u najboljem slučaju proizvodi sadržali preko 90% monoklorbutana. Kod tehnički povoljne brzine reakcije dobiveno je oko 60% klor-(2)-butana i 20% klor-(1)-butana.

Na osnovu izvršenih analiza vidi se, da direktna saponifikacija ovih klorida u svrhu dobivanja primarnog i sekundarnog butanola nije jednostavna, budući da kod umjerenih uslova reakcija napreduje vrlo sporo, dok se kod jačeg kemijskog djelovanja klorbutani raspadaju u nepoželjne produkte. Svakako je potrebno, da se preradi kloriranih butana posvete daljnji radovi, budući da su ti spojevi prema ovdje iznesenoj metodi vrlo lako pristupačni.

Primljeno 24. svibnja 1948.

## ABSTRACT

### Chlorination of Butane

by

Per Gustavson

Two series of experiments have been conducted to investigate the possibility of a chlorination of butane at temperatures lower than 100°, but under the influence of artificial or daily light.

In the first experiment the chlorination took place in presence of water at temperatures of 25°, 35° and 60° — 70°. The vessel containing the

mixture was shaken during the process. Light had a greater influence on the yield (20—30 p. c.) than temperature, while water played the part of a catalyser, controls without water giving a yield of only 15 p. c. The lower the yield, the greater was the percentage of the more valuable monochlorbutane in the obtained product (Table 2).

The second experiment was carried out in Dewar vessels cooled by a freezing mixture of alcohol and solid carbon dioxide at temperatures of 0° to —60°. The results were better than in the foregoing experiment, the yields being on the average greater (30—45 p. c.) and the percentage of monochlorbutane in the obtained product rose from about 25 p. c. to about 75—80 p. c. The best results were obtained at temperatures of about —10° and with the addition of calcium carbonate to neutralize the hydrochloric acid formed in the process. At temperatures under the b. p. of chlorine (—35°) practically no reaction took place, while at temperatures above —10°, there was danger of an explosion (Table 3).

From the experiments it can be inferred that the optimal conditions for the chlorination of butane would be to introduce chlorine into liquid butane at —15°. The velocity of the reaction can be controlled by changing the intensity of the light. In case of an industrial application of this process addition of calcium carbonate is less advisable. It neutralizes the hydrochloric acid which represents a valuable byproduct, while the formed carbon dioxide contaminates the chlorine and butane which in this case cannot be used directly in the process again.

[Received, May 24, 1948]