



PATENTNI SPIS BR. 1711.

Hemiska fabrika Griesheim-Elektron, Frankfurt na Majni.

Postupak za produžavanje trajanja katalitičkog dejstva živinih jedinjenja.

Prijava od 29. marta 1921.

Važi od 1. januara 1923.

Poznato je, da živina jedinjenja, koja se upotrebljavaju kod procesa kondenzacije acetilena, na pr. za spravljenje acet-aldehida iz acetilena izgube posle dužeg ili kraćeg vremena svoje katalitično dejstvo i moraju se naročitim procesom regeneracije pretvoriti ponova u soli, koje dejstvuju katalitički.

Nadjenno je sad, da se katalitično dejstvo tih živinih jedinjenja može na taj način produžiti, što se na kiselu reakcionu tečnost, koja sadrži živine soli, dejstvuje električnom strujom, pri čemu sprovođenje struje može biti istovremeno ili naizmenično sa sprovođenjem acetilena u reakcioni sud, a može biti i izvan toga suda. Pri tom postupka se tako, da se za anodu upotrebi živa, ili se pobrine za to, da anoda bude stalno u dodiru sa dodavanom ili iz reakcione tečnosti izdvojenom živom i u tim slučajevima, postaje naravno sama živa anodom. Pod takvim uslovima oksiduje električna struja živu anodno i kiselu rastvor pretvori je u živinu so, koja dejstvuje kao katalizator. Zgodnim regulisanjem jačine struje moguće je oksidisati anodno takvu količinu žive, da je u rastvoru prisutna uvek ona količina živine soli, koja je potrebna za izvođenje kondenzacije acetilena, tako da i bez dovodjenja svežeg katalizatora biva stalno intenzivna apsorpcija acetilena.

Radi li se prema datom postupku, onda se živina so može odmah od početka potpuno ili delimično zameniti metalnom živom, koja se dejstvom struje pretvara u katalitično aktivnu živinu so.

Katoda, koja je napravljena od podesnog metala (na pr. platine, olova, žive) može biti smešena u poroznom sudu — zatvoren prema reakcionoj tečnosti — iz koga se nagradjeni vodonik može odvesti odnosno isisavati.

Pod izve-nim okolnostima, mogu se upotrebiti srazmerno male katodne ćelice, koje se zgodno mogu uzeti u aparat. Katodna tečnost može se još naročito laditi ako je to potrebno. Opadanje koncentracije kiseline može se naravno izbeći dodavanjem sveže odnosno anodne kiseline.

Ako se ne upotrebi dijafragma, onda se vodonik s vremena na vreme udalji iz reakcionog prostora, ili se stalno odvodi naročitim podupiračima za odvođenje gasa, koji su uzidani preko elektroda i dopiru čak do elektrolita. Isto tako, može se postupak izvoditi na taj način, što se odmah od početka ne doda nikako metalna živa, ali se onda postavi na dno suda tako, da živa, koja se izdvoji usled redukcije, mora da dodje u dodir sa anodom.

Kod procesa kondenzacije acetilena pomoću živinih soli kao katalizatora, na pr. kod spravljenja acetaldehida, rasti kao što je poznato, brzina apsorpcije acetilena sa povećavanjem količine živine soli u reakcionoj tečnosti.

Ali pri tome nastupa ta neželjena, da istovremeno nastupa i veoma jaka redukcija živine soli do metalne žive. Dati postupak ima to veliko preimущество, što se može raditi sa velikim količinama živine soli, kao što je to bilo do sada uobičajno i usled toga se znat-

no povećava brzina apsorpcije acetilena; jer jaka redukcija živine soli, koja je ranije bila s tim vezana, kompenzuje se na taj način, što se živa metalna ili u obliku mulja, koja se na anodi nakuplja, ponova oksidiše u živinu so, koja djeluje kao katalizator.

Upotrebi li se od početka metalna živa a ne živina so, onda pre svega treba anodno nagraditi živinu so, pa zatim nastaje posle kratkog vremena apsorpcija acetilena na željeni način.

Dalja korist ovog postupka sastoji se u tome, što se pri upotrebi metalne žive kao katode, može raditi i sa naizmeničnom strujom umesto sa jednosmislenom strujom.

Koncentracija kiseline može kod spravljanja aldehida proizvoljno varirati, a tako isto može se mesto sumporne kiseline upotrebiti koja druga neorganska ili organska kiselina. Pri upotrebi takih reakcionih tečnosti, koje daju sprovode struju, treba se postarati da razmak između elektroda bude srazmerno manji.

Upotrebi li se najzad dati postupak kod elektrolitičnog spravljanja sirćetne kiseline iz acetilena, onda se sem one jake struje, koju dovodi anoda i koja nagradjeni acet-aldehid oksidiše do sirćetne kiseline, sprovodi još jedna druga slabija struja kroz reakcionu tečnost, i ovu dovodi anodi, koja je napravljena od žive. Pri tome je svejedno, da li se slabija struja grana od one jače izvan elektrolizne ćelije ili se uzima iz naročitog izvora struje; u ovom se slučaju obe struje lako mogu svaka posebno regulisati. Ili se anoda I veže direktno sa anodom II u kom slučaju odnos površina obeju anoda treba da je takav, da se željene jačine struje same od sebe uspostave.

Primer I

U anodni prostor jednog aparata, koji je snabdeven dijafragmom i spravom za mešanje, sipa se 1 litar 10% ne sumporne kiseline, 100 gr. živinog oksida i od prilike 400 gr. metalne žive kao anoda. Mešajući neprestano dovodi se u taj rastvor, koji je zagrejan na 70—80° C acetilen u višku: acetilen se na poznat način kružno sprovodi, a uz to se nagradjeni acetaldehid zgodnom apsorpcijom spremom otklanja iz gasne struje. Istovremeno se kroz tečnost sprovodi električna struja od prilike od 1 amp. upotrebivši kao katodu grafit, koji se nalazi u praznoj porcelanskoj cevi. Pod takvim uslovima je apsorpcija acetilena vrlo intenzivna i može se sa gotovo jednakom brzinom produžiti kontinuirano dugo vremena. Vodonik se odvaja iz katodnog prostora.

Primer II

Jednom litru vode doda se 150 gr. živinog oksida i 150—200 gr. živinog sulfata. U reakcionu tečnost, zagrejanu na 70—80° C sprovodi se acetilen u višku, pridržavajući gore navedeni aparat, i električna struja od 0,5—1, amp. upotrebivši anodu od platine, koja ide do najniže tačke aparata. Metalna živa, koja se nakuplja u toku procesa, istovremeno se ponova anodno oksidiše, te je u reakcionoj tečnosti prisutna uvek dovoljna količina katalizatora.

Primer III

U aparat sa mešalicom sipa se 1 litar od prilike 10% ne sumporne kiseline, i 500 gr. žive kao anoda. Kao katoda služi olovna šipka — ili od kakvog drugog podesnog metala ili metalne legure — potopljena u kiselinu. Sad se elektrolizom nagradi dovoljna količina živine soli i sprovodi zatim u reakcionu tečnost zagrejanu na 70—80° acetilen u višku, mešajući neprestano; acetilen se na poznat način sprovodi u kružu, a uz to se nagradjeni acet-aldehid zgodnom apsorpcijom spremom otklanja iz gasne struje. Istovremeno se sprovodi električna struja od prilike od jednog ampera. S vremena na vreme udalji se iz kružne gasne struje vodonik, koji se postepeno tu nazomilava i aparat se napuni čistim acetilenom.

Primer IV

1 litar od prilike 10% ne sumporne kiseline sipa se u aparat sa mešalicom, na čijem su dnu dva podesna udubljenja za elektrode, koje su u ovom slučaju obe od metalne žive. Sad se sprovedjenjem naizmenične struje nagradi dovoljna količina živine soli, pa se zatim u reakcionu tečnost mešajući i zagrevajući je do 70—80° sprovodi acetilen u višku, ovaj se acetilen na poznat način sprovodi kružno, a uz to se acet-aldehid zgodnom apsorpcijom spremom otklanja iz gasne struje. Istovremeno se sprovodi i električna struja od prilike 1 ampera (naizmenična struja) s vremena na vreme udalji se iz kružne gasne struje vodonik, koji se postepeno tu nazomilava i aparat se napuni čistim acetilenom.

Primer V

U anodni prostor aparata sa mešalicom, koji je snabdeven dijafragmom, sipa se 500 sm.³ 25% ne H₂SO₄ i 500 gr. metalne žive koja je prema elektrolitu izolovana i predstavlja anodu. Dalje se u anodnom prostoru nalazi prerešetan olovni i platinasti lim kao anoda I. Za vraćanje električne struje uzima se zajednička katoda na pr. od olova,

koja stoji takodje u H_2SO_4 . Sad se u prvoj fazi opita na anodi II uvodi mešajući i zagrevajući na $30-40^\circ$ struje od 0,5 ampera dok se ne nagradi dovoljna količina živine soli. Zatim se i u drugoj fazi sprovode, mešajući neprestano dobro, od prilike 10—15 litara acetilena i najzad se u trećoj fazi preko anode I dovodi toliko električne struje, da se gotovo sav nagradjeni acet-aldihid oksidiše u sirćetnu kiselinu, višak aldehida, koji je prisutan u početku treće faze održava se dakle stalno.

Pod takvim uslovima dešava se dakle, stalna živa apsorpcija acetilena i laka oksidacija aldehida do sirćetne kiseline a da se utrošeni živin katalizator ne mora nadoknaditi svežim, niti je potrebno naročito regenerisanje katalizatora što bi bilo skopčano sa gubicima.

PATENTNI ZAHTEVI:

Postupak za produživanje trajanja katalitičkog dejstva živinih jedinjenja, kao što se na pr. upotrebljavaju pod kondenzacije acetilena, naznačen time, što se električna struja propušta u kiselu reakcionu tečnost pomoću anode, koja se ili sastoji od metalne žive ili je sa takvom u dodiru, pa se struja može sprovesti istovremeno ili naizmenično sa katalitičnim procesima, u sam reakcionu sud ili izvan njega, a živa se može dodavati ili odmah od početka ili se izdvaja tek u toku samog procesa.

2.) Postupak prema zahtevu 1 naznačen time, što je katoda smeštena u porozni sud,

iz koga se oslobodjeni vodonik odvodi odnosno isisše; shodno je da sud prema reakcionoj tečnosti bude zatvoren.

3.) Način izvodjenja prema zahtevima 1 i 2 naznačen time, što je anoda, koja se sastoji od žive ili kog drugog materijala što sprovodi struju, tako smeštena, da živa, koja se redukcijom odvaja mora doći u dodir sa anodom.

4.) Postupak prema zahtevu 1 i 3 naznačen time, što se u onim slučajevima, kad se ne upotrebi dijafragma, nagradjeni vodonik s vremena na vreme ili stalno ulazi iz reakcionog prostora i to pomoću naročitih cevi za odvođenje gasa, koje su utvrđene nad elektrodama a ulaze čak u elektrolit.

5.) Postupak prema zahtevima 1—4 naznačen time, što se reakcionoj tečnosti dodaju veće količine živine soli, no što je to uobičajeno.

6.) Postupak prema zahtevima 1—5 naznačen time, što se, upotrebivši metalnu živu za anodu i katodu, mesto jednosmislene struje uzima naizmenična struja.

7.) Naročita primena postupka prema zahtevima 1—6, naznačena time, što se elektrolitično regenerisanje živinog katalizatora primenjuje i kod onih procesa, kod kojih se nagradjeni aldehyd elektrolitičkim putem pretvara u sirćetnu kiselinu; pri tome se ili slabija regeneraciona struja račva od jake oksidacione struje. Ovo poslednje izvodi se na pr. tako, da se anoda, koja služi oksidaciji acet-aldihida, dovede u dodir sa metalnom živom.

