

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRISKE SVOJINE

Izdan 1. Februara 1931.

PATENTNI SPIS BR. 7708

Société Chimique De La Grande-Paroisse, Azote & Produits Chimiques, Paris, Francuska.

Postupak fabrikovanja kiseoničkih organskih jedinjenja.

Prijava od 30. jula 1928.

Važi od 1. jula 1930.

Traženo pravo prvenstva od 24. avgusta 1927. (Francuska).

Bilo je već pokazano da se mogu fabrikovati s jedne strane formaldehid a s druge mravlja kiselina reakcijom ugljenoksida i vode, u tečnom ili parnom stanju, u prisustvu izvesnih katalizatora.

Našlo se, prema sadašnjem pronalasku, da se mogu isto tako dobiti ovi isti proizvodi kao i alkoholi, eteri, ketoni, i t. d., i druga organska kiseonična jedinjenja, ako se upotrebe mešoviti katalizatori, koji sadrže bar jedan elemenat iz svake od dve sledeće serije:

1. kalijum, natrijum, magnijum, vanadijum, hrom, molibden, gvožđe, kobalt, nikl, bakar, srebro, cink, kadmijum, živa olovo, arsenik, antimон, vismut.

2. glucinium, magnijum, aluminium, cerijum, silicijum, titan, cirkonijum, torijum, uran, litijum, kalcijum, stroncijum, barijum, volfram.

Pod mešovitim katalizatorima podrazumevaju se katalizatori, koji upotrebljuju kombinovano, simultano dejstvo, na istom mestu, više supstanaca, koje imaju različite katalitičke osobine.

Gornji elementi su uvršćeni u katalizatore u jednom obliku, koji je podoban da dâ docnije jedno stabilno jedinjenje pod okolnostima upotrebe. Tako da će se kalijum upotrebili u obliku hidrafa, karbonata, formiata, i t. d.

Uopšte, ovi će se elementi dakle upotrebili u obliku metala, oksida slobodnih ili kombinovanih sa hidratnim bazama karbo-

nala, formiata, ili kombinovanih sa hidratnim bazama, karbonata, oksalata i drugih organskih soli, borata, nitrata, fosfata i drugih mineralnih soli.

Za pripremu ovih mešovitih katalizatora, uzeće se poznate metode, koje se odnose na onu specijalnu klasu katalizatora, kao što su simultano taloženje u jednom raspršivaču, topljenje isto tako simultano, i t. d. uzimajući sve predostrožnosti da se osigura ekstremna homogenost.

Ovi se katalizatori mogu, sem toga, proizvesti ili montirati na inertnim osloncima, ili na vrlo poroznim supstancama, ili na supstancama netopljivim ili malo topljivim koje povećavaju njihovu stabilnost prema temperaturi dejstvujući prosti kao razblaživači.

Katalizator, bilo da je primljen taloženjem simultanim u raspršivaču, ili prostim topljenjem ili oksidišućim topljenje u sudu za topljenje ili u električnoj peći, ili pomoću aluminotermije, trećiraće se pre svoje upotrebe. Ovo trećiranje ima za cilj da ga dove u stanje oksidacije, hidratacije ili jedinjenja tako, da bude stabilan pod okolnostima, u kojima će se upotrebili; uopšte, ovo trećiranje će se izvršiti u istom aparatu, gde će se izvršiti sintetička reakcija, tako da se izbegne svako polonje štetno menjanje katalizatora, koje bi proizšlo od rukovanja njime.

Početni katalizator, zagrevaće se postepeno na običnom pritisku ili pod visokim pritiskom, bilo u struji reakcionalnih gasova, bilo u samom vodoniku, bilo u samom ugljen oksidu, bilo vodenoj pari, bilo u struji ugljene kiseline ili azota, bilo još u struji jednog od proizvoda željene reakcije, pari mravlje kiseline na primer, do temperature, koja je niža od temperature upotrebe ili koja je bliska njoj.

Pomoću gore opisanih katalizatora dobiju se, reakcijom ugljenikovog oksida i vode kiseonična organska jedinjenja različitih funkcija, kao što su alkoholi, kiseline, esteri, eter-oksidi, ketoni, aldehidi, etc. Razume se da nikakva opšta relacija ne može biti formulisana između produkata reakcije i kompozicije katalizatora iz elemenata. Primetiće se prosti, da uvođenje vrlo elektron-gativnih elemenata u katalizator povećava uopšte proizvođenje tela kiselog karaktera.

Različite sinteze izvršiće se na različitim temperaturama prema upotrebrenom pritisku i prirodi produkata koje se dobiju. Ove temperature, koje se nalaze između obične temperature i 550° , biće na primer reda od 200 — 300° za aldehyde, od 300 — 350° za kiseline, od 350 — 450° za alkohole.

Izvesne od ovih reakcija, kao sinteze kiselina, vrše se već na običnom pritisku, druge, kao one alkohola, zahlevaju pritisak od bar nekoliko desetina atmosfera. Pritisici od preimcušta nalaze se između 50 i 600 atmosfera.

Prema temperaturi i pritisku, voda će potpuno ili delimično ispariti i mogu se upotrebili naročito različiti uređaji predviđeni u francuskom patentu od 3. juna 1926. No. 220.832 za: „postupak fabrikovanja formaldehida“ kao i poznati uređaji za hidrogenaciju ulja.

Zidovi cevi ili sudova za reakciju izabraće se, na primer od specijalnih čelika sa hromom, silicijumom, manganom, ili će biti od bakra, srebra, etc... prema prirodi proizvoda i željenog stepena čistoće.

Posmatraće se sve upotrebljene predostržnosti u tretiranju smeša, koje sadrže velike proporcije ugljenikovog oksida, kao što su: odsustvo gvožđa, nikla i t. d., u dodiru toplih gasova, odsustvo gvožđa, nikla, karbonila i poznatih otrova u tretiranim gasovima.

Treba zabeležiti da upotrebljeni ugljenikov oksid može sadržati kiseonika, vodonika, ugljene kiseline, azota, melana i drugih zasićenih ili nezasićenih ugljovodonika, koji neće biti transformisani, ili će dati prostu vodu, alkohole ili ketone.

S druge strane, mogu se isti tako uvesti, u isto vreme kad i voda, jedan ili više proizvoda reakcije kao alkoholi, kiseline, i t. d.

Ovo će biti naročito od koristi u slučaju, kad se bude želeslo, da se dobiju naročito više homologe sličnih ili različitih funkcija od funkcija uvedenih tela.

Dobijeni proizvodi će se kondenzovati na običnoj temperaturi ili će se sadržati ispiranjem pomoću vode ili rastvarača, ili još biće pretvoreni u tečno ili čvrsto stanje dovoljnim hlađenjem, sve sa preimcuštvom pod pritiskom.

Reziduelni gasovi, koje će sadržavati uopšte sem ugljenikovog oksida i ugljene kiseline, vodonika i azota, moći će se ponovo upotrebiti posle pogodnog čišćenja (dekarbonizacije na primer) bilo što će se ponovo uvesti u isti ciklus odakle su proizvili, bilo što će se pustiti da prođu analog nov ciklus ili koji daje druge proizvode, kao što je opisano u ovom pronalasku, bilo što će se upravili poznatim ciklusima, koji upotrebljuju gasove pod pritiskom, sintezu amoniaka ili sintezu metilalkohola prema reakciji $\text{CO} + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_3 \text{OH}$ na primer.

Primer I.

Redukuje se pomoću ugljenikovog oksida na običnom pritisku, na 300° katalizator sastavljen intimnom asocijacijom mangan karbonata, magnesijum oksida i aluminium oksida u ekvimolekularnim proporcijama, koji se dobija laloženjem vodenog rastvora, nitrata pomoću natrijum karbonata na tački ključanja.

Penje se do 100 atmosfera pritiska sa ugljenikovim oksidom. Zatim se pusti da prođe sa zapreminske brzinom 2000 (količina gase na sat jednaka 2000 puta zapremina katalizatora) mešavina jednakih zapremina CO i H_2O (koja sadrži sem toga malo H_2 i N_2) na temperaturi 450° i pod pritiskom od 100 atmosfera.

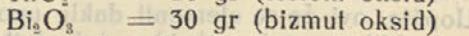
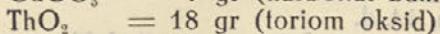
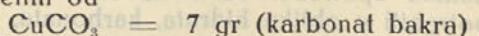
Dobijaju se reziduelni gasovi, koji sadrže 12—13% CO_2 , dok kondenzovana voda u suvišku sadrži 5 do 6% različitih alkohola.

Primer II.

Ispari se suvo na plovućcu rastvor od 9 gr torijum oksida i kalijum karbonata u mravljoj kiselini. Pusti se da pređe preko ovog katalizatora, pod 500 atm. struja ugljenikovog oksida i penje se polako do 250° . Potom se pusti sa zapreminske brzinom od 2000 mešavina od $3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ i hvata se osetno normalan rastvor mravlje kiseline dok ostatak sadrži samo 1—2% CO_2 .

Primer III.

Staloži se na plovućcu rastvor u azotnoj kiselinu od



Suši se i greje polako pod 300 atm. na 350° . Pusti se mešavina $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ jed-

nakih zapremina, i hvata se kiseli rastvor, koji sadrži rastvorljivih i nerastvorljivih elemenata. Ostatak sadrži oko 4% CO₂.

Primer IV.

Pripremi se mešavina aluminiuma, magnezija i mangan dioksida u sledećim proporcijama:

$$\text{MnO}_2 = 130 \text{ gr (mangan dioksid)}$$

$$\text{Al} = 10 \text{ gr (aluminium u prahu)}$$

$$\text{Mg} = 13 \text{ gr (magnezijum u prahu)}$$

Zapali se i dobije čvrst i kompaktan katalizator, ali koji je porozan, formiran od MnO, Al₂O₃, MgO, koji, redukovani na 400° pod 100 atm. daje na 450° pod 200 atm. sa zapreminskom brzinom od 2000 jednakih zapremina CO i H₂O. alkoholni rastvor i ostatak, koji sadrži 10—12% CO₂ i malo vodonika.

Primer V.

Mešavina od:

$$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 10 \text{ gr (antimonov oksid)}$$

$$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 = 35 \text{ gr (torium nitrat)}$$

rasvori se u koncentrovanoj HCl; HNO₃ odvoji se na hladnoći. Staloži se na tački ključanja pomoću (NH₄)₂CO₃ aglomeruje se i suši.

Na 420°, sa CO + H₂O jednakih zapremina, pod 200 atm. dobije se ostatak, koji sadrži 30% CO₂ sa zapreminskom brzinom od 1000 u 24% CO₂ sa zapreminskom brzinom od 2000 i jedan rastvor gušći od vode, koji sadrži alkohola i drugih organskih kiseoničnih jedinjenja.

Primer VI.

Mešavina od:

$$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 41 \text{ gr (nitrat olova)}$$

Sn(NO₃)₂ = 27 gr (stroncijum nitrat) u vodenom rastvoru staloži se pomoću (NH₄)₂CO₃ i aglomeruje. Redukuje se ugljenikovim oksidom polako pod običnim pritiskom na oko 200°. Na 475°, pod 125 atm. sa CO + H₂O jednakih zapremina i sa zapre-

minskom brzinom od 2000 dobije se 7% CO₂ u ostatku i jedna neutralna alkoholna tečnost.

Primer VII.

Mešavina od:

$$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 = 17 \text{ gr (torium nitrat)}$$

$$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 9 \text{ gr (kobaltov nitrat)}$$

spremljena na isti način daje na 350°, pod 600 atm, sa istom gasnom mešavinom i istom zapreminskom brzinom 15% CO₂ u ostatku i jednu vrlo kiselu tečnost, koja sadrži prve članove masnih kiselina i alkohola.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvođenje alkohola, aldehida, ketona, kiselina, estera, eter oksida i drugih organskih jedinjenja, koja sadrže kiseonika, pomoću reakcije ugljenikovog oksida ili jednog gasa koji ga sadrži na vodu u tečnom ili gasovitom stanju i u prisustvu katalizatora, naznačen time, što se upotrebljavaju kao mešoviti katalizatori, oni, koji sadrže bar jedan element iz niza: kalijum, natrijum, magnezijum, vanadijum, hrom, molibden, mangan, gvožđe, kobalt, nikl, bakar, srebro, cink, kadmijum, živa, olovo, arsenik, antimon i bizmut udruženi sa bar jednim elementom iz niza: glucinijum, magnezijum, aluminium, cerijum, silcijum, titan, torijum, uran, litijum, kalcijum, stroncijum, barijum i volfram.

2. Postupak prema pat. zahtevu pod 1, naznačen time, što se za ostvarenje toga postupka dejstvuje podjednako u prisustvu jednog ili više proizvoda reakcije.

3. Postupak prema pat. zahtevima 1 i 2, naznačen time što se prema tom postupku dobijaju organska jedinjenja koja sadrže kiseonika, kao što su: alkoholi, aldehidi, ketoni, kiseline, esteri, eter oksidi, ili analoga tala.

Primer:

1. 126 g 7-efoksi-9-diamino-akridinu suspendovati u 300 cm³ vode dobro 30 min učinkovite stručne kiseline i zagrevati. Cvetne boje dobiva se iz ohlađenog filtra kada se pravio na polostrukom količinom acetata. Ako se ostavi da duže vremena ulovi u kristalnom obliku. To je žut deje i je učinkovit rastvor.

2. 15 g 9-amino-akridinonitratne rastvorili u 1500 cm³ vode i basu se natrium-hidroksidom staloži zatim se očisti, cedi na pumpi i osuši se u vakuumu sa vodom. Basa se suspenduje u 90 cm³ vode i doba se 30 cm³ 2-n-sirčelne kiseline. Nagnut zagrevanjem rastavlji i rastvor procesom u 1200 cm³ acet-

ato dobivena sol se lako se rastoji u vodi.

3. 42 g 3,9-diaminoakridinu raspotrijeti u 70 cm³ vode i 120 g glicolske kiseline sa vodom, u ohlađenog rastvara nekontrolisano dobiti solut, kod koj je žut boje u vodi se lako rastvara.

Samo se po sebi razume, da se mogu i takve u položaju 9 se basom radikalima substituisane akridinbase, koje su na drugom mestu alkilom (naklikom ili NH₂ grupom) napopolniljene, prevesti sa nizetom kiselinom u lako rastvorene soli.

Patentni zahtevi:

Postupak za dobijanje tako rastvorenih soli u položaju 9 basom radikalima supstituisanih akridinbase, nomenca fine, što se nagrada većim dobitnikom.

