

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE 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 element iz svake od dve sledeće serije:

1. kalium, natrium, magnesium, vanadium, hrom, molibden, gvožđe, kobalt, nikl, bakar, srebro, cink, kadmium, živa olovo, arsenik, antimon, vismut.

2. glaucinium, magnesium, aluminium, cerium, silicium, titan, cirkonium, torium, uran, litium, kalcium, stroncium, barium, volfram.

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

Gornji elementi su uvršćeni u katalizatore u jednom obliku, koji je pogodan da dâ dočnije jedno stabilno jedinjenje pod okolnostima upotrebe. Tako da će se kalium upotrebiti u obliku hidrata, karbonata, formata, i t. d.

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

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

Za pripremu ovih mešoviti katalizatora, uzeće se poznate metode, koje se odnose na onu specijalnu klasu katalizatora, kao što su simultano taloženje u jednom rastvaraču, 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 prosto kao razblaživači.

Katalizator, bilo da je primljen taloženjem simultanim u rastvaraču, ili prostim topljenjem ili oksidišućim topljenje u sudu za topljenje ili u električnoj peći, ili pomoću aluminotermije, tretiraće se pre svoje upotrebe. Ovo tretiranje ima za cilj da ga dovede u stanje oksidacije, hidratacije ili jedinjenja tako, da bude stabilan pod okolnostima, u kojima će se upotrebiti; uopšte, ovo tretiranje 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 vodenom 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. Primećuje se prosto, da uvođenje vrlo elektronegativnih elemenata u katalizator povećava uopšte proizvođenje tela kiselog karaktera.

Različite sinteze izvršiće se na različitim temperaturama prema upotrebljenom pritisku i prirodi produkata koje se dobiju. Ove temperature, koje se nalaze između obične temperature i 550° , biće na primer reda od $200-300^{\circ}$ za aldehide, od $300-350^{\circ}$ za kiseline, od $350-450^{\circ}$ za alkohole.

Izvesne od ovih reakcija, kao sinteze kiseline, vrše se već na običnom pritisku, druge, kao one alkohola, zahtevaju pritisak od bar nekoliko desetina atmosfera. Pritisci od preimućstva nalaze se između 50 i 600 atmosfera.

Prema temperaturi i pritisku, voda će potpuno ili delimično ispariti i mogu se upotrebiti 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 predostrožnosti 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, metana i drugih zasićenih ili nezasićenih ugljovodonika, koji neće biti transformisani, ili će dati prosto 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 želelo, 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 preimućstvom pod pritiskom.

Rezidualni gasovi, koje će sadržavati uopšte sem ugljenikovog oksida i ugljene kiseline, vodonika i azota, moći će se ponovno upotrebiti posle pogodnog čišćenja (dekarboniracije na primer) bilo što će se ponovo uvesti u isti ciklus odakle su proizišli, bilo što će se pustiti da prođu analog nov ciklus ili koji daje druge proizvode, kao što je opisano u ovom pronalasku, bilo još što će se upraviti 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, magnesium oksida i aluminium oksida u ekvimolekularnim proporcijama, koji se dobija taloženjem vodenog rastvora, nitrata pomoću natrium karbonata na tački ključanja.

Penje se do 100 atmosfera pritiska sa ugljenikovim oksidom. Zatim se pusti da prođe sa zapreminskom brzinom 2000 (količina gasa 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 rezidualni gasovi, koji sadrže 12—13% CO_2 dok kondenzovana voda u suvišku sadrži 5 do 6% različitih alkohola.

Primer II.

Ispari se suvo na plovuću 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 zapreminskom brzinom od 2000 mešavina od $3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ i hvata se oselno normalan rastvor mravlje kiseline dok ostatak sadrži samo 1—2% CO_2 .

Primer III.

Staloži se na plovuću rastvor u azotnoj kiselini od

$\text{CuCO}_3 = 7$ gr (karbonat bakra)

$\text{ThO}_2 = 18$ gr (torijum oksid)

$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 30$ gr (bizmut oksid)

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 estera. Ostatak sadrži oko 4% CO_2 .

Primer IV.

Pripremi se mešavina aluminijuma, magnezijuma i mangan dioksida u sledećim proporcijama:

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

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

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

Zapali se i dobije čvrst i kompaktan katalizator, ali koji je porozan, formiran od MnO , Al_2O_3 , MgO , koji, redukovan na 400° pod 100 atm. daje na 450° pod 200 atm. sa zapreminskom brzinom od 2000 jednakih zapremina CO i H_2O . alkoholni rastvor i ostatak, koji sadrži $10-12\%$ CO_2 i malo vodonika.

Primer V.

Mešavina od:

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

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

rasvori se u koncentrovanoj HCl ; HNO_3 odvoji se na hladnoći. Staloži se na tački ključanja pomoću $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ aglomeruje se i suši.

Na 420° , sa $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ jednakih zapremina, pod 200 atm. dobije se ostatak, koji sadrži 30% CO_2 sa zapreminskom brzinom od 1000 u 24% CO_2 sa zapreminskom brzinom od 2000 i jedan rastvor gušći od vode, koji sadrži alkohola i drugih organskih kiseoničnih jedinjenja.

Primer VI.

Mešavina od:

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

$\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 = 27$ gr (stroncium nitrat) u vodenom rastvoru staloži se pomoću $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i aglomeruje. Redukuje se ugljenikovim oksidom polako pod običnim pritiskom na oko 200° . Na 475° , pod 125 atm. sa $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ jednakih zapremina i sa zapre-

minskom brzinom od 2000 dobije se 7% CO_2 u ostatku i jedna neutralna alkoholna tečnost.

Primer VII.

Mešavina od:

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

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

spremljena na isti način daje na 350° , pod 600 atm, sa istom gasnom mešavinom i istom zapreminskom brzinom 15% CO_2 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: glucinium, magnezijum, aluminijum, cerium, silicijum, titan, torium, 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 tela.

Patentni zahtevi:

Postupak za dobijanje tako razloženih soli u položaju 9 baznim radikalima substituisane akrilidnaze, naznačen time, što se negde acetalni dobijaju tako.

