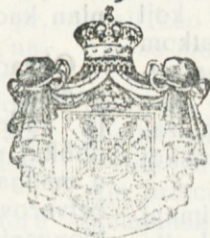


KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (7).

Izdan 1 avgusta 1935

PATENTNI SPIS BR. 11807

Intermetal Corporation, New York, U. S. A.

Postupak za izradu katalizatora.

Prijava od 25 septembra 1933.

Važi od 1 decembra 1934

Traženo pravo prvenstva od 1 oktobra 1932 (U. S. A.).

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za izradu i obradu mangan dioksida a naročito za izradu jedne vrste mangan dioksida, koji je vrlo porozan usled toga, što se prvobitno mangansko jedinjenje, za koje se primenjuje postupak po pronalasku preobraća u oblik, koji ima veliki procenat dvovalentnog mangana iz koga se postupno uklanja srednji proizvod, poglavito sav ovaj dvovalentni mangan, čime se srednji proizvod preobraća u mangan dioksid. Dobiveni proizvod je hemiski identičan sa mangan dioksidom, koji je prestavljen formulom MnO_2 ali se znatno razlikuje po svojim fizičkim osobinama od poznate vrste mangan dioksida.

Postupak po pronalasku je naročito primenljiv na obradu manganskih ruda, ali se može korisno primeniti i na veštački spravljani mangan oksid. Kada se spravlja od manganske rude, na pr. piroluzita, onda se nečistoće rude poglavito aluminium oksid, prevode u krajni proizvod. Međutim ako ove nečiste primese imaju neko dejstvo, ipak je ono nešto blagotvorno. Taj je proizvod na pr. vrlo efikasn katalizator, bilo upotrebljen sam, bilo iskorišćen sa malim procentom metalnih manganitnih srestava za ubrzavanje.

U današnje vreme ne postoje postupci za izradu mangan dioksida izuzev postupke taloženja iz manganskih soli, koje iziskuju pažljivo rukovanje i kontrolu taloženja. Početni materijal kod ovih postupaka obično su bile manganske soli ili kiseline

ili kiseline i soli, koje su skupe i poskupljuju time cenu dobivenog mangan dioksida. Dobiveni mangan dioksid pomoću ovih načina je srazmerno neefikasan kao katalizator na pr. pri oksidaciji ugljen-monoksida na niskoj temperaturi.

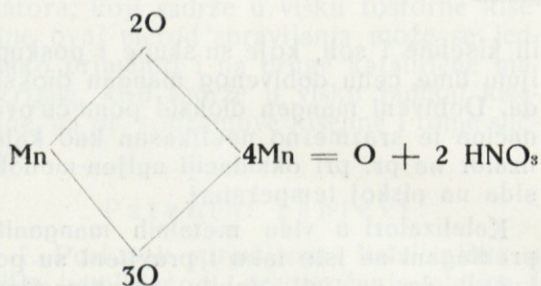
Katalizatori u vidu metalnih manganita predlagani su isto tako i pravljani su pokušaji da se isti dobiju kombinacijom mangana, dobivenog taloženjem iz rastvora manganske soli, sa metalom. Na ovaj način dobiveni katalizatori u stvari su metalni manganiti, a ako ima mangan dioksida onda on čini mali i neaktivni deo celokupnog proizvoda. Za razliku od ove vrste, katalizatora po pronalasku se ne dobija taloženjem i isti se sastoji iz poroznog mangan dioksida, koji u sebi sadrži sav aktivni katalitički materijal iz celog proizvoda, ako se upotrebi sa sredstvom za unapređenje, kao što je nekad poželjno, onda se aktivni katalitični materijal u proizvodu poglavito sastoji iz mangan dioksida, pri čemu se metal u manganitu nalazi jedini do 5% ili manje procenta od celokupne mase.

Cilj je pronalasku da postupak za izradu vrlo poroznog mangan dioksida neposredno iz manganske rude.

Dalje je cilj pronalasku da proizvodi takav porozni mangan dioksid, koji ima jaku katalizatorsku moć i koji je naročito podesan kao oksidacioni katalizator, za oksidisanje ugljen monoksida ugljovodnika i organskih materija uopšte.

Zatim je cilj pronalasku da proizvodi katalizator, koji ima mangan dioksid, koji je načinjen vrlo porozan time, što je veliki deo njegove mase uklonjen, i koji upotrebljen sam ili sa malim dodatkom metalnog manganitnog sredstva za unapređenje, pokazuje izvanredno dejstvo kao katalizator pri uklanjanju čak i malih tragova ugljen monoksida i to na niskoj temperaturi.

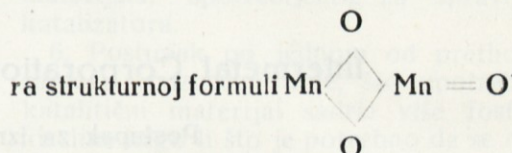
Postupak po pronalasku je u primeni na početni materijal, koji se poglavito sastoji iz mangan dioksida (MnO_2). U ovom slučaju uzeta su u obzir dva veća stupnja, prvo, mangan dioksid (MnO_2) u rudi se preobraća skoro potpuno u manganioksid (Mn_2O_3) bez raspadanja čestica. Mangani oksid sadrži kao što je poznato, i dvovalentni i četvorovalentni mangan. Drugi stupanj sastoji se u uklanjanju ovog dvovalentnog mangana. Ovo nesumljivo ostavlja labavu mrežastu strukturu čestica mangan dioksida, koji ima relativno velike izložene površine za razliku od karakteristične čvrste strukture delića taloženog dioksida.



Iz gornjeg se lako može shvatiti, da su manganov atom (1) i kiseonični atom (2) uklonjeni iz jedinjenja, dok se zaostali kiseonični atom (3) vezuje dvojnomo vezom za manganov atom (4) tako da je dobiveno mangansko jedinjenje $O = Mn = O$ ili MnO_2 . Manganov atom (1) uzima nitrat a kiseonični atom (2) prima vodonik kao vodu. Uklanjanjem MnO celokupna masa nije znatno manja od mase početnog materijala ali težina — ako se izražavamo u atomskim težinama — umanjena je za 71/158 ili oko 45%, tako da MnO_2 ostaje u vrlo poroznom stanju. Povećanje poroznosti mangan-dioksida, dobivenog po ovom pronalasku pokazano je opitom, u kome je primerak piroluzitne rude finoće od 200 rupica (t.j. otvori od oko 17 mikrona dužine i širine) pokazao relativnu gustinu od samo 1.09 posle obrade u sravnjenju sa prvobitnom relativnom gustinom od 1.99. Ogromno povećanje u dodirnoj površini dobiveno na ovaj način usled povećane

Ova labava mrežasta struktura dolazi otuda što se uklanja dvovalentni mangan iz mangani oksida (Mn_2O_3) koji je pre pomnjan kao prazna struktura.

Obrada se može jasno predstaviti ako vodimo računa da se MnO_2 , (jedinjene, koje sadrži mangan u četvorovalentnom obliku) može preobratiti na pr. redukcijom u mangani-oksidi, koji se sadrži samo četvorovalentni, već i dvovalentni mangan. Mangani oksid, obično obeležavan empiričkom formulom Mn_2O_3 , može se videti da ima so manganaste kiseline H_2MnO_3 , koja se može napisati $MnO.MnO_2$ ili $MnMnO_3$ i može se nazvati manganasti manganit, što odgovara



se može ukloniti iz ovog jedinjenja na pr. pomoću azotne kiseline i preobraćanjem dvovalentnog mangana u nitrat.

poroznosti (u smislu poroznosti definisane u ovom opisu) očevdno ima određeni značaj za katalitičku moć proizvoda.

Vodeći računa o gornjem kratkom izlaganju odlika ovog postupka i proizvoda sledeći primeri izvođenja daće jasniju sliku o prostim i ekonomičnim metodama, sa kojima se taj pronalazak postiže.

Primer 1.

Piroluzitna ruda, finoće 200 rupica t.j. mlevena toliko da prolazi kroz sito, čije rupice imaju 75 mikrona širinu i dužinu, prvo se zagreva do oko 200° u mlazu metanolovih para za izvesno kratko vreme, na pr. 2 časa, da bi se dioksid redukovao u mangani oksid. Kao drugi stupanj rada, dobiveni materijal se sipa u rastvor azotne kiseline na pr. 20% — ni rastvor, posle čega se na nešto višoj temperaturi za vreme od dva do tri časa ili uopšte dovoljno vreme, ispira (luži) da bi se skoro potpuno

uklonio divalentni mangan. Proizvod se onda može filtrirati, prati presovati, gnječiti ili lomiti i dimenzionirati od 8 do 14 rupica, i lagano sušiti na oko 100° na pr. za vreme od 12 do 18 časova, posle čega nastaje jače sušenje za vreme od 2 do 3 časa na povišenoj temperaturi od oko 200°. Dobiveni proizvod je vrlo porozan i aktivan katalizator, koji može oksidisati ugljen-monoksid na sobnoj temperaturi i na 0° C.

Napominjemo da redukcija rude mora biti regulisana u izvesnim granicama vremena i temperature i koncentracije rastvora, pošto će suviše jaka redukcija redukovati MnO_2 u MnO , koji je, naravno, neželjen jer se proizvodi suviše mnogo divalentni mangan, te je dobiveni proizvod u stanju praha i gubi svoju poroznu strukturu. Iz toga razloga dobro je da se ruda podvrgne redukujućim gasovima u primesi sa određenom količinom vazduha, pri čemu su stepen razređivanja i temperatura smeše činjenice, koje se mogu menjati u cilju regulisanja brzine i stepena oksidisanja. Međutim skoro potpuno redukovanje može biti praćeno hlađenjem dobivenog proizvoda u vazduhu, da bi se oksidiseo MnO natrag u Mn_2O_3 ali mada ova radnja može trajati duže nego namravana za izvođenje same redukcije u prvom stupnju rada, ona se ipak može izvoditi sa zadovoljavajućim rezultatom.

Vreme obrade za uklanjanje divalentnog mangana, kao i kod mnogih hemiskih procesa, menja se i zavisi od stepena koncentracije rastvora i temperature. Ova tri faktora: vreme, temperatura i koncentracija kiseline, moraju se odrediti za svaku grupu stalnih stanja, koje pruža problem za obradu. Gore data stanja, prema tome, podložna su promenama mada ta stanja daju rezultate, koji su potpuno zadovoljavajući.

Primer 2.

Piroluzitna ruda, finoće 200 rupica, može se zagrevati do oko 500° za vreme od 1 do 2 časa u atmosferi ugljovodoničnog gasa, na pr. prirodnog gasa i gasa za gorjenje, dobivenog iz razorne destilacije uglja, zatim se ostavlja da se ohladi i onda luži u rastvoru azotne kiseline od 20%. Dobiveni proizvod je vrlo sličan gore opisanim i ima izvanrednu katalitičku aktivnost.

Primer 3.

Piroluzitna ruda, finoće od 200 rupica, zagreva se do 800°—900°C za vreme od 2 časa, pri čemu se preobraća u mangani oksid, za koje se vreme jedan deo kiseonika istiskuje na toj temperaturi. Tako re-

dukovana ruda, ako se ponovo obradi, da bi se uklonio divalentni mangan — i ako nema isti visoki stepen katalitične aktivnosti kao u ranijim primerima u sravnjenju sa moći oksidisanja ugljen monoksida, — potpuno je porozna i potpuno zadovoljavajuća za izvesne svrhe, na pr. kao nosilac za druge katalitične agense.

Dok su gornji primeri dati kao ilustracija principa pronalaska, primenjenog na mangansku rudu, puni dobrih strana i jeftinoće izrade, napominjemo, da se novi ovde izloženi principi mogu sa uspehom primeniti i na veštački spravljene okside koji se isto tako mogu redukovati u oblik mangani-oksida kao priprema za definitivnu obradu. U vezi sa tim jasno je, da se pronalazak može primeniti na obradu Mn_2O_3 ili Mn_3O_4 bilo da su ovi veštački spravljani ili prirodni, na pr. kao braunit ili hausmanit. Ova jedinjenja, koja nam stoje na raspoloženju za početnu obradu i za drugi stupanj rada, pošto su već u obliku oksida nižem od MnO_2 i pošto sadrže znatne količine mangana u divalentnom obliku. Ruda u obliku karbonata, na pr. rodokrozita, kao i veštački spravljani karbonat, isto se tako može koristiti, po pronalasku redukcijom u prvom stupnju rada i pre toga se ako se želi, vrši prethodno prženje rude.

Jasno je da je azotna kiselina uzeta za specifičnu obradu u gornjim primerima. Ova kiselina je izabrana zato, što ona sa uspehom reagira i uklanja divalentni mangan. Druge kiseline, koje imaju to dejstvo, mogu se naravno upotrebiti, i kao jednu specifičnu pominjemo sumpornu kiselinu sa niskom koncentracijom, približno sa 10% ili manje procenata po zapremini. Važna odlika pri dobijanju rastvora divalentnog mangana u tome je što se sva ova so uklanja bez znatnog poremećaja četverovalentnog mangana.

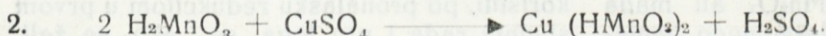
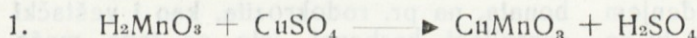
Dobro oksidisanje ugljen monoksida katalizatorima je najvažnije i željno delo i to je reakcija, koja se može korisno primeniti za bezbrojne industrijske svrhe. Bez obzira na to ima i drugih vrsta katalizatora, koji su isto tako važni na pr. sinteza metanola i koja se može isto tako izvesti primenom principa, ovog pronalaska. Za izvesne vrste katalizatora pak potrebno je upotrebiti „sredstvo za unapređenje“ da bi se ubrzala reakcija i omogućila bolja kataliza. Porozan mangan dioksid, po ovom pronalasku, naročito je zgodan za vezivanje sa jednim ili više takvih ubrzavača i on ne samo što ima povećanu efektivnu i izloženu površinu za jedinjenje sa metalima u cilju obrazovanja takvih ubrzavača i dodira sa reagujućim materijalom, već, uz to, dejstvuje kao odličan nosilac

za takve ubrzavače katalizatora. Mangan dioksid, po ovom pronalasku je nesravnjivo korisniji od internog nosioca, na pr. od mlevenog stakla, porcelana, infuzorske zemtje, bauštajna i t.d. Svojslvo ovih zavisi u velikoj meri od mehaničke adhezije, kojom drže katalizator, te oluda pružaju malu dodirnu površinu srazmerno velikoj katalitičkoj masi.

U cilju uvođenja ubrzavača u mangan dioksid, po ovom pronalasku porozni dioksid se potapa u rastvor soli željenog metala, posle čega metal rastvora reagira sa jednim delom mangan-dioksida. Utvrđeno je, da je bakar naročito dobar metal za jedinjenje sa dioksidom i ako se tako sjedini, onda se na površini čestica dioksida nalazi u vidu kupri-manganita ili kiselog kupri manganita, od kojih svaki ili oba, znatno poboljšavaju katalitičku aktivnost novog mangan dioksida pri oksidaciji ugljen monoksida naročito na niskoj temperaturi.

Ubrzavač, koji može biti svaki metalni manganit obrazuje više-manje neprekidan sloj preko čestica mangan-dioksida i preko njegovih šupljina i pora, tako da nastupa jako katalitičko dejstvo. Kombinovano katalitičko dejstvo mangan-dioksida i metalnog manganita je svakako veće nego dejstvo poznatih danas upotrebljivih kombinacija. U stvari, celokupno katalitičko dejstvo mangan dioksida po pronalasku, i metalnog manganita, mnogo je veće od zbira katalitičkih dejstva, koja se mogu očekivati od oba ta katalizatora shodno učenju ranije nauke. Tačna merenja dokazuju to, kao što će se dočnije videti.

Kao primer vezivanja ubrzavača sa novim mangan dioksidom, može se porozni proizvod potopiti u 10% rastvor kupri-sulfata na temperaturi od 60-80° za vreme od nekoliko časova, posle čega će proizvod imati male količine bakra, u ovom primeru oko 2%. Reakcija koja nastaje verovatno je ili jedna od donjih ili obe.



Procenat pH rastvora opada za vreme ove reakcije, koja pokazuje obrazovane kiseline.

Za reakcije gde se želi fino usitnjenje metala kao katalizator, na pr. platina, za oksidisanje sumpor dioksida, ili niki, za hidrogenisanje ulja, porozni mangan dioksid se može obrađivati sa rastvorljivom soli željenog metala i dobiveni proizvod se onda redukuje na pr. sa vodonikom. Utvrđeno je da se platina može taložiti na mangan dioksid na taj način, i da je dobiveni proizvod, čak i sa malim količinama platine, vrlo aktivan kao katalizator za izvođenje reakcije sumpor dioksida sa kiseonikom. Količina prisutnog metala u sloju manganita je obično oko 2% ili 3% od celokupne mase i retko može biti veća od 5%.

Proizvod, po pronalasku, kakav je gore opisan, vrlo je porozan usled uklanjanja mangani-oksida, skoro jedne polovine po težini, što se vrši uzimanjem divalentnog mangana i njegovog spojenog vodoničnog atoma; isti je proizvod jako katalitičan i sam i zajedno sa podesnim ubrzavačem. Kao što je pokazano, ovaj ubrzavač pojačava katalitičnu aktivnost do jedne veličine,

koja je nekoliko puta veća od one, koja se može očekivati iz te kombinacije. Ovi rezultati jasni su iz sledećih opita, na osnovu kojih se aktivnost proizvoda može tačno meriti.

Pri izvođenju ovih merenja držali smo se strogo propisa Bureau of Mines za određivanje katalitične oksidacije ugljen monoksida ma da su potrebne izvesne promene u ovim propisima da bi se prilagodio materijal i uslovi; ali ove izmene imale su za posledice strožije zahteve. Sloj katalizatora debljine 5 cm dat je jednoj cevi od 2 cm prečnika. Smeša suvog vazduha i ugljen monoksida, koja sadrži oko jednog procenta ugljen monoksida po zapremini, provođenja je kroz taj uslov u odnosu od oko 1570 cm³ na minut. Predviđene su dve grupe uslova, jedna na temperaturi od 25°, koja je uzeta kao sobna temperatura i druga na temperaturi od 0°. Vreme, za koje je izvedena 100%—na oksidacija ugljen monoksida pod tim uslovima, smatrano je kao mera za katalitičnu aktivnost ispitivanog proizvoda. Za uzorke iz sledeće tablice, mereni kao što je rečeno, nađeno je da u svakoj grupi uslova imaju trajnost (vreme) koje je pokazano u časovima i minutama.

Uzorak	Vreme na sobnoj temperaturi	Na 0° C
Obradena ruda Mn	2 časa 10 minuta	25 min.
Obradena ruda, ubrzana bakrom	7 časova 40 min.	4 časa 40 min.

Iz gornjeg se vidi, da je bakrom ubrzan obrađena ruda merena u pogledu njene moći oksidisanja ugljen-monoksida za 425% više aktivnija nego neobrađena ruda, i ta je aktivnost utvrđena jedino prisustvom samo oko 2% bakra kao manganita.

Kao druga odlika proizvoda, koji je, kao što je pokazano, dobiven neposredno iz rude, postoji činjenica, da se u njemu nalaze mali procenti inertnih neorganskih materija na pr. aluminium oksid. Količina aluminium oksida zavisi od kakvoće rude, ali u dobroj rudi verovatno nema više od 2% i u toj meri se odbija od potpune čistoće proizvoda kao takav mangan dioksid. A i ova nečistoća nesumnjivo nije štetna po dobiveni katalizator pošto ona popravljajačinu zrna proizvoda. Zatim razni procenti gvozdениh jedinjenja javljaju se u mnogim rudama, ali pri uslovima spravljanja proizvoda, po ovom pronalasku takvo gvožđe ne može imati nikakvo katalitično dejstvo. Ovo dolazi otuda što obrada sa azotnom kiselinom za uklanjanje dvovalentnog mangana isto tako uklanja sve površinsko gvožđe, bilo da se ono nalazi na spoljnoj površini čestica ili u porama stvorenim dejstvom azotne kiseline. Može biti i kad kada tako, da se mali procenat gvožđa prevede iz rude u krajnji proizvod, ali u takvom slučaju ovo gvožđe se nalazi u unutrašnjosti delića, gde azotna kiselina ne može dospeti a gde ono nema katalitičko dejstvo.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu katalitičnog mangan dioksida naznačen time, što se redukuje jedinjenje mangana, koje sadrži mangana, čija je valencija veća od dva, u jedinjenje, koje sadrži i dvovalentni i četverovalentni mangan i što se zatim dvovalentni mangan rastvori, pri čemu ostaje četverovalentni mangan u šupljikavom obliku - jake katalitične moći.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što je prvobitno jedinjenje mangana u obliku prirodne rude.

3. Postupak po zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se redukovanje vrši zagrevanjem jedinjenja u mlazu metanolovih para.

4. Postupak po zahtevu 1, 2 ili 3, naznačen time što se dvovalentni mangan rastvara azotnom kiselinom.

5. Postupak po zahtevu 1, 2 ili 3, naznačen time što se dvovalentni mangan rastvara azotnom kiselinom.

6. Postupak po zahtevu 1-5, naznačen time, što se šupljikavi proizvod dobiven posle rastvaranja dvovalentnog mangana, filtrira, pere, presuje, gnječi, sortira i suši.

7. Postupak po zahtevu 1-6, naznačen time, što se dobiveni proizvod prevodi sa 5% ili manje kakvog metala izuzimajući mangan u manganit.

8. Katalizator naznačen time, što sadrži mangan dioksid u šupljikavom obliku, nagrađen odstranjivanjem skoro sveg dvovalentnog mangana iz mangan seskioksida.

