

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Januara 1926.

PATENTNI SPIS BR. 3386

Dr. KARL KAISER, PROFESOR, BERLIN.

Postupak za dobijanje formaldehida.

Prijava od 21. oktobra 1924.

Važi od 1. februara 1925.

Poznato je, da se radi dobijanja formaldehida, pri čemu se nagradi i izvesna količina metil-alkohola, metan oksidiše na taj način što se smeše metana odn. gasova koji sadrže metan na pr. gasovi koji izlaze iz zemlje, sa kiseonikom odn. gasovima koji sadrže kiseonik, na pr. vazduh, sprovode preko usijanih katalizatora. U literaturi se u kratko spominju i metalni oksidi kao katalizatori za oksidaciju metana (vidi Sabatier, kataliza u organskoj hemiji str. 28) ali bez ikakvih podataka o načinu njihove upotrebe. Ali je iznos u skupim oksidacionim produktima kao formaldehid i metil alkohol tako mali, (vidi na pr. Berl i Fischer, Zeitschrift für angewandte Chemi, Jahrgang 36, Seite 297 i Tropach u. Rochl; Brennstoffchemie Bd. 5, Heft 3, S. 37. 1924), da do sada poznati postupci ne mogu služiti kao podloga za tehničko dobijanje formaldehida. Dejstvo ili upotrebljivost nekoga katalizatora zavisi ne samo od njegovog hemijskog sastava, već u velikoj meri i od njegovih fizičkih osobina i od načina njegovog spravljanja.

Nadeno je sad, na veliko iznenađenje da se pri oksidaciji metana mogu postići veliki, tehnički potpuno zadovoljavajući iznosi u formaldehidu, kad se podesne supstance, koje služe kao nosač, na pr. komadi plovučka, impregnišu metalnim oksidima, naročito bakra, gvožđa, mangana i hroma, na taj način što se nosač prvo impregniše takvim supstancama, koje iz dotičnih rastvora metalne soli talože metalokside odn. hidrokside. Od srestava, koja na taj način dejstvuju taložeći dolaze u obzir naročito alkalije, kao alkalni hidroksidi i alkalni karbonati. Od metalnih

soli upotrebljavaju se na pr. hloridi, sulfati itd. Tako primljeni, po potrebi sušeni komadići plovučka unesu se zatim u rastvore metalne soli, zagreje se do ključanja, i pošto se odlije suvišna tečnost suše se na višoj temperaturi.

Impregnisanje može se izvesti još i tako, što rastvori obrnutim redom dejstvuju na supstancu, koja služi kao nosač; ali najbolje katalizatore daje metoda, koja je prvo opisana. Ovi po pravilu sadrže još neznatne količine srestava za taloženje, koja se ne isperu jer neznatna količina alkalija povećava čak dejstvo katalizatora.

Radi spravljanja katalizatora može se postupiti još i tako, da se mesto rastvora metalnih soli uzimaju koloidalni rastvori metalnih oksida odn. hidroksida (gvožđe, mangan, hrom), a impregnisanje supstance, koja služi kao nosač, izvodi se na isti način kao i pri primeni metalnih soli.

Najzad se dobri katalizatori mogu dobiti i bez primene srestava za taloženje, kad se supstanca, koja služi kao nosač natopi koloidalnim rastvorima metalnih oksida ili takvim rastvorima metalnih soli, koji se kao nitrati, dovoljno jakim zagrevanjem, dakle bez upotrebe srestava za taloženje mogu pretvoriti u okside odn. taložiti kao gel.

Primer:

Kvarcna cev od 800 mm dužine i 20 mm, unutrašnjeg prečnika napuni se 200 mm dugačkim slojem plovučka u veličini zrna graška, koji je prethodno na gore navedeni način impregnisan gvožđa oksidom i hrom-oksikom odn. hrom-hidroksidom. Katalizatorski sloj

zagreva se, pa se kroz cev, u kojoj ima reakcija da se izvrši, sprovode 175 litara smeše vazduha i metana, koja sadrži 10,5 litara metana, a sprovodi se brzinom od 2,5 lit. na minutu. Gasovi, koji izlaze iz katalizatorskog sloja, brzo se dobro ohlade i uhvate u hladnoj vodi. Iznos u formaldehidu i metilalkoholu je preko 40%, koji je ušao u proces.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje formaldehida katalitičnom oksidacijom metana, naznačen time, što se kao katalizatori upotrebljavaju metalni oksidi, poglavito oksidi i hidroksidi bakra, gvožđa, mangana i hroma, koji se nagrade na taj način, što se u rastvore metalnih soli unose supstance, koje služe kao nosač (na pr. komadići plovučka), koji su prethodno impregnisani srestvima, koja talože metalne soli (na pr. alkalni karbonati ili alkalni hidroksidi odn. smeše istih), zatim se

višak tečnosti odlije pa se tako preparirane supstance, koje služe kao nosač suše na višoj temperaturi.

2. Postupak shodno zahtevu 1, naznačen time, što, se supstance, koje služe kao nosač impregnišu prvo metalnim solima, pa se zatim unesu u rastvore srestava za taloženje.

3. Postupak shodno zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se mesto rastvora metalnih soli upotrebljavaju koloidalni rastvori metalnih oksida, odn. hidroksida.

4. Postupak shodno zahtevu 1, naznačen time, što se supstanca, koja služi kao nosač natopi koloidalnim rastvorima metalnih oksida odn. hidroksida ili podesnim rastvorima metalnih soli (na pr. nitrata) a taloženje se postizava zagrevanjem, bez upotrebe srestava za taloženje.

5. Postupak shodno zahtevu 1, 2 i 3, naznačen time, što katalizatori spravljani na taj način sadrže još neznatne količine srestava za taloženje.

soli upotrebljavaju se na pr. hloridi, sulfati itd. Tako primjeniti po potrebi sušeni komadići plovučke unesu se zatim u rastvore metalne soli, zagreju se do ključanja, i pošto se odlije sušena tečnost suše se na višoj temperaturi.

Impregnisiranje može se izvršiti još i tako, što rastvoru oporutim redom dejstvuju na supstancu, koja služi kao nosač, ili plovučke katalizatore daje metoda, koja je prvo oporutana. Ovi po pravilu sadrže još neznatne količine srestava za taloženje, koja se ne isperu jer neznatna količina alkalija povećava čvrsto dejstvo katalizatora.

Radi spravljivanja katalizatora može se postupiti još i tako, da se mesto rastvora metalnih soli uzimaju koloidalni rastvori metalnih oksida odn. hidroksida (gvožđe, mangan, hrom), a impregnisiraju supstance, koja služi kao nosač, izvodi se na isti način kao i pri primeni metalnih soli.

Najzad se dobri katalizatori mogu dobiti i bez primene srestava za taloženje, kad se supstanca, koja služi kao nosač natopi koloidalnim rastvorima metalnih oksida ili taloženjem metalnih soli, koji se kao katalizatori upotrebljavaju, zagrevanjem, dakle nitrati, dovoljno jakim zagrevanjem, dakle bez upotrebe srestava za taloženje mogu pretvoriti u okside odn. taložiti kao soli.

Primjer:

Kvarcna cev od 800 mm dužine i 20 mm unutrašnjeg prečnika napuni se 200 mm dugim slojem plovučke u veličini zrna graška. Rastvor sloja plovučke u veličini zrna graška koji je prethodno na gore navedeni način impregnisiran gvožđom oksidom i hrom-oksidom odn. hrom-hidroksidom. Katalizatorski sloj

Poznato je, da se radi dobijanja formaldehida, pri čemu se koristi i izvesna količina metilalkohola, metan oksiduje na taj način, što se smeše metana odn. gasova koji sadrže metan na pr. gasovi koji izlaze iz zemlje, sa kiselinom odn. gasovima koji sadrže kiselinu, na pr. vazduh, sprovode preko usisnih katalizatora. U literaturi se u razliku od oksidacije metana (vidi Sabatier, kataliza u organskoj hemiji str. 28) ali bez ikakvih podataka o načinu njihove upotrebe. Ali je iz- nos u skupim oksidacionim proizvodima kao formaldehid i metilalkohol jako mali (vidi na pr. Bach i Fischer, Zeitschrift für angewandte Chemie, Jahrgang 36, Seite 297 i 300, nach u Rösch; Brennstoffchemie Bd. 5, Heft 3, S. 37, 1924), da do sada poznati postupci ne mogu služiti kao podloga za tehničko dobijanje formaldehida. Dejstvo ili upotrebljivost nekoga katalizatora zavisi ne samo od njegovog hemijskog sastava, već u velikoj mjeri i od njegovih fizičkih osobina i od načina njegovog spravljivanja.

Nadamo se, da na veliko iznenađenje da se pri oksidaciji metana mogu postići veliki tehnički potpuno zadovoljavajući iznosi u formaldehidu, kad se podesne supstance, koje služe kao nosač, na pr. komadi plovučke impregnišu metalnim oksidima, naročito bakra, gvožđa, mangana i hroma, na taj način što se nosač prvo impregniše jakim rastvorima, koje iz dotičnih rastvora metalne soli talože metalne okside odn. hidrokside. Od srestava, koja na taj način dejstvuju taločeci dolaze u obliku nitrata, kao alkalni hidroksidi i miksi karbonati. Od metalnih