

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (7)

IZDAN 1 SEPTEMBRA 1940

PATENTNI SPIS BR. 15932

Delfino Bombrini Parodi, Rim, Italija.

Novi katalizator na bazi oksida bakra za dehidrisanje alkohola.

Prijava od 24 februara 1939.

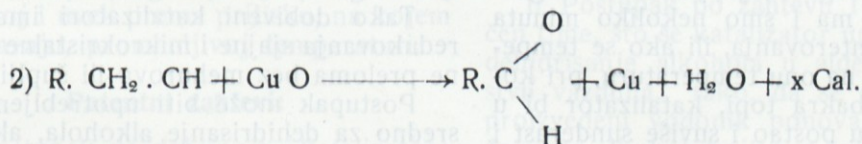
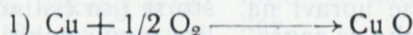
Važi od 1. oktobra 1939.

Naznačeno pravo prvenstva od 9 marta 1938 (Italija)

Poznata je sposobnost katalizatora na bazi bakra ili oksida bakra da oksidišu organske primarne alkohole u aldehyd. Kod takvih radnji se često osim dehidrišućeg dejstva katalizatora upotrebljuje još i ok-

sidišuće dejstvo kiseonika vazduha mešanog sa alkoholnim parama.

U takvom se slučaju izvršuju sledeća pretvaranja:

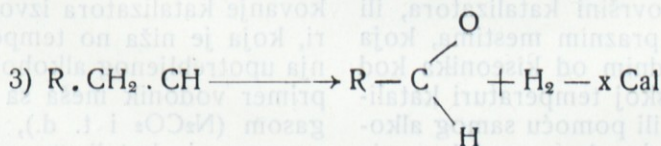


gde R znači proizvoljan alkilni ili arilni ostatak.

Sa potpuno sličnim tokom se sekundarni alkoholi pretvaraju u ketone.

Ali je poznata i sposobnost izvesnih ka-

talizatora na bazi bakra da alkohole dehidrišu neposredno i bez udela kiseonika iz vazduha, usled čega se obrazuju aldehyd i vodonik:



Ekonomski se kod industrijske upotrebe reakcije 3 povećani troškovi koji postaju usled pokrivanja lakog endotermiciteta obilno nadoknađuju vrednošću ponovo dobivenog vodonika. Ali ako se postupa tako, t. j. sa jednostavnim dehidrisanjem, dobija se, da je korisno trajanje uobičajenih katalizatora obično veoma kratko, jer se katalitičko pretvaranje ne potpomaže i ne olakšava oksidišućim dejstvom kiseonika iz

vazduha. Stoga se višestruko pretpostavlja da se postupa na taj način, što se alkoholnim parama dodaje izvesna količina vazduha, koja usled sagorevanja vodonika daje toplotu koja je potrebna za dehidrišuće pretvaranje, i nadražuje površinu bakarnih katalizatora, koja bi inače brzo ponovo izgubila nadražaj.

Pod ovim okolnostima se gubi mogućnost ponovnog dobijanja vodonika.

Predmet pronalaska je dobijanje katalizatora na bazi oksida bakra sa dugim korisnim trajanjem i naročito visokim stepenom nadražaja, usled čega postaje moguće pretvaranje dehidrisanjem samo, sa ponovnim dobijanjem ukupnog vodonika.

U ovom su cilju već predlagani katalizatori, koji se sastoje iz smeša oksida bakra sa drugim oksidima i fosfatima dobivenim i redukovanim pri niskoj temperaturi, ispod polucrvene usijanosti. Ali takvi katalizatori nemaju znatno korisno trajanje, i osim toga se lako za vreme upotrebe raspadaju u prah usled svog malog mehaničkog otpora. Stoga zadatak pre ovog pronalaska nikada nije bio rešen tehnički zadovoljavajući, dok se katalitičke mase po pronalasku dobijaju sa velikom mehaničkom otpornošću i dugim korisnim trajanjem, pomoću kojih se tehnički proizvodi mogu dehidrisati, i to sa velikim iskorišćenjem (dobiti), pri čemu ova za mesecima dug neprekidan rad ostaje održana na istoj visini.

U ovom se cilju radi dobijanja katalizatora oksid bakra zagreva do na temperaturu, koja se nalazi blizu tačke topljenja (1148°C), ali ovu ne dostiže potpuno, t. j. na temperaturu pri kojoj se započinje sinteozovanje mase, ali koja ne dosepeva do topljenja.

Najveća pažnja treba da se upravi na krajnju tačku zagrevanja, jer ako se zagrevanje nastavi ma i smo nekoliko minuta po početku sinteozovanja, ili ako se temperatura dovede na onu temperaturu, pri kojoj se oksid bakra topi, katalizator bi u svakom slučaju postao i suviše sunderast i sa malom dobrotom, t. j. imao bi samo malu sposobnost za nadražaj i kratko korisno trajanje.

Postupak po pronaglasku stoga daje znatno bolji katalizator no što su katalizatori koji se zasnivaju na rastopini oksida bakra. Pošto se kao što je poznato katalizatori na aktivnoj površini katalizatora, ili tačnije rečeno: na praznim mestima, koja se ostavljaju slobodnim od kiseonika kod redukovanja pri niskoj temperaturi katalizatora vodonikom, ili pomoću samog alkohola, — potrebno je, da se redukovanje vrši pri što je moguće nižoj temperaturi, i stoga se mora brižljivo paziti na to, da oksid za vreme zagrevanja do njegovog sinteozovanja ne izgubi ni najmanji procenat svoga kiseonika, jer bi ovaj odgovarao redukovanju pri visokoj temperaturi sa obrazovanjem malo nadražujućeg kristalnog bakra.

Ova je okolnost veoma važna, ako se pomisli, da pri 1000°C delimični pritisak kiseonika u oksidu iznosi 121 mm žive, i

pri 1100°C već se penje na 557,1 mm, i da se delimični pritisak kiseonika u oksidu bakra već nalazi na 1026°C , dakle daleko ispod temperature topljenja oksida bakra sa kiseonikom u atmosferi, dakle dostiže 153 mm.

Stoga je posve potrebno da se zagrevanje izvodi u kakvoj atmosferi u odsustvu redukujućih para, i bolje još pod delimičnim pritiskom kiseonika, koji je viši no delimični pritisak disociranja oksida.

Tako zagrejeni oksid bakra se hladi što je moguće brže i zatim se korisno lomi u komade od n. pr. 3—6 mm.

Kod upotrebe ovog pronalaska je bez značaja, da li se umesto od oksida bakra polazi od drugih jedinjenja bakra, koja se, dovedena na visoke temperature sama sobom pretvaraju u oksid bakra.

Osim toga može se oksid bakra mešati sa kakvim drugim metalnim oksidom, ili sa kakvom smešom drugih metalnih oksida, koji su u stanju da sa ovim obrazuju čvrste rastvore, ili sa materijama, čije prisustvo smanjuje temperaturu topljenja oksida bakra.

Čvrsti se rastvori obrazuju, kad se dodaju oksidi metala, čiji jonski prečnik leži između 0,6 i 0,8 Å. Ovi dodatci metalnih oksida ili materija, koje smanjuju temperaturu sinteozovanja, ipak nisu potrebni, pošto se i sa čistim ili tehničkim oksidom bakra mogu dobiti veoma dobri katalizatori.

Tako dobiveni katalizatori imaju pre redukovanja sjajne i mikrokristalne površine preloma bez mehurova ili šupljina.

Postupak može biti upotrebljen neposredno za dehidrisanje alkohola, ako je u pitanju alkohol male molekularne težine (acetilpropilalkohol) i to prvenstveno ako je on pre upotrebe delimično ili i potpuno redukovan vodonikom, kad se želi da dehidriše alkohol velike molekularne težine (butil-amilalkohol i t. d.). U poslednjem slučaju je umesno, da se prethodno redukovanje katalizatora izvodi pri temperaturi, koja je niža no temperatura dehidrisanja upotrebljenog alkohola, pri čemu se na primer vodonik meša sa kakvim inertnim gasom (N_2CO_2 i t. d.), da bi se izbeglo pregrevanje katalizatora pri redukovanju.

Tako dobivenim katalizatorom postignute dobiti (iskorišćenja) su uvek preko 90%, a teorijski i često preko 95%.

Jedna naročito korisna osobina tako dobivenog katalizatora sastoji se u tome, što se i alkoholi sa znatnim procentima vode mogu sa velikom dobiti pretvarati u aldehid, i usled ove osobine može neposredno biti ponovo upotrebljen celokupan alkohol, koji po svome provođenju nije dehidrisan, a da ne bude potrebno, da se

preduzima ma kakvo rektifikovanje radi njegovog čišćenja.

Najzad je takode tako dobiveni katalizator neosetljiv prema otrovima, kao elementarni ili u jedinjenja dovedeni sumpor, gvožđe i t. sl., koji često slabi sposobnost za nadražaj drugih katalizatora upotrebljenih za takve ciljeve.

Temperature dehidrisanja su uvek prema upotrebljenom alkoholu nestalne između 200° C i 300° C, i ova je okolnost naročito korisna za dobijanje aldehida, pošto ovi pri tako niskim temperaturama nisu izloženi nikakvom raspadanju.

Stvarno je vodonik, koji se iz reakcije dobija zajedno sa aldehydom sa veoma velikim dobitima, praktično slobodan od nečistoća sa zasićenim i nezasićenim ugljovodicima, monougljeničnim oksidom ili diugljeničnim oksidom i t. sl. i može stoga neposredno, bez naročitog čišćenja, biti upotrebljen za mnoga dehidrišuća pretvaranja. Usled ovoga postaje ponovno dobijanje vodonika naročito važno, jer čišćenje vodonika običnim postupkom, izuzev elektrolize, nije nikako lako, i uvek je skupo.

Za industrijsku upotrebu ovih katalizatora može biti važno, da se temperatura katalizatora održava na izvesnoj određenoj i postojanoj vrednosti, i ovo može pri niskoj temperaturi, pri kojoj katalizatori rade, biti postignuto pomoću kakvog sredstva, čije se pare zgušnjavaju pri izvesnoj određenoj i uvek prema pritisku, na kojem se održavaju, promenljivoj temperaturi.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje katalizatora velike sposobnosti za nadražaj i korisnog

trajanja, kao i sa znatnim otporom protiv pregrevanja i stvaranja, koji se uglavnom sastoji iz oksida bakra, naznačen time, što se katalizator postiže (dobija) zagrevanjem oksida bakra ili kakvog drugog jedinjenja bakra, koje se zagrevanjem pretvara u oksid, do izvesne temperature, koja je malo niža no temperatura topljenja oksida bakra, pri kojoj nastaje početak sinterovanja.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se zagrevanje izvodi do temperature nastajućeg sinterovanja u atmosferi, koja sadrži kiseonik pod delimičnim pritiskom, koji se nalazi ispod delimičnog pritiska disociranja oksida bakra pri ovoj temperaturi.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što katalizator osim oksida bakra sadrži i druge metalne okside, koji su sposobni, da daju čvrste rastvore sa oksidom bakra, ili materije, koje smanjuju temperaturu omekšavanja katalizatora.

4. Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se katalizator ne redukuje ili se redukuje samo delimično pre upotrebe.

5. Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se delimično redukovanje katalizatora izvodi pre upotrebe pri temperaturi, koja nije više no temperatura, pri kojoj se katalizator upotrebljuje kao takav.

6. Postupak po zahtevu 1 do 5, naznačen time, što se katalizator upotrebljuje za dehidrisanje alkohola u aldehide u odsustvu vazduha, tako, da se dehidrisanjem proizvedeni vodonik ponova dobija, pri čemu se alkohol, koji nije reagovao, ponovo vraća u kružni tok.

