

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (7)

Izdan 1. Jula 1930.

PATENTNI SPIS BR. 7125

Holzverkohlungs-Industrie A. G. Konstanz i B., Nemačka.

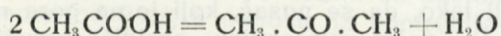
Katalizatori za spravljanje ketona.

Prijava od 7. decembra 1928.

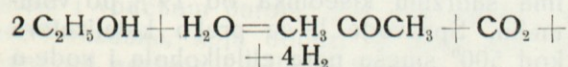
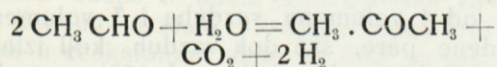
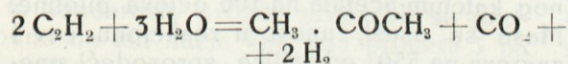
Važi od 1. februara 1930.

Traženo pravo prvenstva od 19. jula 1928. (Nemačka).

Poznato je spravljanje kiseoničnih organskih jedinjenja, među njima i ketona, dejstvujući ugljen-monoksidom ili ugljen-dioksidom na vodonik ili metan, na višoj temperaturi i u prisustvu smeša metana i metalnih oksida. Dalje je poznato dobijanje acetona sprovođenjem sircetne kiseline preko katalizatora na višoj temperaturi. Ova reakcija biva po sledećoj jednačini:



Pokuša li se, da se katalizatori, predloženi za ovu poslednju reakciju upotrebe za ketoniziranje takvih organskih jedinjenja, koja nemaju COOH-grupu onda će se ti katalizatori pokazati nepodesni za tu svrhu jer se neće nagraditi keton. Nađeno je međutim, da je za drugi način moguće spravljanje alifatičkih ketona i iz takvih sirovina i da takva jedinjenja koja ne sadrže COOH-grupu, sa vodenom parom na višim temperaturama i pri upotrebi sasvim određenih katalizatora daju alifatične ketone gotovo u kvantitativnom iznosu, na pr. prema sledećim jednačinama:



Kod ovih reakcija dakle biva drugi način ketoniziranja no kod ketoniziranja masnih kiselina: pretvaranje alifatičnih jedinjenja u ketone biva preko jedne oksidacije, pri čemu se kiseonik dobija uz dovođenje vodene pare.

Podrobnije ispitivanje reakcija, koja su u pitanju pokazalo je, da je za izvođenje svih ovih reakcija podesna jedna naročito određena klasa katalizatora. Ovakvi katalizatori imaju, u pogledu na reakcije, na koje oni povoljno uliču, znatno proširen delokrug, jer omogućavaju — što se sasvim neočekivano pokazalo — da se iz alifatičnih jedinjenja sa dva ili više ugljeničnih atoma, koji su međusobom vezani, kao ugljovodoni (na pr. acetilen) aldehidi, alkoholi (i u obliku njihovog estara) i t. d. mogu spraviti ketoni u odličnom iznosu. Za sve ove reakcije pokazali su se takvi katalizatori izvrsni, koji se sastoje iz kiseoničnih jedinjenja metala, naročito metalni oksidi ili smeše istih, koje su stabilizirane na metalnoj osnovi. Od kiseoničnih jedinjenja metalnih dolaze pri tome u obzir na pr. oksidi teških metala, kao na pr. oksidi gvožđa ili mangana, ili i oksidi lakih metala, kao na pr. kalcium-oksid, ili karbonati, kao na pr. kalcium-karbonat, ili cink-karbonat ili smeše takvih tela, na pr. dva ili više kiseonična jedinjenja jednog istog metala, na pr. dva ili više oksida gvožđa ili mangana ili više metala, na pr. oksid gvožđa

ili oksidi gvožđa sa mangan oksidom, ili kalcium oksidom ili oksidi sa karbonatima i t. d. Za spravljanje katalizatora mogu se još sa uspehom upotrebiti takva tela ili smeše takvih tela, koje su podesne da pri daljoj preradi, u datom slučaju tek za vreme sprovođenja reakcione smeše, t. j. za vreme samog procesa ketoniziranja nagrade potpuno ili delimično željena kiseonična metalna jedinjenja, naročito okside ili smeše istih, na pr. oksida i karbonata u datom slučaju potpuno ili delimično uz sudelovanje metala nosača. U vezi sa takvim kiseoničnim jedinjenjima ili sa smešama takvih jedinjenja, mogu se uspešno upotrebiti još i takva kiseonična jedinjenja, naročito oksida ili druga tela, koja su podesna da igraju ulogu aktivatora. Od metalnih nosača dolaze u obzir pre svega teški metali, u datom slučaju u sunderastom ili kom drugom obliku sa velikom površinom, ali i laki metali u koliko su isti dovoljno postojani pri reakcionim okolnostima ketoniziranja kao i kombinacije raznih metala, na pr. u obliku njihovih legura. Za naročitim uspehom upotrebljava se kao nosač metalno gvožđe, pri čemu se zbog njegovog poroznog oblika i time uslovljenje velike površine njegove pokazalo naročito podesno sunderasto gvožđe. Na tok reakcije utiče do izvesne mere raspodela kiseoničnog metalnog jedinjenja na nosaču. Najpodesnije pokazao se takav raspored, kod koga je kiseonično metalno jedinjenje u tankom sloju raspoređeno po nosaču.

Katalizatori opisane vrste imaju svoje specifično dejstvo kod navedenih i drugih reakcija da zahvale toj okolnosti, što su u naročitoj meri sposobni, da prisutnoj vodenoj pari oduzmu kiseonik, koji je potreban za oksidaciju i da ga prenesu na katalizirajuću supstancu u željenoj količini. Pretpostavlja se, da prenošenje kiseonika biva pri tome na taj način, što se usled delimičnog pritiska kiseonika u gasnoj fazi povećava oksidacioni potencijal katalizatora uvek u tolikoj meri, da se oksidacija, koja prethodi ketoniziranju obavlja neobično brzo i u željenoj meri. Pri tome nije dovoljno da su na pr. delići metalnog oksida i metala neposredno jedni pored drugih; specijalno dejstvo katalizatora shodno pronalasku postizava se šta više tek time, što jedinjenje metalnog oksida odn. jedinjenja metalnih oksida u relativno tankom sloju sa metalnom površinom počiva na metalnim nosačima a tako isto i pri upotrebi više takvih tela treba isti da budu u slojevima raspoređeni jedan preko drugog.

U vezi sa gore naznačenom sposobnošću katalizatora, da kiseonik potreban za reakciju na podesan način prenesu na supstancu

za ketoniziranje, jeste jedno važno preimućstvo istili, naime njihovo lako regenerisanje. Ako se na pr. usled štetnih sporednih reakcija u toku vremena ograniči u svom dejstvu aktivna površina usled naslaganja, na pr. ugljenika, onda se može kratkim sprovođenjem gasova ili para, koje sadrže kiseonik, na pr. vodene pare ili vazduha, da se opet postigne stara aktivnost na taj način, što se naslaganja, koja štetno utiču na reakciju pretvore u ugljenu kiselinu i kao takva udalje.

Spravljanje novih katalizatora biva u glavnom na taj način, što se pre svega, u koliko je to potrebno, metalu da oblik sa velikom površinom i rapavim graničnim površinama. Na tom tako prepariranom ili još od početka u podesnom, sunderastom obliku datom metalnom nosaču, nagradi se metalni oksid ili ma koje drugo metalno kiseonično jedinjenje u tankom sloju ma u kom obliku. To biva na pr. na taj način što se nosač okvasi rastvorom neke soli dotičnog metalnog oksida koja se razlaže ili rastvorom više takvih soli, pa se potom so po površini pretvori u željeno jedinjenje, na pr. u oksid, bilo samo zagrevanjem, bilo ma na koji drugi način, bilo tek pri sprovođenju reakcione smeše za vreme samog procesa ketoniziranja. Na sličan ili proizvoljan drugi način mogu se staviti hidroksidi ili karbonati ili t. sl. na nosače, pa se ti zagrevajući pretvore u okside potpuno ili delimično.

U slučajevima kad se hoće da upotrebi kombinacija jednog metala, na pr. sa svojim sopstvenim oksidom odn. sa svojim sopstvenim oksidima, može se uspešno raditi tako, da se nosač, koji je na gore naveden način pripremljen, oksidiše površinski pomoću hemiskih agensa, u datom slučaju u toploti.

Katalizatori ovoga pronalaska pokazali su se, sem za reakcije navedene vrste, veoma podesni još i za druge reakcije, koje se odigravaju na pr. prenošenjem kiseonika:

Primeri:

1. Pilotine gvožđa, sa kojih je skinuta mast, ostave se da stoje na vazduhu polivajući ih češće puta vodom, sve dok se ne prevuku tankim slojem rde. Zatim se pilotine unesu u umereno koncentrisan vodeni rastvor od 5 težinskih delova kristalnog kalcium-acetata na 100 delova pilotine. Masa se osuši, unese u reakcionu cev i zagreva na 550° od prilike, sprovodeći smešu od 1 volumena vazduha i 3 volumena vodene pare, sve dok vazduh, koji izlazi, ima sadržinu kiseonika od 19% po volumenu. Sprovode li se preko katalizatora kod 500° smeša para etilalkohola i vode u

srazmeri jednog 10⁰/₀-nog težinskog rastvora, onda se dobije aceton u iznosu 82⁰/₀ u odnosu na upotrebljeni etil alkohol.

Upotrebi li se mesto etil-alkohola acet-aldehid kao sirovina, onda se dobija aceton u iznosu 91⁰/₀ u odnosu na upotrebljeni acet-aldehid.

2. Mangansulfat rastvori se u vodi, taloži rastvorom sode, nagrađeni mangankarbonat odvoji filtriranjem, ispere do neutralne reakcije i razmuti vodom. U ovu kašu mangan-karbonata unesu se piloline gvožđa sa kojih je skinuta mast i koje su se češćim kvašenjem vodom na vazduhu prevukle jednim slojem rđe. Preko ove mase koja je osušena zagrevanjem, sprovodi se u reakcionom sudu na 550' od prilike vodena para. Za vreme od nekoliko sati.

3. Sunderasto gvožđe isitni se do veličine zrna 4—5 mm. Zrnca se rasprostru na jednom situ u tankom sloju, češće puta nakvase jednocentnim rastvorom sirćetne kiseline, dok topla struja vazduha prolazi kroz masu, sve dok površina zrnaca ne bude slabo mrko obojena. Na svakih 10 težinskih delova sunderastog gvožđa rastvori se jedan deo kristalnog mangan-acetata u vodi. Prethodno preparirana zrnca sunderastog gvožđa unesu se u taj rastvor, masa se presuši na toploti uz mešanje, pa se zatim u reakcionom sudu zagreje do približno 500°, sprovodeći vodenu paru i vazduh, sve dok smeša pare i vazduha, koja odilazi ne bude slobodna od acetona i ugljene kiseline. Prilikom sprovođenja jednog dela acetilena po volumenu, preko ove kontaktne mase pri reakcionoj temperaturi od približno 450°, dobija se aceton u iznosu od 95¹/₀ u odnosu na upotrebljeni acetilen.

4. Komadići beloga lima nepravilnog oblika nakvase se češće puta razređenom sirćetnom kiselinom i oslave na vazduhu dok ne zarđaju. Rastvor hrom-nitrata u vodi taloži se amonijakom, zarđani komadići belog lima, unesu se u ovu smešnu i osuše mešajući ih. Proizvod se u reakcionom sudu zagreje na 550' sprovodeći vodenu paru, sve dok amonijum-nitrat nije razložen.

5. Sunderasto gvožđe isitni se i unese u reakcionu sud. Kob približno 550° sprovodi se smeša vodene pare i vazduha kroz reakcionu sud, sve dok kiseonik iz vazduha ne bude više primljen.

6. Sunderasto gvožđe preparira se prethodno na isti način kao kod primera 3 pa se zatim unese u dosta koncentrisan rastvor kalcium acetata. Osušena masa tretira se u reakcionom sudu na 500° sa vazduhom i vodenom parom, sve dok smeša pare i vazduha, koja odilazi ne bude slobodna od acetona i ugljene kiseline.

Ako se preko ove kontaktne mase kod približno 500° sprovodi smeša para propil-alkohola i vode, u srazmeri jednog 10¹/₀-nog težinskog rastvora, onda se dobija dietilketon, u iznosu 79⁰/₀.

7. Komadići ferninkovanog gvoždenog lima nepravilnog oblika zagreju se u reakcionom sudu na približno 150° sprovodeći smešu sirćetne kiseline i vodene pare (u srazmeri jednog 10-nog rastvora sirćetne kiseline) sve dok sistem nije zasićen sirćetnom kiselinom. Zatim se temperatura postepeno povisi — uz neprestano sprovođenje vodene pare i vazduha i održava na 500' sve dok acetal, koji je prethodno nagrađen, nije razložen.

8. Gvozdene rašigovi koturi korodiraju se azotnom kiselinom, pa se zatim operu. Rastvor aluminium acetata taloži se amonijakom. Rašigovi koturi unesu se u ovaj talog i cela masa osuši se zagrevanjem, puni u reakcionu sud i sprovodeći vazduh i vodena para zagreva na 450° sve dotle, dok sav acetal nije razložen i dok ugljena kiselina više ne odilazi.

9. Mreža od gvozdene žice iseče se u trake i namota u kratke koture. Koturi se nakvase azotnom kiselinom, peru, suše, nakvase zasićenim rastvorom barium-acetata i posle ponovnog sušenja unesu u reakcionu sud. Tu se zagreju na približno 550' uz sprovođenje vazduha, sve dok ugljena kiselina više ne odilazi.

10. Feromangan, koji sadrži oko 80⁰/₀ mangana isitni se do veličine sočiva od prilike i unese u reakcionu sud. Na približno 480° sprovodi se vazduh i vodena para kroz reakcionu sud sve dok vazduh, koji odilazi ne pokazuje normalnu količinu kiseonika. Temperature od preko 500° treba po mogućstvu izbegavati, jer bi onda zapremine kontaktne mase usled primljene količine kiseonika toliko narasla, da bi se reakcionu sud pod izvesnim okolnostima mogao da zapuši.

11. Ferohrom, koji sadrži oko 70¹/₀ hroma, isitni se do veličine sočiva i u reakcionoj cevi zagreje na oko 550' uz sprovođenje vazduha i vodene pare sve dok vazduh, koji odilazi, ne bude gotovo nepromenjen.

12. Isitnjeno sunderasto gvožđe rasprostire se u tankom sloju, pa češće puta nakvasi 1⁰/₀-nim rastvorom sirćetne kiseline, koja sadrži 0,1⁰/₀ bizmut nitrata, a topla struja vazduha prolazi kroz masu, sve dok zrnca ne budu slabo mrko crveno obojena. Zatim se masa u reakcionom sudu zagreje na 500° od prilike, sprovodeći vazduh i vodenu paru, sve dok vazduh, koji odlazi ima gotovo normalnu količinu (sadržinu) kiseonika.

Patentni zahtevi:

1. Katalizatori, za spravljanje alifatičnih ketona, iz alifatičnih jedinjenja, koja sadrže dva ili više među sobom vezana ugljenična atoma, ali ne sadrže COOH-grupu, naznačeni time, što se jedinjenja metalnih oksida nagrade na metalima ili metalnim legurama kao nosač, naročito metalni oksidi ili smeše takvih jedinjenja, ili tela ili smeše tela, koje su u stanju da nagrade takva jedinjenja ili smeše takvih jedinjenja, u datom slučaju uz sprovođenje reakcione smeše za vreme procesa ketoniziranja.

2. Katalizatori shodno zahtevu 1, naznačeni time, što se kiseonična jedinjenja metalna ili smeše takvih jedinjenja nagrade u tankom sloju na metalnim nosačima.

3. Katalizatori shodno zahtevima 1 i 2, naznačeni time, što se kao metalni nosač upotrebljava gvožđe, najbolje sunderasto gvožđe.

4. Katalizatori shodno zahtevima 1—3 naznačeni time što se u vezi sa kiseoničnim jedinjenjima ili smešama istih, koji dejstvuju kao katalizatori upotrebljavaju još i takva kiseonična jedinjenja ili druga tela ili smeše, koje dejstvuju kao aktivatori.

5. Postupak za spravljanje katalizatora shodno zahtevima 1—4 naznačen time, što su metali ili legure, koje služe kao nosač i koje su u sitnim komadićima ili u sunderastom obliku preparirani sa oksidišućim sredstvima, pri tome se istovremeno ili docnije upotrebljavaju više temperature, tčko da se nagradi jedan sloj jednog kiseoničnog metalnog jedinjenja, na pr. jednog oksida.

6. Postupak za spravljanje katalizatora shodno zahtevima 1—5, naznačen time, što

se metali ili legure, koje služe kao nosači pre tretiranja sa oksidišućim ili drugim sredstvima pretvore u takav oblik, čije su površine velike i rapave na pr. dejstvujući na njihovu površinu podesnim hemiskim ili mehaničkim sredstvima.

7. Postupak za spravljanje katalizatora shodno zahtevima 1—6 naznačen time, što se metali ili legure, koje služe kao nosači i koje su u datom slučaju površinski pokrivena jednim slojem sopstvenog oksida ili sopstvenih oksida, prevuku rastvorom kiseoničnog metalnog jedinjenja ili kiseoničnih metalnih jedinjenja, koja se na primer na toploti raspadaju, i iz kojih se kiseonično jedinjenje ili kiseonična jedinjenja izdvoje podesnim sredstvima, na pr. zagrevanjem, ili dejstvom hemiskih agenasa ili t. sl. ili upotrebom više takvih sredstava.

8. Postupak za spravljanje katalizatora, shodno zahtevima 1—7 naznačen time, što se na metalne nosače, koji su pre svega površinski pokriveni jednim slojem svoga sopstvenog kiseoničnog jedinjenja ili svojih kiseoničnih jedinjenja, na primer oksidom ili oksidima, mehanički naslažu još druga kiseonična jedinjenja, na pr. unošenjem nosača u jednu suspenziju takvih jedinjenja, na pr. oksida, hidroksida, karbonata ili u smeše istih ili premazivanjem jedne paste istih, ili odgovarajućim dejstvom sa telima, koja su podesna za nagrađivanje na pr. željenih oksida, na pr. sa hidroksidima ili karbonatima, zatim potpunim ili delimičnim pretvaranjem ovih tela pomoću podesnih mera, na pr. zagrevanjem ili dejstvom hemijskih agenasa, u željena druga kiseonična jedinjenja, na primer u okside ili smeše istih.