

## Dobivanje formaldehida oksidacijom metana II.

P. LUETIĆ i I. BRIHTA

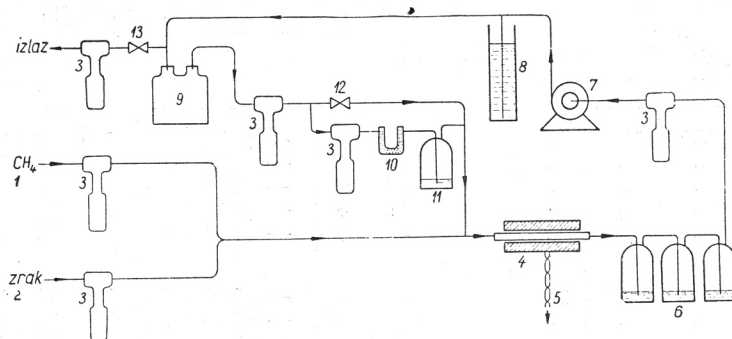
U nastavku studije oksidacije metana sa zrakom homogenom katalizom s dušičnim oksidima kao katalizatorima u cilju dobivanja formaldehida, izvršeni su pokusi s recirkulacijom reakcionih plinova, nakon što je iz njih ispran formaldehid. Ustanovljen je upliv omjera svježeg i povratnog plina na iskorištenje. S porastom ovog omjera od 1:10 do 1:60 poraslo je iskorištenje formaldehida od približno 10% do 40%.

Iskorištenje na formaldehidu moglo je ovaj puta biti i indirektno izračunato iz volumena plinova i njihovog sastava prema jednadžbi

$$E = \frac{100(A-B)}{A}$$

koju smo izveli u prvom saopćenju o tom predmetu (Arhiv kem. 23 (1951) 104). Ovako dobivene vrijednosti razmjerno se dobro slažu s onima, koje su određivane titrimetrijskom metodom.

U prvom smo radu<sup>1)</sup> prikazali pokuse dobivanja formaldehida oksidacijom metana provodeći plinove samo jedamput kroz reakcionu komoru. Uslijed razmjerno niskih konverzija, maksimalno nekih 2,8%, potrebno je plinove više puta vraćati kroz reakcionu komoru, dodavajući uvijek svježi



Slika 1.

1. Ulaz metana. 2. Ulaz zraka. 3. Diferencijalni manometri. 4. Katalitička peć i cijev. 5. Spoj s elektr. grijanjem i regulatorom temperatura. 6. Ispiraljke formaldehida. 7. Pumpa za recirkulaciju plinova. 8. Osigurač protiv pretlaka. 9. Tampon-boca. 10. Cijev za sušenje plina. 11. Ispiraljka s  $\text{HNO}_3$ . 12. Ventil za regulaciju dijela plina, koji ide kroz 11. 13. Ventil za regulaciju ispusta.

metan i zrak. Nakon dovršenja prvih pokusa s jednokratnim prolazom plinova uspjelo nam je složiti aparaturu za recirkulaciju plinova, s kojom smo izveli jednu seriju pokusa, koji laboratorijski u svim glavnim elementima reprezentiraju jedno industrijsko postrojenje. Shematski je ono pri-

<sup>1)</sup> P. Luetic i I. Brihta, Arhiv kem., 23 (1951) 111.

kazano već na slici 1. prošlog članka<sup>1</sup>). Izvedba laboratorijske aparature prikazana je pak sa svim pojedinostima na slici 1. ovog saopćenja. Dušična kiselina uvođena je u proces, kako se vidi iz slike, odvajanjem jednog dijela recirkuliranog plina i njegovim provođenjem kroz malu bocu s HNO<sub>3</sub>. Mijenjajući količinu tog odvojenog dijela moglo se mijenjati i doziranje dušične kiseline. Katalitička cijev iz Pyrex-stakla imala je unutarnji promjer 16 mm i bila električno grijana na dužini od 350 mm.

Kod analize ispusnih plinova određivan je ovaj put i metan i to spaljivanjem u pipeti s platinskom žicom. Ova nam je žica nažalost češće izgarala i uslijed malih zaliha nismo mogli u svim analizama odrediti metan. Na temelju potpune analize ispusnog plina moguće je bilo indirektno odrediti iskorištenje na formaldehidu (*E*) pomoću formule, postavljene u

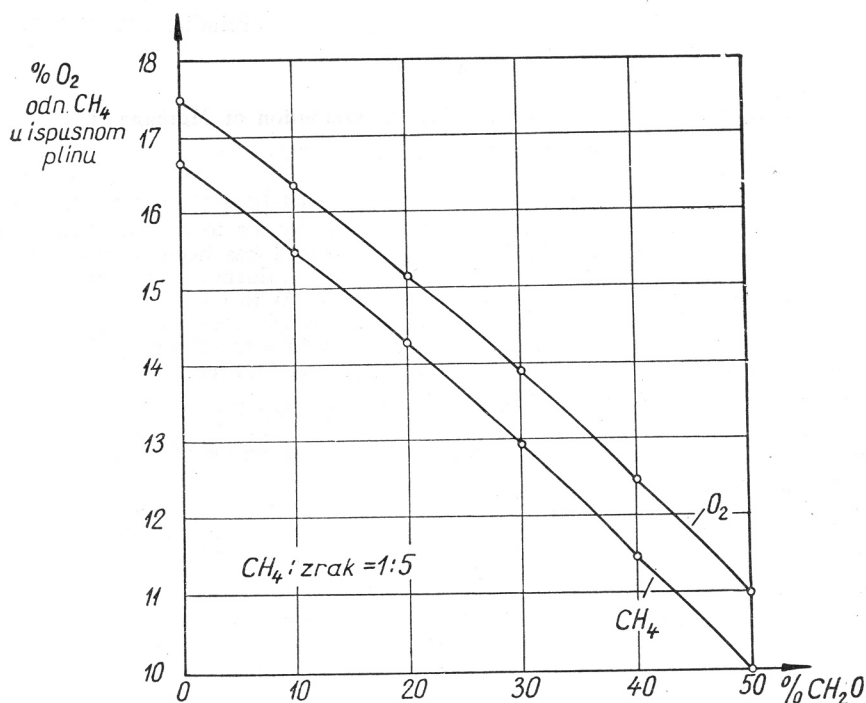
prvom saopćenju 
$$E = \frac{100(A-B)}{A}$$
, gdje *A* odn. *B* znače metan na ulazu odn.

CH<sub>4</sub> + CO + CO<sub>2</sub> na izlazu po jedinici N<sub>2</sub>. Ovako dobivene vrijednosti slažu se dosta dobro s direktnim određivanjem formaldehida u apsorpcionoj vodi pomoću hidroksilaminklorhidrata. Slaganje obiju rezultata ovisi o točnosti analize plina (kod *E*) te o točnosti mjerenja brzine plinova, određivanja formaldehida volumetrijskom metodom (za direktnu metodu) te o tiječnosti aparature (za obje metode). Brzina plinova mjerena je diferencijalnim manometrima.

Tabela 1.

Broj	Brzina ml/min			Omjer reži kulačije	Sastav izlaznih plinova				Dobiveno u mol-% ulaznog CH <sub>4</sub>			Potrošak 100% HNO <sub>3</sub> mg/h	Dobiveno CH <sub>2</sub> O mg/h	E
	Ulaznog metana	Ulaznog zraka	Recirku liranog plina		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>			
1	50	300	3600	1:10	0	17,2	0	—	1,7	0	0	8	67	—
2	"	"	"	"	0	17,0	0	—	6,4	0	0	14	280	—
3	"	"	"	"	0	16,8	0,1	—	11,8	0,6	0	30	460	—
4	"	"	"	"	0	16,6	0,1	—	13,8	0,6	0	35	502	—
5	"	"	"	"	0	16,2	0,1	—	14,4	0,6	0	52	560	—
6	40	200	3600	1:15	0,2	16,4	0,2	—	10,0	1,2	1,2	10	306	—
7	"	"	"	"	0,4	15,6	0,4	—	15,0	2,4	2,4	16	458	—
8	"	"	"	"	0,3	15,6	0,4	—	14,2	2,4	1,8	38	453	—
9	20	100	3600	1:30	0	15,8	0	16	7,3	0	0	6	162	6,4
10	"	"	"	"	0	15,8	0	14,4	13,0	0	0	7	202	17,6
11	"	"	"	"	0,4	14,8	0,4	13,4	19,0	2,4	2,4	9	240	20,0
12	"	"	"	"	0	14,2	0,2	12,7	22,0	1,2	0	10	343	27,0
13	"	"	"	"	2	13,0	0,4	—	21,0	2,4	12,0	22	348	—
14	10	50	3600	1:60	0	15,8	0,4	13,9	15,0	2,4	0	7	117	16,0
15	"	"	"	"	0,4	12,4	0,2	10,0	43,3	1,2	2,4	20	338	45,5
16	"	"	"	"	0,2	12,6	0,2	10,7	40,0	1,2	1,2	20	312	43,0
17	"	"	"	"	0,4	12,3	0,4	10,0	43,3	2,4	2,4	58	340	44,2

Izvršene su četiri serije pokusa kod  $640^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ , sa raznim omjerom svježih plinova naprama recirkuliranom plinu. Taj je omjer iznosio 1:10, 1:15, 1:30 i 1:60. Unutar svake serije mijenjana je količina dodavane dušične kiseline. Omjer metana prema zraku je 1:5, izuzev kod prve serije, gdje je malo različit, naime 1:6. Reguliranje količine izlaznih plinova vršeno je pomoću pipca tako, da je pretlak u aparaturi ostao konstantan t. j. oko 20 mm Hg. Količina izlaznih plinova bila je nešto manja od količine ulaznog metana i zraka, budući da su nastale količine CO i CO<sub>2</sub> manje od potrošenog metana i kisika. Rezultati su prikazani u tabeli 1.



Na slici 2. prikazan je, za orijentaciju, sadržaj ispusnog plina na O<sub>2</sub> odn. CH<sub>4</sub>, koji bi se dobili kod teoretskog iskorištenja na formaldehidu, t. j. kada se osim glavne reakcije  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , ne bi odigrala nijedna druga. Diagram je izračunat za omjer metana naprama zraku kao 1:5 u ulaznim plinovima.

#### DISKUSIJA REZULTATA

Upliv količine dušične kiseline na količinu stvorenog aldehida pokazuje istu sliku, koja je istaknuta već u prvom saopćenju<sup>2)</sup>, t. j. da s porastom utroška dušične kiseline raste uglavnom i konverzija i iskorištenje.

<sup>2)</sup> P. Luetić i I. Brihta, Arhiv kem., 23 (1951) 115, tabela 5.

Novi momenat, koji se vidi iz ovih pokusa, jest upliv omjera recirkulacije na iskorištenje. Čim se plinovi češće recirkuliraju, tim je dakako i iskorištenje veće: povećanjem recirkulacije od 1:10 do 1:60 (kod približno istog potroška dušične kiseline) raste i iskorištenje od ca 10% do ca 40%. Ovi se podaci dobro slažu s onima, koje je postigla Gutehoffnungshütte na instalaciji Copsa Mica u Rumunjskoj, dobivajući kod omjera recirkulacije 1:9 iskorištenje od 9,7%. Ovisi o relativnoj cijeni metana i energije, koji bi omjer recirkulacije bio u praksi najekonomičniji.

INSTITUT ZA INDUSTRIJSKA ISTRAŽIVANJA  
LABORATORIJ ZA ORGANSKU SINTEZU  
ZAGREB

Primljeno 7. siječnja 1952.

### ABSTRACT

#### Preparation of Formaldehyde through Oxidation of Methane II.

By P. LUETIĆ and I. BRIHTA

In continuation of investigations previously reported [this Journal 23, 104 (1951)], experiments were made on the oxidation of methane by air to formaldehyde with a recirculation of the gases after the formaldehyde formed has been washed out. The principal task in this investigation was to establish the influence of the ratio of fresh to recirculated gases on the yield of the formaldehyde. With an increase of the recirculation ratio of 1:10 to 1:60 the yield of formaldehyde rose — at approximately the same consumption of nitric acid — from approx. 10% to 40% respectively.

The yield of formaldehyde ( $E$ ) could be computed indirectly in fair agreement with the direct titrimetric determination from the equation  $E = \frac{100(A-B)}{A}$ , where  $A$  and  $B$  have the significance reported on page 111 of the first communication.

INSTITUTE FOR INDUSTRIAL RESEARCH  
LABORATORY FOR ORGANIC SYNTHESIS  
ZAGREB, CROATIA

[Received, January 7, 1952]