

## Dobivanje formaldehida oksidacijom metana III.

P. LUETIĆ i I. BRIHTA

Prema izvještajima F.I.A.T. Final Reports Nr. 608 i 1085 uspjelo je navodno Hibernia Bergwerksgesellschaft Herne u Njemačkoj, da proizvede formaldehid oksidacijom metana uz konverziju od 25—30% i iskorištenje od 90%, kod temperature od ca 100° i atmosferskog tlaka, upotrebljavajući ozonizirani zrak i katalizator na bazi BaO<sub>2</sub>—Ag<sub>2</sub>O.

Ovi su navodi bili podvrgnuti dugotrajnom ispitivanju, ali od 100° do 300° nisu dobiveni ni tragovi formaldehida, dok se kod viših temperatura pojavljuje CO<sub>2</sub>. U izlaznim plinovima nije nikad konstatirana prisutnost CO, iz kojega bi se — da je bio prisutan — sa stanovitom vjerojatnošću moglo zaključiti, da je nastao raspadom formaldehida prema jednadžbi CH<sub>2</sub>O → CO + H<sub>2</sub>.

Ova smo, nažalost negativna, ispitivanja priopćili, kako bismo potakli i druge istraživaocce, da svoja eventualna ispitivanja ovog znanstveno i tehnički važnog problema objave.

U prvom saopćenju o toj temi<sup>1)</sup> spomenuli smo i postupak za oksidaciju metana u formaldehid po metodi Hibernia Stickstoffwerke, Herne. Po ovom se postupku metan navodno oksidira s ozoniziranim kisikom pod normalnim tlakom kod 80—120°C nad katalizatorom iz BaO<sub>2</sub> s Ag<sub>2</sub>O kao promotorom. Rezultati, koji se navode za ovu metodu (konverzija 25—30% s iskorištenjem od 90%) kao i blagi reakcioni uvjeti čine je tako privlačnom, da smo smatrali vrijednim da se ona približe ispita.

O upotrebi ozona kao sredstva za dobivanje formaldehida iz metana ima u literaturi malo i k tome još i kontradiktornih podataka. Hauser i Hertzfeld<sup>2)</sup> navode, da se s kisikom, koji sadrži 2—3 vol. % ozona, metan već kod sobne temperature potpuno oksidira u formaldehid. Berl i Fischer<sup>3)</sup> provjerili su navode Hausera i Hertzfelda te su našli, da se formaldehid počinje javljati tek kod temperature iznad 450°; mjesto potpune oksidacije oni su postigli maksimalni iscrpak od 5,48%. Wartenberg, Muchlinsky i Rieder<sup>4)</sup> dolaze opet do drugačijih rezultata: oni s ozonom, bez heterogenih katalizatora, ne dobivaju uopće formaldehid. Tek kod visoke temperature od 650°C i u prisutnosti kontakta, od kojih su se pokazali kao najbolji kromati srebra i olova, dobiva se formaldehid i to samo 15% od količine reagiranog ozona. Monceau<sup>5)</sup> navodi, da prisutnost ozona djeluje na oksidaciju metana tek iznad 650°.

Ako bi dakle katalizator na bazi BaO<sub>2</sub> + Ag<sub>2</sub>O, kako je to opisano u izvještajima o postupku Hibernia, djelovao u prisutnosti ozona znatno bolje i kod znatno nižih temperatura, onda bi to bio veliki napredak.

<sup>1)</sup> P. Luetić i I. Brihta, Arhiv kem., 23 (1951) 104.

<sup>2)</sup> O. Hauser i M. Hertzfeld, Ber. 45 (1912) 3515.

<sup>3)</sup> E. Berl i H. Fischer, Z. angew. Chem., 36 (1923) 297.

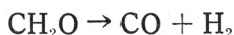
<sup>4)</sup> H. Wartenberg, A. Muchlinsky i G. Rieder, Z. angew. Chem., 37 (1924) 457.

<sup>5)</sup> P. Monceau, Mém. serv. chim. état, 33 (1947) 423; cf. C. A., 43 (1949) 615.

Aparatura, u kojoj smo provodili eksperimente, bila je slična onoj u prvom saopćenju. Kisik i metan oduzimani su iz boca i preko redukcionih ventila vođeni u brojače mjehura sa čistim glicerinom, budući da nismo imali diferencijalne manometre za tako male brzine. Kisik je potom prolazio kroz ozonizator, koji je bio izrađen u vlastitoj radionici i koji je kod brzine strujanja od ca 300 ml/h stvarao ozon u koncentraciji od 1,5—1,8%. Ozonizirani kisik i metan bili su potom pomiješani na ulazu u reakcionu cijev. Staklena ili porculanska cijev imala je dužinu od 45 cm i promjer od 2 cm i nalazila se u električnoj peći dužine 30 cm. Temperatura je bila mjerena termoelementom u prostoru između peći i cijevi i termoelement je automatski održavao temperaturu peći. Po izlasku iz reakcione cijevi ulazili su plinovi u ispiralice s vodom, gdje se trebao apsorbirati formaldehid i ostali u vodi topivi produkti reakcije. Metan, kojim su vršeni pokusi, imao je sastav  $\text{CH}_4$  98%,  $\text{CO}_2$  0,4%,  $\text{N}_2$  1,6%. Sadržaj metana na  $\text{CO}_2$  uziman je kod analize reakcionih plinova dakako uvijek u obzir.

Kod prvih pokusa priređen je katalizator tako, da je smjesa 8,4 g  $\text{BaO}_2$  (pro anal. sa sadržajem 82,3%  $\text{BaO}_2$ ) i 0,08 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  (dobiven taloženjem otopine  $\text{AgNO}_3$  s malim suviškom otopljenog  $\text{NaOH}$ ) pomiješana sa 56 g vlažnih porcelanskih krhotina, promjera 2—4 mm. Ovaj katalizator sušen je u samoj reakcionoj cijevi u struji ozoniziranog kisika. Temperatura je varirana od 100 do 200°, a kasnije i do 300°, a brzina kisika od 220—390 ml/h i metana od 140—1300 ml/h. Kod ovih pokusa nisu dobiveni niti tragovi formaldehida, niti su se u plinovima stvorili produkti oksidacije metana, kao što su  $\text{CO}_2$  i  $\text{CO}$ .

Analizom katalizatora je ustanovljeno, da se sušenjem, u struji kisika raspada oko jedne trećine  $\text{BaO}_2$ . Da se to izbjegne, pripremljen je katalizator miješanjem suhih sastojina (5 g  $\text{BaO}_2$ , 1 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  i 37 g porcelan. krhotina). Temperatura je varirana od 110 do 500°. Ni u ovoj seriji pokusa nije dobiven formaldehid, pa ni u tragovima. Kod temperatura iznad 340° počinje stvaranje  $\text{CO}_2$ , a kod 500° se sav kisik iz reakcione smjese potroši za stvaranje  $\text{CO}_2$ . Ugljični monoksid nije dobiven ni u jednom pokusu; da je konstatirana prisutnost ugljičnog monoksida u plinovima reakcije, onda bi se moglo s približnom sigurnošću zaključiti, da je on nastao raspadom primarno nastalog formaldehida



Ni onda, ako je katalizator pored  $\text{BaO}_2$  i  $\text{Ag}_2\text{O}$  sadržavao još i 1%  $\text{Na}_2\text{O}$ , nisu dobiveni ni tragovi formaldehida.

U daljnjim pokusima ispitivano je, da li prisutnost vodene pare ima možda neki povoljan upliv na stvaranje formaldehida. Metan bio je zasićen vodenom parom kod 20 i 40°, ali ni ovaj puta kod temperatura između 120—170°, nisu dobiveni ni tragovi formaldehida.

U izvještaju o Hibernia-procesu navodi se, da je metan, dobiven iz kokerijskih plinova, koji je osim metana sadržavao još i  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  i  $\text{C}_2\text{H}_4$ , davao pet puta bolju konverziju od čistog metana. Da se ispita djelovanje tih primjesa, dodavana je mjesi metana i ozoniziranog kisika još i mala količina pročišćenog rasvjetnog plina. Ali ni ovoga puta nije dobiven formal-

dehid. Nadalje su u smjesu plinova dodavani i etilen, butan, viši ugljikovodici iz benzina, pare metilnog alkohola, no rezultati bili su uvijek negativni.

Nakon svih ovih negativnih rezultata odlučili smo, da ispitamo djelovanje svake katalitičke komponente posebno.

*Djelovanje srebrnog oksida.* Na plovuču istaložen je srebrni oksid iz otopine  $\text{AgNO}_3$  pomoću  $\text{NaOH}$  i s dobivenim kontaktom vršeni su pokusi oksidacije kod temperatura između 110 i 500°. Do 350°C ne pojavljuju se u plinovima nikakovi produkti oksidacije, a iznad te temperature primjećuje se isključivo  $\text{CO}$ . Formaldehid nije dobiven.

s konverzijom od 25—30% i iskorištenjem (od konvertiranog metana) od 90% kod temp. oko 100° atmosf. tlaka.