

Dobivanje formaldehida oksidacijom metana

P. LUETIĆ i I. BRIHTA

Među organskim kemikalijama zauzeo je formaldehid u posljednje vrijeme jedno od značajnih mjesta. Upotrebljava se u velikim količinama za proizvodnju fenol- i aminoplasta, za dobivanje heksametilentetramina (koji se sa svoje strane upotrebljava što za umjetne mase, a što za proizvodnju eksploziva ciklonita ili RDX), nadalje za pentaeritrit i u novije vrijeme, prema Reppe-reakcijama, za propinol $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ kao i za razne druge svrhe. Jedna interesantna sinteza etilenglikola polazi iz formaldehida:



U Groggins-ovom djelu »Unit Processes in Organic Synthesis« navodi se potrošnja formaldehida u SDA za godinu 1946. ovako:

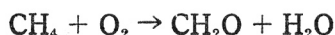
Fenolne smole	32,0
Karbamidne i melaminske smole	24,5
Ostale smole	1,0
Heksametilentetramin	10,6
Pentaeritrit	6,0
Kemikalije za kaučuk	0,4
Druge kemikalije	17,0
Ostalo	8,5

Ukupno ca 210.000 t (37%-ni) 100,0

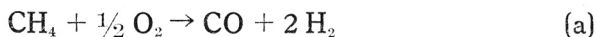
Glavnina formaldehida dobiva se danas katalitičkom oksidacijom metanola. Nekako do godine 1925. dobivao se metanol jedino suhom destilacijom drva, ali u ono vrijeme uspijeva najprije njemačka kemijska industrija, a ubrzo i druge, da metanol proizvedu iz vodenog plina heterogenom katalizom uz upotrebu visokih tlakova u aparaturi sličnoj onoj, koja služi za sintezu amonijaka.

Bogata nalazišta metana u raznim krajevima svijeta privlače međutim već od početka ovog stoljeća brojne istraživače na pokuse, da formaldehid dobiju iz metana. U tu svrhu bi se moglo ići dvjema posve različitim načinima.

1) Može se pokušati direktna oksidacija metana prema jednadžbi



2) Formaldehid se može, kako se to, čini se, i prakticira u SDA, proizvesti indirektno iz metana preko sinteznog plina i metanola, recimo ovim postupcima:

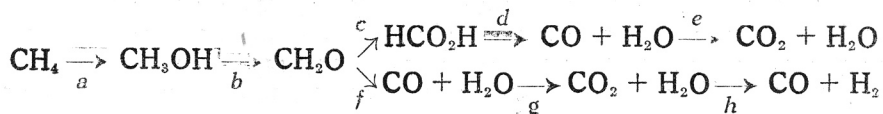


Direktna oksidacija metana u formaldehid, prema 1) pruža pred indirektnom metodom 2) već na prvi pogled dovoljno prednosti, koje je čine privlačnom za industriju. Jedna od tih nemalih prednosti, kako nam se čini, jest ta, što ne bi bila potrebna aparatura za rad pod visokim tlakovima, kao što je potrebna za sintezu metanola.

Naša zemlja ima dosada na raspolaganju nedovoljne količine formaldehida, koji se dobiva oksidacijom metanola iz suhe destilacije drveta, i rješenje i industrijsko ostvarenje njegove sinteze jest stoga jednim od preduslova za razvoj mnogih drugih industrijskih grana, gdje derivati formaldehida igraju važnu i nezamjenljivu ulogu. Obzirom na nalazišta metana u našoj zemlji i obzirom na poteškoće nabavke aparature za sintezu metanola smatrali smo, da je od interesa, da se prouči mogućnost direktne oksidacije metana u formaldehid.

Pregled dosadanih radova oksidacije metana u formaldehid dali su godine 1923. Otto Roelen¹⁾ (samo za patentnu literaturu) i god. 1949. P. L. Kooijman²⁾. Ovi nam radovi — ako ih svrstamo u sistem prema tome da li su i kakovi su katalizatori upotrebljeni — daju slijedeću sliku.

1) *Oksidacija metana bez upotrebe katalizatora.* Već je godine 1902. Bone sa saradnicima ispitivao nekatalitičku oksidaciju metana u formaldehid. Istraživanja su nastavili godine 1922. Blair i Wheeler te godine 1924. Tropsch i Roelen. Blair i Wheeler³⁾ provodili su smjesu od 80% metana i 20% kisika kroz kremenu cijev kod temperature od 660—760°, kod čega je doba prolaza iznosilo 0,15 do 3,2 sekunde. Stvoreni formaldehid bio je ispiran vodom, a nepotrošeni plinovi vraćani natrag u proces. Konverzija metana u formaldehid iznosila je u jednom prolazu 5,3 mol %, a iskorištenje na formaldehidu obzirom na metan, koji je ušao u reakciju, maksimalno 65%. Blair i Wheeler predstavljaju si oksidacioni mehanizam metana ovako:



{O prigovorima ispravnosti ovog mehanizma bit će govora kasnije}.

Sva poteškoća oksidacije metana u formaldehid leži u termičkoj nestabilnosti formaldehida s jedne strane i u mogućnosti njegove daljnje oksidacije s druge strane. U monografiji Walkera o formaldehidu⁴⁾ nave-

1) Ges. Abhand. Kenntnis Kohle, 7 (1925) 1111.

2) Chem. Weekblad, 1949, 465.

3) Blair i Wheeler, J. Soc. Chem. Ind., 41 T (1922) 303, cit. prema Kooijman; ibid., 42 T (1923) 81.

4) J. F. Walker, Formaldehyde. New-York 1944. Str. 103.

deni su eksperimenti Medvedeva i Robinsona, koji su provodili smjesu CH_2O i CO_2 kroz teško taljivu staklenu cijev i kod vremena prolaza od 29 sekundi dobili slijedeće procenete raspada formaldehida:

°C	450	500	550	600	650	700
%	10,2	38,6	44,7	87,5	94,9	97,6

S termodinamičke točke gledišta jest raspad formaldehida prema jednadžbi $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ već kod obične temperature favorizirana reakcija. Promjena slobodne energije, prema podacima iz Ulich-a⁵⁾, iznosi

$$\Delta G = 2.100 - 26,2 T;$$

odatle se za 300°K dobiva $\log K = + 4.2$. t. j. ravnoteža je potpuno na strani disocijacije formaldehida, a kod viših temperatura je raspad, budući da se reakcija odigrava uz povećanje entropije, sve veći. Isti odnosi vrijede, razumljivo, i za raspad mravlje kiseline, odnosno za oksidativni raspad formaldehida prema g i h .

Sve termodinamički favorizirane reakcije ne moraju međutim imati i kinetičke odnose, koji su jednako povoljni.

Originalna radnja Blaira i Wheelera nije nam nažalost bila pristupačna, a u nama pristupačnoj literaturi se nalaze prikazi o njoj koji se donekle razlikuju, a djelomično su nejasni. Prema Kooimanu tvrde Blair i Wheeler, da je glavna poteškoća u tome, što je reakcija f mnogo brža od reakcija a i b ; prva počinje već kod 300° dok a i b počinju jedva kod 600°.

Walker⁴⁾ navodi međutim, da postoje indikacije, da glavna poteškoća ne leži toliko u tome, da se spriječi termalni raspad prema reakciji f , koliko u sprečavanju oksidacija u d preko c . Naši pokusi oksidacije metana, koje ćemo kasnije priopćiti, izoleđa da su u skladu s ovim gledištem. Isto je tako nesklad između citata radnje Blair-a i Wheelera kod Kooimana i u Chem. Zentralblatt. 1923, II. 536. Čitajući prikaz Kooimana dobiva se utisak, kao da je iskorištenje na formaldehidu iz metana iznosilo 65% uz istodobnu konverziju uvedenoš metana od 5.3% u formaldehid. To bi značilo, da je 8.2% metana reagiralo, a od toga 5.3% (= 65%) prešlo u formaldehid, a ostatak u produkte raspadanja. Na toj bazi bi se mošlo ozbiljno pomišljati na industrijsku primjenu ovog postupka. Stvar međutim ne stoji tako, jer je visoko iskorištenje formaldehida postignuto samo kod vrlo niske konverzije metana, dok je kod visoke konverzije metana iskorištenje na formaldehidu bilo vrlo slabo, ispod 6%. Tako se razabire iz inače također nejasnog referata u Chem. Zentralblatt. Mravlju kiselinu dokazali su Blair i Wheeler samo u tragovima, dok metanol nisu mogli naći u produktima reakcije.

Tropsch i Roelen⁶⁾ ispitivali su također nekatalitičku oksidaciju metana sa zrakom u formaldehid u kremenju cijevi kod temperature od 700—1000°. Koncentracije metana u zraku su iznosile kod raznih njihovih

⁵⁾ Ulich: Kratki udžbenik fizikalne kemije.

⁶⁾ Brennstoff-Chem., 5 (1924) 37, prema Chem. Centr., 1924, II, 613 i prema Chem. Weekblad, 1949; 465.

pokusa 1,2 do 22 vol. %. Kod konstantnih sastava plina, temperature i promjera cijevi raslo je iskorištenje na formaldehidu ispočetka jako kod povećane brzine strujanja, da bi kasnije opadalo. Promjer cijevi ima, prema Tropsch-u i Roelen-u, samo mali upliv na iskorištenje; najbolji rezultati postignuti su u cijevi promjera 4 mm. Najbolje iskorištenje formaldehida u pogledu na uvedeni metan, kod 1000°C iznosilo je 6^o/_o, a obzirom na potrošeni metan 15% kod istih uslova; plinska smjesa, koja je ulazila u reakciju, sadržavala je u tom slučaju samo 1,2^o/_o metana. Kod 700° i 16^o/_o metana u reakcionoj smjesi iznosilo je iskorištenje obzirom na potrošeni metan 71%, ali obzirom na uvedeni metan samo 0,5%. Visoka iskorištenja mogu se dakle postići samo kod niskih konverzija, što je u skladu s ispitivanjima Blair-a i Wheelera.

Patry i Monceaux⁷⁾ su godine 1945. ponovno podvrgli istraživanju nekatalitičku oksidaciju metana u formaldehid kod temperatura između 500 i 800° i raznih kontaktnih vremena u kremenjnoj cijevi. Maksimalna iskorištenja obzirom na uvedeni metan su iznosila 1,5%.

2) *Oksidacija metana uz upotrebu katalizatora.* Slaba iskorištenja, koja su postignuta kod nekatalitičke oksidacije metana u formaldehid, potakla su istraživaocce, da pokušaju upotrebom katalizatora postići bolje rezultate. Radilo se kako s čvrstim katalizatorima (heterogenom katalizom) tako i s plinovitim (homogenom katalizom). Ovdje ćemo najprije razmotriti prvi slučaj.

a) *Heterogeni katalizatori.* Kod upotrebe heterogenih katalizatora susrećemo se s poteškoćom, da oni kod viših temperatura kataliziraju nesamo oksidaciju metana, nego i raspad stvorenog formaldehida. Radi toga je poznavanje vladanja formaldehida kod viših temperatura u prisutnosti tvari, koje dolaze u obzir kao katalizatori za oksidaciju metana, od znatnog interesa. Već su 1903. Sabatier i Senderens odnosno kasnije Sabatier i Mailhe⁸⁾ našli, da se formaldehid, koji nastaje dehidrogenacijom metanola uplivom fino razdijeljenih metala pod uplivom tih istih katalizatora manje ili više brzo raspada u CO + H₂ odnosno u CO₂ + CH₄. H. Tropsch i O. Roelen⁹⁾ su o katalitičkom rastvaranju formaldehida izvršili niz ispitivanja i prikupili stariju literaturu. Kuznecov¹⁰⁾ je upoznao, da je ovaj raspad formaldehida samo specijalan slučaj jedne opće reakcije, naime da se svi aldehidi kod viših temperatura u prisutnosti metala raspadaju u ugljični monoksid i odgovarajući ugljikovodik. Najaktivniji su u tom pogledu metali 8. grupe kao i fino razdijeljeni bakar.

Što se pak tiče djelovanja oksida na raspad formaldehida, to su također već Sabatier i Mailhe⁸⁾ našli, da su nekoji kao na pr. SiO₂, skoro bez upliva, dok se u prisutnosti drugih, kao na pr. željeznog i vanadijevog oksida i drugih, formaldehid skoro potpuno rastvara u ugljični monoksid i vodik.

Bone i Smith¹¹⁾ su ispitivali rastvaranje formaldehida u glaziranoj porcelanskoj cijevi; kod svih temperatura iznad 400° dolazi do raspada

7) Trans. Faraday Soc., 42 (1946) 341, prema Chem. Weekblad, 1949, 465.

8) Sabatier, La catalyse en chimie organique.

9) Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle, 7 (1925) 15.

10) Chem. Centr., 1913, II, 1377.

11) J. Chem. Soc., 87 (1905) 910.

u glavnom u ugljični monoksid i vodik, malim dijelom u ugljični dioksid i metan, a opažaju se i tragovi kondenzacije. Iznad 500° odigrava se raspad već izvanredno brzo, ali izgleda da kod 1125° još nije bio kvantitativan. Kompliciraniji bili su odnosi kod upotrebe cijevi iz borosilikatnog stakla pod tlakom, kao i kod laganog prelaza preko poroznih porcelanskih ploha; u tom slučaju se najprije stvaraju kondenzacioni i polimerizacioni produkti, koji se kasnije raspadaju u jednostavnije komponente.

Tropsch i Roelen izvodili su veći dio svojih pokusa u staklenoj cijevi kod 400° i to kako s čistim suhim formaldehidom, tako i u smjesi s vodenom parom. Kod većine upotrebljivih katalizatora nastupio je kod upotrebe suhog formaldehida raspad kod 400° vrlo brzo. Nastali su plinoviti i tekući reakcioni produkti. Reakcije, koje dolaze u obzir su, osim poznate $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ također i $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$, dok pojavu metanola pripisuju reakciji preko metilnog formijata

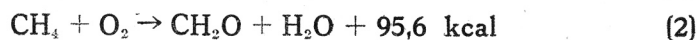
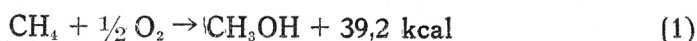


Metalni antimon bio je kod 400° praktički bez razornog djelovanja na formaldehid, dok je ZnO vrlo glatko katalizirao rastvaranje u ugljični monoksid i vodik. Interesantno je bilo djelovanje željeza: odmašćene željezne strugotine su potpuno rastvorile formaldehid u glavnom u vodik i ugljični monoksid; ako je kontakt prije upotrebe bio najprije površinski oksidiran u struji zraka kod tamno-crvenog žara i onda opet reduciran, ostalo je preko 60% formaldehida nerastvoreno. Ovaj nalaz je u skladu s opažanjima, koja su učinili Willstätter i Bommer¹²⁾ prema kojima kod njihovih pokusa željezo, za razliku od drugih upotrebljenih metala, ne rastvara stvoreni formaldehid. Aktivni ugljen rastvara formaldehid vrlo energično.

Nestabilnost formaldehida u prisutnosti čvrstih tvari, koje bi dolazile u obzir kao heterogeni katalizatori za oksidaciju metana, jest uzrokom, da je dobivanje formaldehida iz metana ovim putem vrlo težak problem. Upotrebom katalizatora snižava se doduše energija aktivacije za samu oksidaciju, ali se ubrzava, kako smo vidjeli, i samo raspadanje formaldehida, tako da uslijed velike osjetljivosti formaldehida upotrebom heterogenih katalizatora nije praktički moguće doći do formaldehida, barem ne kod rada pod običnim tlakom. Trebalo bi pronaći jedan katalizator, koji reakcionu temperaturu oksidacije metana snižava ispod temperature raspada formaldehida, dakle ispod 400°.

Ubrzanje reakcije može se postići donekle i povišenjem tlaka, ali se u slučaju oksidacije metana mijenja reakciona slika: mjesto formaldehida dobiva se to više metanola, čim je viši tlak.

Ako promatramo s gledišta termodinamike, vidimo, da je oksidacija metana u metanol prema oksidaciji u formaldehid kod viših tlakova favorizirana reakcija, jer ide uz smanjenje voluma, dok kod oksidacije metana u formaldehid ne dolazi do promjene voluma:



¹²⁾ Ann., 422 (1921) 36; Tropsch i Roelen, l. c.

Jost¹³⁾ je sastavio rezultate pokusa oksidacije metana sa zrakom, što su ih izvršili Newitt i Hafner 1932. (literatura kod Josta) u tabelu (br. 1):

Tlak p	$\alpha = \frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{CH}_2\text{O}}$	α/p
48,2	13,0	0,27
106,4	31,5	0,30
150	41,6	0,28

Oksidacije su vršene nekatalitički kod temperatura od 330 do 440°. Apsolutni randmani nisu navedeni, a maksimalno iskorištenje, s obzirom na konvertirani metan, iznosilo je kod 106 at 22,3^{0/0} CH₃OH.

Pada u oči proporcionalnost omjera iskorištenja alkohol-aldehid prema tlaku (α/p je približno konstanta), iz čega Jost zaključuje, da je red reakcije, po kojoj nastaje metanol, za jedan veći od onoga, koji dovodi do stvaranja formaldehida. Rezultati se dakle, prema Jostu, mogu interpretirati tako, da se pretpostavi, da se metanol i formaldehid stvaraju dvjema konkurentnim reakcijama, kod čega je stvaranje metanola reakcija višeg reda i favorizirana tlakom. Prema tome nije vjerojatno, da je metanol međuprodukt kod oksidacije metana u formaldehid. Jost time pobija i Bone-a, koji je sa suradnicima obrađivao oksidaciju metana; Bone smatra, da je metanol međuprodukt kod oksidacije metana, a njegovo odsustvo kod produkata normalne oksidacije metana tumači time, što se metanol brže dalje oksidira negoli sam metan. Jost na to ispravno primjećuje, da ovo tumačenje ne može biti ispravno, budući da se formaldehid još mnogo brže oksidira od samog metanola, a ipak se kao reakcioni produkt može izolirati.

Upotrebu viših tlakova, 7 do 20 atm, kod temperature od 430—480° zaštitio je u nekoliko patenata I. C. Walker, koji kao katalizator upotrebljava smjesu aluminijskog fosfata i bakrenog oksida. U skladu s gore navedenim podacima Newitt-a i saradnika spominje Walker, da se tekući reakcioni produkt sastojao iz 34—36^{0/0} metanola, 20—23^{0/0} formaldehida, 5—6% acetaldehida s promjenljivim količinama viših alkohola, ketona i aldehida. Prema patentima Walkera radi u USA navodno Cities Service Oil Company¹⁴⁾ proizvodeći metanol, formaldehid i druge produkte. Karakteristično je među produktima oksidacije prisutstvo metanola, koji se pojavljuje uvijek, kada se radi pod povišenim tlakom¹³⁾.

Medvedev¹⁵⁾ izvještava, da male količine klorovodika pospješuju oksidaciju metana u prisutnosti čvrstih katalizatora, kao što su fosfati kositra, željeza i aluminija. Kod prolaza kroz četiri u seriju spojenih reakcionih cijevi, kod reakcione temperature od 600°, postignuta je konverzija od 15^{0/0} obzirom na uvedenj metan. O praktičnoj primjeni ove

¹³⁾ W. Jost, Explosions- u. Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin 1949.

¹⁴⁾ Anon., Chem. & Met. Eng., 49 (1942) 154.

¹⁵⁾ Trans. Karpov Chem. Inst., 1925, No. 4, 117; J. F. Walker, Formaldehyde.

metode ne zna se mnogo, iako bi ona, ukoliko se rezultati potvrde, mogla poslužiti kao baza za industrijsko dobivanje formaldehida iz metana. O toj metodi govori kasnije i Koržev¹⁶⁾ i navodi, da kondenzat nakon reakcije sadržava 25% CH_2O i 5% HCl .

Analognim putem, t. j. upotrebom jednog plinovitog aktivatora pored čvrstih katalizatora, pošla je Bergwerksgesellschaft Hibernia u Herne (Njemačka)¹⁷⁾. Prema izvještajima prevođena je smjesa metana s kisikom, koji sadržava 0,5—2% vol. ozona, kod atmosferskog tlaka i temperature od 80—120° preko katalizatora, koji se sastojao iz BaO_2 sa cca 1% Ag_2O i koji je bio nanešen na porculanskim krhotinama. Konverzija metana u jednom prolazu iznosila je 25—30% s iskorištenjem od cca 90%. Ovu smetodu podvrgli ispitivanju i rezultate ćemo jednom zgodom priopćiti.

b) **H o m o g e n i k a t a l i z a t o r i.** Kao najpovoljniji homogeni katalizator na temelju dosadanih publikacija primjenjuju se oksidi dušika, koje je prvi predložio u američkim patentima C. H. Bibb i kasnije opisao što sam, a što sa suradnicima u stručnoj štampi¹⁸⁾. Reakciju je provodio u cijevi iz krom-nikljenog čelika, 2,2 cm unut. promjera, koja je bila izvana grijana na 735°C; unutarnja temperatura plinova nije bila mjerena. Prirodni plin je sadržavao pored 80,40% metana još i 16,55% etana. Kod jednog prolaza kroz reakcionu cijev dobiveno je 41,3 g formaldehida iz 1 m³ plina, uz potrošak 1 dijela NO_2 na 2,36 dijela formaldehida. Kod pokusa s recirkulacijom plinova, uz dodatak svježeg plina, zraka i dušične kiseline kod vraćanje plinova, postignuto je iskorištenje od 170,2 g formaldehida po m³ prirodnog plina uz potrošak od 1 dijela NO_2 na 3,2 dijela formaldehida. Onaj dio plinova, koji je bio ispuštan u atmosferu, bio je doduše razrijeđen dušikom, ali još uvijek gorljiv. Budući da teoretsko iskorištenje iznosi 1350 g CH_2O po m³ metana, to je stvarno iskorištenje kod pokusa C. H. Bibba iznosilo 12,5%. Nije međutim jasno, u kojoj mjeri je prisutni etan sudjelovao ovdje na reakciji. Njemačka tvornica Gutehoffnungshütte, Oberhausen, počela se ovim procesom baviti 1934., a godine 1938. su bili tako daleko, da su mogli prijeći na konstrukciju industrijskog postrojenja¹⁷⁾, koje je početo da se izgrađuje u Copsa Mica u Rumunjskoj god. 1940. Uz recirkuliranje plinova mogli su postići iskorištenje od 9,7% formaldehida obzirom na potrošeni metan, ali je iskorištenje u samoj reakcionoj komori iznosilo navodno 35%. Dušični oksidi, dobiveni spaljivanjem amonijaka, uvodili su se u omjeru od 0,08 vol. % obzirom na svježju smjesu metana i zraka (1 : 3,7). Reakcione cijevi su bile iz Sicromal 10, promjera 80 mm, ali obložene keramičkim oblogom od 80% SiO_2 + 20% Al_2O_3 . Reakcija se odigravala počam od 600°. Vrući reakcioni plinovi su služili za predgrijavanje svježih i recirkuliranih plinova. Plinska smjesa, koja je kružila aparaturom, imala je navodno sastav 12% CH_4 , 5% CO , 2% CO_2 , 6% O_2 , a ostatak dušik, i jedan njen dio mora se dakako stalno ispuštati, kako bi se koncentracija N_2 , CO i CO_2 držala u određenim granicama. Omjer voluma recirkuliranog plina naprama volumu svježeg plina iznosio je 9 : 1.

¹⁶⁾ Chem. Centr., 1933, II, 1582.

¹⁷⁾ F. I. A. T., Final Report No. 608; F. I. A., Final Report No. 1085.

¹⁸⁾ U. S. P. 1,392,886 (1922); C. H. Bibb, Ind. Eng. Chem., 1932, 10. Tu je dana i ostala literatura.

Budući da iz aparature mora toliko dušika izlaziti, koliko u nju i ulazi, to se izražavajući metan po jedinici dušika, može izračunati iskorištenje i konverzija. Ako je (slika 1.) $A = \text{CH}_4/\text{N}_2$ na ulazu, $B = (\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{CO})/\text{N}_2$ kod ispuštanja, $C = \text{CH}_4/\text{N}_2$ također kod ispuštanja $D = \text{konverzija } (\text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2)/\text{CH}_4$ i $E = \text{iskorištenje formaldehida}$

$$= \frac{\text{CH}_2\text{O}}{\text{CH}_4}, \text{ onda postoje odnosi } A = AE + B \quad (1) \text{ i } A = AD + C \quad (2)$$

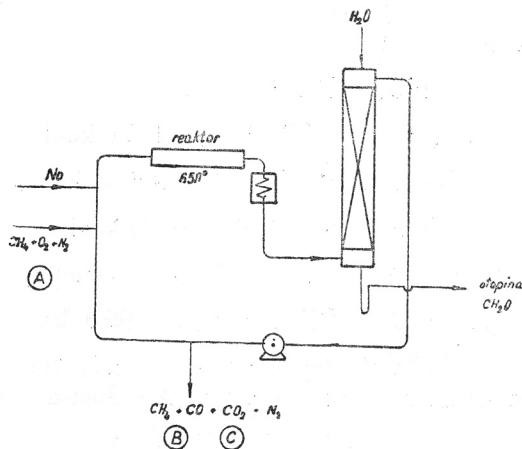
odakle

$$D = \frac{(A-C) \cdot 100}{A} \quad \text{i} \quad E = \frac{(A-B) \cdot 100}{A}$$

Uvrstimo li navedene podatke iz Gutehoffnungshütte, onda dobivamo $A = 0,345$, $B = 0,254$, $C = 0,160$ i odatle

$$100 D (\% \text{ konverzije}) = 53,6\%$$

$$100 E (\% \text{ iskorištenja na formaldehidu}) = 26,6\%$$



Slika 1.

Točnost ovako dobivenih rezultata ovisi dakako o pouzdanosti podataka o sastavu plina.

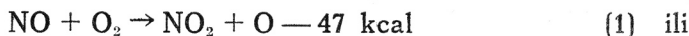
Kod prosuđivanja detalja aparature Gutehoffnungshütte valja istaknuti oblaganje reakcionih cijevi keramičkim oblogama, dok C. H. Bibb¹⁸⁾ radi direktno u cijevima iz kromnikalnog čelika.

Jost citira radove, koje su izvršili Bone i Gardner¹⁹⁾, koji su mjerili indukcione periode kod oksidacije smjese $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2$ kod 390° i 760 mm početnog tlaka; oni su našli, da 0,22% NO_2 smanjuje indukcionu periodu od 50 na 17 min, dok 0,32% NO_2 je ukida potpuno. (Sam formaldehid u koncentraciji od 0,5% dovodi također do iščezavanja indukcione periode). Norrish i Wallace²⁰⁾ bavili su se također ubrzanjem oksidacije metana

¹⁸⁾ Proc. Roy. Soc. (London), 9 154 (1936) 297, cit. po Jostu.

²⁰⁾ Proc. Roy. Soc. (London), A 145 (1934) 307, cit. po Jostu.

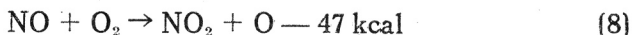
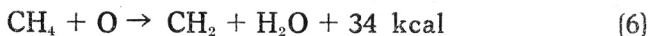
pomoću dušičnih oksida i predpostavljaju, da se katalitički mehanizam sastoji u stvaranju reakcionog lanca započetog slobodnim kisikovim atomima:



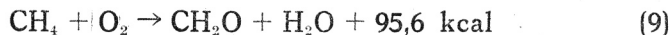
Usporedimo li ove energije s onima, koje su potrebne za disocijaciju metana, odn. kisika, onda vidimo veliko smanjenje:



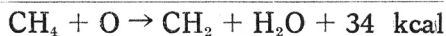
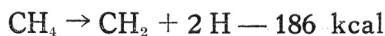
Vjerojatno je dakle, da će se slobodni atomi kisika pomoću NO_2 dobiti uz potrošak manje količine energije, negoli termičkom disocijacijom molekularnog kisika, budući da je kod endotermnih reakcija energija aktivacije najmanje jednaka toplini reakcije; manjoj endotermnoj reakcionoj toplini će odgovarati vjerojatno i manja energija aktivacije. Katalizu oksidacije metana dušičnim oksidima mogli bismo si onda predstaviti slijedećim reakcionim lancem:



Iz reakcija (6), (7) i (8) dobivamo kao sumarnu reakciju



Kao tonalitet reakcije (7) izračunava se onda 108,6 kcal. Vrijednost za tonalitet (6) izračunata je prema podacima Jost-a²⁰⁾ i Uliča⁵⁾



Iz svih ovih termokemijskih jednadžbi vidljivo je, da je za započinjanje reakcije potreban dovod topline, kako bi se raspadom NO_2 stvorili slobodni O-atomi, pomoću kojih se inicira reakcioni lanac. Budući da se sudarom slobodnih radikala ili O-atoma sa stijenama reakcione cijevi lanac prekida, to je razumljivo, da će u ovom slučaju homogene katalize šire reakcione cijevi davati bolje rezultate.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kod praktičnih pokusa išli smo za tim, da ustanovimo iscrpak na formaldehidu u ovisnosti o a) temperaturi; b) brzini plinova i c) količini dušičnih oksida.

Tabela 2

Broj pokusa	Brzina CH ₄ 1/min	Lit. zraka na 1 lit. CH ₄	Temp. °C	Reake. vrijeme sek.	Mola CH ₄ na 1 mol HNO ₃	% konverzije CH ₂ O/CH ₄ (mol)	% iskorišt. CH ₂ O od reag. CH ₄	Mol % CO + CO ₂ od CH ₄	Dobiveno mola CH ₂ O na 1 mol HNO ₃	Iskorišt. CH ₂ O/CH ₄ g/m ³	Opaska	Broj
193	0,35	5,7	610	1,8	391	1,34	51	1,3	5,2	17,4		1
201	"	"	"	"	617	1,2	41	1,3	4,9	10,8		2
200	"	"	"	"	350	1,38	51	1,3	4,7	18,3		3
187	"	"	640	"	940	0,6	48	0,65	5,5	7,9		4
190	"	"	"	"	120	2,2	66	1,1	2,7	29,3		5
192	"	"	660	"	937	0,42	40	0,65	4,0	5,7		6
202	"	"	"	"	880	1,6	44	2,0	14,0	21,9		7
196	"	"	"	"	800	1,3	33	2,6	11,2	19		8
203	"	"	"	"	680	0,95	22	3,3	7,3	13		9
197	"	"	"	"	500	2,0	14	11,8	10,4	28		10
266	"	"	680	"	2178	0,28	18	1,3	6,3	3,9		11
205	"	"	"	"	1186	0,5	11	3,9	5,2	5,8		12
209	0,52	"	660	1,2	1800	0,6	18	2,7	11,4	7,9		13
208	"	"	"	"	1130	1,4	20	5,5	16,2	19,2		14
211	"	"	"	"	840	1,7	23	5,5	14,6	22,2		15
210	"	"	"	"	585	2,7	33	5,5	15,8	36,2		16
213	"	"	"	"	480	2,8	51	2,7	13,5	37,5		17
215	0,7	"	"	0,9	1150	1,0	43	1,3	12,3	14,3		18
214	"	"	"	"	472	2,4	65	1,3	11,3	27,8		19
216	"	"	670	"	1856	0,9	31	2,0	17,0	12,0		20
217	"	"	"	"	1428	1,0	33	2,0	15,4	14,3		21
218	"	"	"	"	1129	1,2	37	2,0	16,6	20,0	u cijevi	22
219	"	"	"	"	2373	0,3	8	3,3	6,9	1,8	porc. krhotine	23
220	"	"	"	"	1234	0,6	18	2,7	7,7	8,3		24
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Konverzija = % CH₂O od CH₄ koji je uveden u aparaturu, mol/molIskorištenje = % CH₂O od CH₄, koji je reagirao, mol/mol

Metan uziman je iz boce preko redukcionog ventila, a brzina mu je bila mjerena diferencijalnim manometrom. Jedan dio metana provoden je ispiralicom, napunjenom 70%-nom dušičnom kiselinom, kako bi se u reakciju unijela potrebna količina dušičnih oksida. Metan je prije toga bio sušen u tornjevima s kalcijevim kloridom. Zrak je dobiven rotacionom duvaljkom, mjerena diferencijalnim manometrom i u reakcionoj cijevi se sastao s metanom i dušičnim oksidima. Reakciona cijev je bila iz glaziranog porcelana, 500 mm dugačka i 16 mm unut. promjera, grijana u električnoj peći na duljini od 300 mm. Temperatura je bila mjerena između cijevi i peći i preko električnog pirometra s automatskom regulacijom bila je temperatura držana konstantnom u granicama od $\pm 10^\circ\text{C}$. Nakon izlaska iz cijevi prolazili su reakcioni plinovi ispiralicama s vodom, gdje se apsorbirao formaldehid i drugi eventualno prisutni u vodi topivi produkti. Plinovi su iza toga bili analizirani u Orsat-aparatu na sadržaj O_2 , CO_2 i CO . Formaldehid je određivan hidrosilaminklorhidratom.

Rezultati pokusa prikazani su u tabeli 2.

Osim toga je izvršena još jedna serija pokusa, kod koje je upotrebljen kisik namjesto zraka.

DISKUSIJA

a) *Ovisnost iskorištenja o temperaturi.* Usporedimo li pokuse br. 4, 6 i 12, koji su izvedeni kod iste brzine strujanja i približno istog potroška dušičnih oksida, ali kod raznih temperatura od 640, 660 i 680°, vidimo da konverzije u formaldehid (kolona 7) iznose 0,6% 0,44% i 0,5% dakle da se unutar tih temperaturnih granica ne opaža bitan upliv temperature na konverziju, eventualno se primjećuje mali pad. Do istih rezultata dolazimo uspoređivanjem pokusa 2 (610°) i 9 (660°), gdje su konverzije iznosile 1,2% i 0,95% kod približno istog potroška dušičnih oksida. Iskorištenja (t. j. procenat formaldehida obzirom na metan, koji je ušao u reakciju) padaju s rastućom temperaturom, te su kod pokusa 4, 6 i 12 iznosila 48, 40 i 11%; ostatak metana se oksidira u CO i CO_2 (tabela 3). Kod pokusa 2 i 9 (610 odn. 660°) iznosilo je iskorištenje 41% odn. 22%.

Tabela 3

Temp. °C	650	660	680
% CH_2O iskorištenje	48	40	11
Konverzija % CH_2O	0,6	0,4	0,5

Rezultate možemo vjerojatno interpretirati tako, da s povišenjem temperature raste primarno i konverzija, ali da se stvoreni formaldehid djelomično raspada u $\text{CO} + \text{H}_2$, a jedan dio CO se onda oksidira u CO_2 .

b) *Ovisnost iskorištenja o brzini strujanja.* Kod iste temperature i približno istog potroška na dušičnoj kiselini opaža se, da iskorištenja znatno rastu povećanjem brzine strujanja, dok konverzija najprije raste, a onda pada (tabela 4).

Tabela 4

Pokus br.	10	17	19
Brzina CH ₄ 1/m	0,35	0,52	0,7
Konverzija: % CH ₂ O od ukupnog CH ₄	2,0	2,8	2,4
Iskorištenje: % CH ₂ O od reagirano CH ₄	65	51	14

Odatle se može lako zaključiti, da je oksidacija metana u formaldehid brža reakcija od raspada formaldehida; kod većih brzina strujanja stvoreni formaldehid nema vremena, da se raspadne, te ostane najvećim dijelom sačuvan u reakcionim produktima.

c) *Ovisnost iskorištenja o količini potrošene dušične kiseline.* I konverzija i iskorištenje rastu s većom količinom HNO₃, kako se vidi iz tabele 5.

Tabela 5

Pokus br.	13	14	15	16	17
Mol CH ₄ /HNO ₃	1800	1130	840	585	480
Konverzija %	0,6	1,4	1,7	2,7	2,8
Iskorištenje %	18	20	23	33	51

Najpovoljnija konverzija iznosila je dakle 2,8% uz iskorištenje od 51% (br. 17), dok su najbolja iskorištenja iznosila 65—66% uz konverziju od 2,4 odn. 2,2% (br. 19 i 5). Kod konverzije od 2,8% postizavaju se iskorištenja od 37,5 g CH₂O po 1 m³ metana, uz potrošak od 1 g HNO₃ za svakih 6,4 g CH₂O. C. H. Bibb postigao je konverziju od 41,3 g CH₂ m³ CH₄ uz znatno veći potrošak dušične kiseline, naime 1 g HNO₃ na 1,7 g CH₂O.

Proračunamo li iskorištenje na 30%-nu otopinu formaldehida, onda dobivamo da se kod jednokratnog prolaza plinova kroz reakcionu cijev uz gornje uvjete na svaki m³ metana postizava 125 g 30%-nog formaldehida.

Recirkulacijom plinova može se dakako postići veće iskorištenje, ali 51% nije moguće ostvariti uslijed potrebe, da se kod recirkulacije puštaju dušik, ugljični monoksid i dioksid u atmosferu, kod čega se gubi i jedan dio metana.

Račun iskorištenja, na temelju podataka Gutehoffnungshütte, izveli smo već prije; vlastite pokuse oksidacije metana u formaldehid s recirkulacijom plinova još nismo izveli, ali se nadamo, da ćemo ih uskoro moći provesti i o njima referirati. Ovi gubici metana, izazvani potrebom ispuštanja inertnih plinova u atmosferu bi se smanjili, ako bi se manja količina inertnih plinova uvodila u aparaturu. To bi se moglo postići radom s kisikom, namjesto sa zrakom, i to smo također pokušali.

Rad je bio uglavnom isti kao sa zrakom, samo što je, da bi se spriječilo stvaranje eksplozivnih smjesa, metan bio u suvišku. Eksplozivno područje smjese kisik-metan nalazi se između 49,1% i 93,5% kisika.

Glavni postignuti rezultati oksidacije metana s kisikom u prisutnosti dušičnih oksida navedeni su u tabeli 6.

Tabela 6

Broj pokusa	Brzina CH ₄ l/min	Lit O ₂ na 1 lit. CH ₄	Temp. °C	% konverzije CH ₂ O/CH ₄ (mol)	% iskorištenja CH ₂ O od reagir. CH ₄ (mol)	Mol % CO+CO ₂ od CH ₄	Dobiveno mol CH ₂ O na 1 mol HNO ₃	Iskorišt. CH ₂ O/CH ₄ g/m ³	Broj
241	0,250	0,30	670	0,93	83	0,19	21,0	12,0	1
242	0,250	0,30	670	1,27	85	0,19	19,6	17,0	2
244	0,250	0,24	670	1,20	65	0,62	15,7	16,7	3
250	0,250	0,30	690	1,36	37	2,3	18,0	18,2	4
256	0,300	0,23	690	1,65	40	2,5	15,0	22,1	5
257	0,350	0,43	710	1,80	20	6,5	16,0	24,1	6

Kako se vidi pregledom rezultata, postizavaju se ovim načinom prosječno lošiji rezultati negoli kod rada sa zrakom. Kod iskorištenja od 65% jest konverzija samo 1,20% (naprama 2,4% sa zrakom). Ide li se na više temperature, onda konverzija doduše raste, ali iskorištenje naglo pada; kod 710° je konverzija 18% ali iskorištenja samo 20%. Obzirom na povećane troškove uslijed proizvodnje kisika, ova metoda ne bi došla u obzir za industrijsku upotrebu.

Kod ovih pokusa, kako sa zrakom tako i s kisikom, nismo radili u reaktorima širih promjera, jer nam takove cijevi nisu stajale na raspolaganju. Prema navodima u literaturi može se očekivati, da će iskorištenja u širim cijevima biti bolja, budući da se reakcijama na stjenama ne gube slobodni radikali i ne izaziva raspad formaldehida.

Ekonomski izgledi za dobivanje formaldehida iz metana. Iako će točniji proračuni biti mogući istom na temelju iskustva aparature s recirkulacijom plinova, ipak je već na temelju iznijetih podataka moguće davati neke predbježne parcijalne kalkulacije.

Potrošak dušične kiseline. Uzmemo li, da će se potrošiti 1 mol HNO₃ na 10 mola CH₂O, onda bismo iz jednog kg 100% dušične kiseline dobili oko 4,8 kg CH₂O ili ca 12 kg 40%-ne otopine formaldehida. Uzmemo li nadalje u obzir, da se dušični oksidi mogu dobiti oksidacijom

amonijaka i pretpostavimo li kod te oksidacije iskorištenje od 90%, onda namjesto 1 kg HNO_3 trebamo 0,3 kg bezvodnog amonijaka. Sa 1 kg amonijaka možemo dakle proizvesti 40 kg 40%-tne otopine formaldehida, što znači, prema svjetskim cijenama, da bi samo oko 2% od cijene formaldehida otpalo na troškove za amonijak.

Potrošak metana. Iz jednog kubnog metra metana dobiva se teoretski 1340 g formaldehida (100%-nog). Iskorištenja kod naših pokusa kod jednog prolaza iznosila su 30—60%; kod recirkulacije plinova, uslijed potrebe, da se jedan dio plinova pušta u atmosferu, ne bi se moglo postići gornje rezultate. Gutehoffnungshütte je u Rumunjskoj postigla ca 10% teoretskog iskorištenja, dok C. H. Bibb postizava 12,6%. Računamo li i mi s mogućnošću praktičnog ostvarenja od 10%, onda iz jednog kubnog metra možemo postići 134 g 100%-nog ili 335 g 40%-nog formaldehida, odnosno za 1 kg 40%-nog formaldehida bi bilo potrebno ca 3 m³ metana. Za 1000 tona 40%-nog formaldehida godišnje, što bi možda za početak odgovaralo našim potrebama, trebali bismo ca 3 mil. m³ metana, što je moguće postići iz naših izvora zemnog plina. Troškovi za sam metan ne bi bili znatni.

ZAKLJUČAK

Iako se kod direktne oksidacije metana u formaldehid ne postizavaju naročito visoka iskorištenja, ipak ovaj proces predstavlja uslijed svoje jednostavnosti znatne prednosti pred procesom, koji bi išao preko metanola, ma da bi ovaj potonji radio s nešto povoljnijim iskorištenjima. Kako smo na početku istakli, indirektna konverzija metana, preko sinteznog plina i metanola u formaldehid, ide preko tri stupnja, pretpostavlja proizvodnju kisika i aparaturu za sintezu pod visokim tlakom.

Usljed svoje jednostavnosti zaslužuje direktna oksidacija metana u formaldehid u zemljama, gdje ima zemnog plina odgovarajuću pažnju.

methane to formaldehyde, but the yield of formaldehyde decreased sharply (table 3). The rate of flow had no great influence on the conversion, in the limits investigated, but showed a very marked influence on the yield which rises with the speed of gas flow. The authors interpret this phenomenon by supposing the reaction velocity of methane oxidation to formaldehyde to be much greater than the decomposition of formaldehyde (table 4). The amount of the oxides of nitrogen has a marked influence on the conversion as well as on the yield which both rise in the presence of greater amounts of nitrogen oxides (table 5). The best conversion obtained was 2.8 mol% with a simultaneous yield of 51%, whereas the best yield was 65—66% with simultaneous conversions of 24 and 22% respectively. The highest yield of formaldehyde was 37.5 g/m³ of methane with a consumption of 1 g HNO₃ for 6.4 g CH₂O (each 100%).

When using oxygen instead of air it was necessary in order to remain outside the limits of an explosive mixture, to use methane in excess of oxygen. The results with oxygen were not as favorable as with air and the use of oxygen for the industrial preparation of formaldehyde from methane has, according to the authors, no economic significance.

INSTITUTE FOR INDUSTRIAL RESEARCH
LABORATORY FOR ORGANIC SYNTHESIS
ZAGREB, CROATIA

[Received, January 27, 1951]