

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 FEBRUARA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14626

Universal Oil Products Company, Chicago, U. S. A.

Postupak za dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika.

Prijava od 30 avgusta 1937.

Važi od 1 jula 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 15 oktobra 1936 (U. S. A.)

Ovaj se pronalazak naročito odnosi na dehidrogenaciju alifatičnih ili pravolančanih ugljovodonika, koji su ili potpuno zasićeni, kao što je to slučaj sa parafinskim ugljovodonicima, ili su pravolančani ugljovodonici, koji mogu biti nezasićeni utoliko, što imaju dvogubi spoj između ugljenikovih atoma, kao što je to slučaj kod monoolefinskih ugljovodonika. Pronalazak je naročito upravljen na postupak tretiranja alifatičnih ugljovodonika, koji imaju manje od 6 ugljenikovih atoma u pravolančanom poretku, obuhvatajući tu etan, etilen, propane, propilen, butane, butilene, pentane i amilene, mada se takođe može primeniti i na ugljovodonike sa više od šest ugljenikovih atoma.

U bližem smislu, pronalazak se bavi novim i poboljšanim postupkom za regulisanje povećanje stepena nezasićenosti ugljovodonika napred naznačene prirode, tako da se, na primer, neki parafinski ugljovodonik može pretvoriti bilo u njemu odgovarajući mono-olefin ili diolefin, ili se mono-olefinski ugljovodonik može pretvoriti u diolefin sa praktično minimalnim nepoželjnim pobočnim reakcijama.

Ovaj se pronalazak naročito bavi efikasnijim iskorišćavanjem alifatičnih ugljovodonika napred naznačenog tipa i to utoliko, što se oni dehidrogenacijom pretvaraju u jedinjenja reaktivnije prirode, koja se lakše mogu iskorišćavati pri proizvodnji polimera i raznih ugljovodoničnih derivata, koji su vrlo korisni u ovoj industriji.

Pri potpunom iskorišćavanju sirovog

ulja (petroleuma) radi proizvodnje maksimalnih dobitaka automobilskog goriva, javlja se istovremeno i vrlo znatna proizvodnja gasovitih parafinskih ugljovodonika, koji su rastvoreni u sirovim uljima proizvedenim pri normalnom radu, i koji se naknadno izdvajaju pri proizvodnji prvotnog benzina (gazolina); pored toga, javlja se i slično velike količine sličnih gasova parafinske prirode, prilikom prerade prirodnog zemljanog gasa i prirodnog benzina. Ti su gasovi isuviše isparljivi, da bi se mogli neposredno upotrebljavati kao motorno gorivo sem u specijalnim slučajevima, i zasada njihova je glavna upotreba kao domaće gorivo. Zbog svog uopšte malo reaktivnog karaktera, vrlo je teško da se oni pretvore u povećani dobitak motornog goriva, sem ako se ne uspe da se oni pretvore u odgovarajuća olefinska jedinjenja putem izdvajanja jednog molekula vodonika. Kada se to obavi, dobijeni olefini se mogu polimerisati bilo prostom primenom toplote ili i toplotom i katalizatorima, da bi se dobili polimeri, koji ključaju u opsegu benzina, i koji su vrlo velike antidetonatorske vrednosti i izrazito podesni kao primesa za povećanje antidetonatorske vrednosti prvotnog benzina, koji je obično mnogo niži od njih u tome pogledu.

Primenjujući ovaj pronalazak na izradu mono-olefina od prirodno gasovitih parafina, pronalazak je srodan postupcima, koji se bave potpunijom upotrebom gasova proizvedenih u vezi sa proizvodnjom i rafiniranjem petroleuma, pošto se olefinski gasovi vrlo lako polimerišu raznim ter-

mičkim i katalitičnim postupcima radi stvaranja tečnih polimera, koji imaju relativno visoku antidetonatorsku vrednost i ključaju u opsegu tački ključanja benzina, i koji se mogu upotrebljavati ili kao takvi, ili se mogu hidrirati u odgovarajuće tečne parafine. Prema tome, po postupku prema ovom pronalasku, zaostali parafini, posle polimerisanja olefina, koji su prvobitno bili prisutni u gasnoj mešavini dobijenoj pri krakiranju, mogu se podvrgavati tretiranju radi dobijanja daljih količina olefina, koji se mogu polimerisati.

Pri izradi diolefina bilo od parafina, bilo od mono-olefina a prema ovom pronalasku, postupak je srodan problemu izrade sintetičke gume po tome, što se butadieni i njihovi alkilirani derivati mogu proizvoditi od alifatičnih ugljovodonika sa 4 i 5 ugljenikovih atoma, i ti se butadieni mogu polimerisati da se stvore polimeri veće molekularne težine, koji vrlo mnogo naliče prirodnoj gumi.

Prilikom eksperimentisanja sa postupcima i uslovima za pretvaranje parafinskih ugljovodonika uolefinske ugljovodonike putem dehidrogenacije, bio je isproban veoma veliki broj katalitičkog materijala sa manjim ili većim uspehom, pošto je uopšte utvrđeno da se bolji rezultati u pogledu dobitka većih količina olefina, bez izazivanja i stvaranja tečnih i gasovitih nuzproizvoda, mogu ostvariti upotrebom katalizatora, nego kada se primenjuje samo toplota, i šta više, pod pravilno odmerenim katalitičkim uticajem, temperatura, pritisak i vreme trajanja tretiranja mnogo su niži, nego bez njih, tako da se mogu upotrebljavati mnogo jačinija postrojenja i osigurati mnogo veći kapacitet proizvodnje.

U jednom specifičnom izvođenju ovaj pronalazak obuhvata tretiranje parafinskih ili mono-olefinskih ugljovodonika, u smislu njihove dehidrogenacije, podvrgavajući ih na povišenim temperaturama i atmosferskom ili atmosferskim pritiscima dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje od veće proporcije po težini nosećeg materijala relativno male katalitične aktivnosti, koji nosi manje proporcije po težini jedinjenja elemenata sadržanih u levoj koloni pete grupe periodične tabele, i to najradije okside, koji imaju relativno veliku katalitičnu aktivnost pri pospešavanju i potpomaganju pravih dehidrogenacionih reakcija.

Ovaj se pronalazak naročito odlikuje upotrebom naročitog katalitičnog materijala i podesnih kombinacija temperature, pritiska i trajanja dodira, radi regulisanja

karaktera i opsega dehidrogenacije alifatičnih ugljovodonika u smislu što manjeg izazivanja nepoželjenih pobočnih reakcija i stvaranja nepoželjnih nuzgrednih proizvoda. Temperature od približno 450° do 700° C., mogu se primenjivati, a takode i pritisci od nešto viših od atmosferskih iznosa od 3,5 do 7 atmosfera do pritiska iznosa od 0,25 apsolutne atmosfere, uz dužinu trajanja dodira od približno 0,1 do 6 sekundi. U slučaju dehidrogenacije parafinskih ugljovodonika radi stvaranja odgovarajućih mono-olefina, temperature u približnom opsegu od 450° do 650° C., mogu se upotrebiti, pri atmosferskom pritisku i dužini trajanja dodira od 0,5 do 6 sekundi. Kada se proizvode diolefini od mono-olefina, mogu se primenjivati temperature od 500° do 700° C., apsolutni pritisci od približno 0,25 atmosfere i dužina trajanja dodira manja od 1 sekunde. Kada se želi da se proizvedu diolefini neposredno od parafina bez primarnog stupnja, koji obuhvata stvaranje i izdvajanje mono-olefina, mogu se primenjivati osrednji uslovi rada a koji će se manje više utvrđivati prema molekularnoj težini i sastavu i sastojcima parafina ili mešavine parafina, koji se imaju podvrgnuti tretiranju. Najradije primenjivani radni uslovi u tome slučaju jesu temperature od približno 500° C do 700° C., pritisak niži od atmosferskog, i dužina trajanja dodira u iznosu od 0,1 do 2 sekunde.

U ovom slučaju, katalizatori, koji se najradije upotrebljavaju za selektivnu dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika, proizvedeni su kao rezultat veoma opsežnog istraživanja među katalizatorima, koji imaju dehidrogenišuće dejstvo na razne tipove ugljovodonika, kao što su, na primer, ugljovodonici, koji se nalaze u frakcijama proizvedenim pri destilaciji i/ili pilolizi petroleuma i drugih mešavina ugljovodoničnih ulja, koje se nalaze u prirodi. Kriterijum za usvajanje katalizatora za dehidrogenaciju jeste, da on mora izdvajati vodonik bez izazivanja bilo raskida spoja između ugljenikovih atoma, bilo taloženja ugljenika.

Moramo naročito naglasiti na na polju katalize postoje vrlo malo pravila, koja bi mogla pretskazati, koji bi materijal katalizirao neku datu reakciju. Najveći deo katalitičkog rada izvođen je na čisto empiričkoj bazi, mada se ponekad može tvrditi da će se neke grupe elemenata ili jedinjenja, manje više jednako pokazivati pri pospešavanju ili potpomaganju izvesnih vrsta reakcija. Na primer, plemeniti metali, platina i paladijum, nadeno je da su efikasni pri dehidracionim reakcijama, na-

ročito pri dehidrogenaciji naftena radi stvaranja aromatika, ali su ti metali toliko skupi i tako se lako zatruju čak i tragovima sumpora, da je njihova upotreba jako ograničena pri petroleumskim ugljovodoničnim reakcijama.

Ovaj se pronalazak odlikuje upotrebom naročite grupe složenog katalitičnog materijala, koji za svoju osnovu imaju izvesne refraktorne okside i silikate, koji sami po sebi mogu imati neko slabo katalitično dejstvo pri dehidrogenirajućim reakcijama, ali koji bivaju vrlo jako poboljšani u tome pogledu dodavanjem izvesnih pospešivača ili sekundarnih katalizatora u vrlo malim proporcijama, i koji se, u ovom slučaju, sastoje od jedinjenja a naročito oksida elemenata sadržanih u levoj koloni pete grupe periodičke tabele i obuhvataju jedinjenja elemenata vanadijuma, kolumbijuma i tantala. Osnovni ili noseći materijali za ta aktivna jedinjenja najradije se biraju da su kompaktna i refraktornog karaktera, kako bi bili sposobni da se odupru teškim radnim uslovima, koje katalizatori imaju da izdrže, u pogledu temperature, za vreme službe a i za vreme regeneracije pomoću vazduha ili drugih oksidišućih gasnih mešavina pošto se jedanput zagade ugljeničnim talogom posle dugotrajne upotrebe. Kao primeri materijala, koji se može upotrebiti u zrnastom obliku kao nosač za najradije upotrebljavane katalitične substance može naznačiti sledeće:

- Magnezijum oksid,
- Aluminijum oksid,
- Boksit,
- Bentonitske gline,
- Montmorilnitske gline,
- Kizelgur,
- Zdrobljen belutak,
- Zdrobljene šamot-cigle,
- Glaukonit (zeleni pešćar)

Aktivna jedinjenja, ili pospešivači, koji se upotrebljavaju u katalitičnim kompozicijama prema opsegu ovog pronalaska, obuhvataju uopšte jedinjenja a naročito okside vanadijuma, kolumbijuma i tantala, koji sačinjavaju prirodnu grupu, pošto su to elementi u levoj koloni pete grupe periodičke tabele. Mada su ta jedinjenja a naročito oksidi efikasni katalizatori pri dehidrogenirajućim reakcijama, ovde ne nameravamo da tvrdimo da su razna jedinjenja makojeg od tih jedinjenja, ili odgovarajuća jedinjenja raznih elemenata potpuno iste vrednosti po svome katalitičnom dejstvu i aktivnosti.

Uopšte, skoro sva jedinjenja najradije upotrebljavanih elemenata imaće izvesnu katalitičnu aktivnost pri dehidrogenaciji

parafinskih ugljovodonika, mada po pravilu oksidi, a naročito niži oksidi daju najbolje katalizatore. Katalitične kompozicije mogu se pripremiti upotrebljavajući rastvorljiva jedinjenja elemenata u vodenom rastvoru, iz kojeg se mogu apsorbovati od strane pripremljenog zrnastog nosećeg materijala, ili iz kojeg se ta jedinjenja mogu staložiti na noseći materijal isparivanjem rastvarača. Pronalazak dalje obuhvata i upotrebu katalitičnih kompozicija načinjenih mehaničkim mešanjem relativno nerastvornih jedinjenja sa nosećim materijalom, bilo u suvom, bilo u mokrom stanju. U sledećim stavovima pobrojana su neka od jedinjenja napred naznačenih elemenata, koja su rastvorna u vodi i koja se mogu upotrebiti za dodavanje katalitičnog materijala nosećem materijalu. Poznati oksidi tih elemenata takođe su pobrojani.

Vanadijum.

Mogu se upotrebljavati katalizatori, koji se sastoje od 2 do 5 procenata po težini nižih oksida vanadijuma, kao što su seskioksid V_2O_3 i tetroksid V_2O_4 . U nekim slučajevima može biti prisutno i nešto monoksida VO . Pomenuti oksidi naročito su efikasni kao katalizatori pri ovde naznačenoj vrsti reakcija, ali se pronalazak ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već može iskorišćavati i druga jedinjenja vanadijumova. Tako se, na primer, rastvor vanadata amonijuma i alkalnih metala može upotrebiti za dodavanje vanadijumovih jedinjenja nosećem materijalu a takođe se mogu upotrebiti i rastvori vanadilsulfata i vanadijumovih nitrata i karbonata. Vanadati zemno-alkalnih elemenata mogu se mehaničkim putem izmešati sa nosačem, a takođe i vanadijumovi halidi. Oksidi kao takvi ili proizvedeni redukovanjem ili raspadanjem drugih vanadijumovih jedinjenja najradije se upotrebljavaju.

Kolumbijum.

Pravilno pripremljeni noseći materijal može se izmeljati i prosejati da se dobiju zrnca, koja prolaze kroz sito od približno 1,6 do 8 rupa na sm., i ta se zrnca mogu upotrebiti da apsorbuju jedinjenja, koja će na kraju dati jedinjenja kolumbijuma, kada se zagreju do odgovarajuće temperature. Ovo se može izvesti mešajući to zrnelje sa toplim vodenim rastvorima rastvorljivih kolumbijumovih jedinjenja, kao što su na primer mešoviti fluorid kolumbijuma i kalijuma, čija je formula $CbOF_2 \cdot 2KF \cdot H_2O$, i koji je dovoljno rastvorljiv u vodi da se može upotrebiti kao

izvor kolumbijumovog katalizatora. Druga rastvorljiva jedinjenja, koja se mogu upotrebiti za stvaranje katalitičnog taloga i koja sadrže kolumbijuma, jesu kolumbati raznih alkalnih metala. Još i druga jedinjenja kolumbičnih kiselina, obuhvatajući tu i soli zemno-alkalnih i teških metala, mogu se rasprostrti po nosećem materijalu mehaničkim mešanjem bilo u suvom, bilo u mokrom stanju. Po pravilu, niži oksidi su najbolji katalizatori. Oksidi, koji postaju raspadanjem jedinjenja kao što su pentahidroksid, jesu u glavnom pentoksid Cb_2O_5 . Medutim, ovaj se oksid u znatnom iznosu redukuje vodonikom ili gasovima i parovitim proizvodima, nastalim raspadanjem tretiranih parafina još u prvim stupnjevima postupka, tako da najbitniji katalizatori za vreme najvećeg dela službe, očevidno je, da su niži oksidi kao CbO_2 , Cb_2O_3 i CbO .

Tantal.

Tantalova jedinjenja kao što su, na primer, pentoksid Ta_2O_5 i tetraoksid Ta_2O_4 a verovatno i seskioksid Ta_2O_3 , koji nastaje redukovanjem pentoksida, naročito su efikasni kao katalizatori za ovde naznačene vrste reakcija, ali se ovaj pronalazak ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već može iskorišćavati i makoja druga katalitična aktivna jedinjenja tantal. Tantalov fluorid i dvogubi fluorid tantalata i kalijuma, čija je formula TaK_2F_7 rastvorni su uvodi i mogu se zgodno upotrebiti u vodenom rastvoru za dodavanje nosećem materijalu, da služe kao krajnji izvor za okside, koji će postati kalciniranjem staloženog hidroksida da bi se stvorio pentoksid, koji se zatim delimično redukuje vodonikom ili gasovima i parama u dodiru sa katalitičnim materijalom za vreme normalnog rada. Pentahidroksid tantalata može se staložiti iz rastvora dvogubog fluorida upotrebom hidroksida ili karbonata amonijuma ili alkalnih metala kao taložnika, posle čega se hidrat kalcinira da bi se stvorio pentoksid, koji može trpeti dalje redukovanje, kao što je to napred bilo naznačeno.

Što se tiče osnovnog ili nosećeg materijala, koji se najradije upotrebljava prema ovom pronalasku, potrebno je obratiti izvesnu pažnju da se osigura da taj materijal ima odgovarajuće fizičke i hemiske karakteristike pre nego što se impregniraju sa pospešivačima, koji će ga učiniti efikasnijim. Što se tiče magnezijum oksida, koji se može alternativno upotrebiti, on se najzgodnije pripravlja kalciniranjem minerala magnezita, koji se najčešće nalazi u masivnom ili zemljastom stanju a vrlo

retko u kristalnom obliku, kada su kristali romboedralni. Kod mnogih prirodnih magnezita, magnezijum oksid može biti zamenjen do izvesnog iznosa fero-oksdom. Mineral je vrlo čest i lako se nabavlja u velikim količinama i po pristupačnoj ceni. Čisto jedinjenje počinje da se raspada i da stvara oksid već na temperaturi od $350^{\circ}C$., mada brzina raspadanja dostiže praktičnu vrednost tek na znatno višoj temperaturi, obično između $800^{\circ}C$., do $900^{\circ}C$. Magnezitu je srodan dolomit, mešani karbonat kalcijuma i magnezijuma, ali ovaj mineral nije tako zgodan za ciljeve ovog pronalaska kao relativno čisti magnezit. Magnezijum karbonat pripremljen taloženjem ili kojim drugim hemiskim postupkom može se alternativno upotrebiti na mesto prirodnog minerala, kao aktivniji sastojak nosećeg materijala u kompozicijama, koje sadrže i drugi popunjujući materijal relativno inertnog karaktera, te u nekim slučajevima služi da se dobiju katalizatori mnogo veće efikasnosti i dužeg trajanja. Nije potrebno da magnezit bude potpuno pretvoren u oksid, već se po pravilu ipak pretpostavlja da pretvaranje bude veće od 90% , to jest, da u kalciniranom materijalu ne ostane više od 10% karbonata, nego manje od toga.

Aluminijum oksid, pripremljen regulisanom kalcinacijom prirodnog karbonata i hidratnih ruda, ili hemiskim taložnim postupcima, sam po sebi je vrlo dobar katalizator za ubrzavanje dehidrogenacije parafina čak i u vrlo velikom opsegu radnih temperatura. Ipak, opsežnim eksperimentima bilo je pokazano da se ova katalitična sposobnost vrlo mnogo poboljšava dodavanjem izvesnih pospešavajućih supstancu u malim količinama, obično u iznosu manjem od 10% po težini oksida.

Aluminijum oksid, koji se treba da upotrebi kao osnovni materijal za izradu katalizatora za ovde naznačeni postupak, može se dobiti od prirodnih oksidnih minerala i ruda, kao što su boksit, ili karbonati, kao što su dawsonit, i to putem pravilnog kalciniranja ili se može pripremiti taloženjem aluminijum hidrata iz rastvora aluminijum sulfata ili raznih stipsa, posle čega se staloženi aluminijum hidroksid dehidriše toplotom, a obično je poželjno i vrlo korisno da se on još tretira i sa vazduhom ili drugim gasovima ili nekim drugim sredstvima, da bi se pre upotrebe aktivirao.

U prirodi se nalaze dva hidratizirana oksida aluminijumova, i to boksit, čija je formula $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ i diaspor, čija je formula $Al_2O_3 \cdot H_2O$. U oba ova oksida seskioksid gvožđa može delimično zameniti alu-

minijum. Ova dva minerala ili odgovarajući oksidi proizvedeni od staloženog i podesno aktiviranog aluminijum hidroksida mogu se upotrebiti za izradu ovde naznačenog tipa katalizatora, a u nekim slučajevima dali su najbolje rezultate od svih ostalih jedinjenja, koja su obuhvaćena opsegom ovog pronalaska. Mineral dawsonit, čija je formula $\text{Na}_2\text{Al}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ takođe se može upotrebiti kao izvor aluminijum oksida.

U završnim stupnjevima pripreme aluminijum oksida kao osnovnog nosećeg materijala, najbolja je praksa da se on za neko vreme prži na temperaturama u istom približnom opsegu kao što se primenjuje za kalciniranje magnezita, to jest od 800°C do 900°C . Ovi uslovi verovatno ne odgovaraju potpunom dehidratisanju hidroksida, ali očevidno daju katalitični materijal vrlo dobre jačine i poroznosti, tako, da je u stanju da se odupire za dugo vreme razornom dejstvu službe i regeneracije, koje ima da izdrži. U slučaju glina, koje mogu da služe kao osnovni katalitični materijal za nošenje pospešivača, najbolji materijal je onaj, koji je bio tretiran kiselinama da postane više silikatniji. One se mogu zdrobiti u zrnevlje ili presovati na makoji drugi način pre ili posle dodavanja pospešavajućeg katalizatora, pošto one obično teže da se pretvore u prah pod mehaničkim pritiskom. Dodavanje izvesnih pospešivača, međutim, vrši izvesno vezujuće dejstvo na njih, tako da se presovani materijal može upotrebiti bez ikakve bojazni od strukturnog raspadanja za vreme upotrebe.

Najuobičajeniji način za dodavanje pospešavajućeg materijala najradije upotrebljavanom nosećem materijalu, koji, ako je pravilno pripremljen ima vrlo veliku adsorpcionu moć, jeste da se pripremljeno zrnevlje veličine da prolazi kroz sito od 1,6 do 8 rupa na santimetar, razmuti u rastvore soli, koje će dati željena pospešavajuća jedinjenja pri kalciniranju pod podesnim uslovima. U nekim slučajevima zrnevlje se može samo razmutiti u mlakim rastvorima soli, dok se rastvorena jedinjenja ne sadrže na zrnevlju usled adsorpcije ili okluzije, posle čega se zrnevlje odvoji od suviška rastvora taloženjem ili filtriranjem, pa se zatim kalcinira da bi se dobio talog željenog pospešivača. U slučajevima izvesnih jedinjenja, koja su relativno malo rastvorna može biti potrebno da se rastvor dodaje u sukcesivnim delovima upijajućem osnovnom katalizatoru uz međuvremeno zagrevanje, da se otera suvišak rastvarača, da bi se tako dobila željena količina pospešivača u talogu na površini i u porama

osnovnog katalizatora. Temperature, koje se upotrebljavaju za sušenje i kalciniranje posle dodavanja pospešivača iz rastvora, zavisiće potpuno od individualnih karakteristika jedinjenja, koje se dodaje, te se ovde ne mogu dati opšti opsezi temperature za ovaj stupanj.

U nekim slučajevima pospešivači se mogu staložiti iz rastvora dodavanjem taložnika, koji će prouzrokovati sleganje rastvorenog materijala na katalitično zrnevlje. Po pravilu, postupak mehaničkog mešanja nerado se iskorišćuje, mada u nekim slučajevima, kod hidratiranih ili lako topljivih jedinjenja, ona se mogu mešati sa odgovarajućim proporcijama osnovnog katalizatora i ravnomerno kroz njega rasprostrti za vreme dok su u stanju fluksiranja ili topljenja.

U pogledu relativnih proporcija osnovnog nosećeg materijala i pospešavajućeg materijala, može se uopšte reći da pospešavajući materijal obično iznosi manje od 10% po težini celokupne kompozicije. Dejstvo na katalitičnu aktivnost osnovnog katalizatora, koje vrše razni procenti makojeg datog jedinjenja ili mešavine jedinjenja, nije stvar tačnog proračuna, već se ima utvrđivati putem eksperimenata. Vrlo se često dobri rezultati i znatno povećanje katalitičnog dejstva mogu postići taloženjem svega do 2% pospešavajućeg jedinjenja na površini i u porama osnovnog katalizatora, mada se kao opšta prosečna vrednost može naznačiti 5%.

Pri izvodenju dehidrogenacije alifatičkih ugljovodonika prema ovom postupku, čvrsta katalitična kompozicija pripremljena prema napred opisanim alternativnim načinima, upotrebljava se za popunjavanje reakcione cevi ili komore i to u obliku zrnevlja ujednačene veličine ili kao male dramlije, pa se ugljovodonični gas ili para, koji se imaju dehidrogenisati, propuštaju kroz katalizator, pošto su prethodno bili zagrejani do odgovarajuće temperature. Propuštanje se vrši pod određenim pritiskom i za određeno trajanje dodira, koji su podesni da se postignu željeni rezultati. Katalizatorska cev ili komora može se spolja zagrevati da bi se održala potrebna reakciona temperatura, ako se to želi ili ako je to naročito potrebno.

Kao alternativni i vrlo često upotrebljavani način rada sa ovde naznačenom vrstom katalizatora, katalizatori se upotrebljavaju kao punači materijal refraktornog karaktera i to u obliku cigala ili drugojačijeg oblika, ili kao obloga na ciglama ili drugim sličnim oblicima u pećima regenerativnog tipa, koje se alternativno pale pa zatim upotrebljavaju kao zagrevaju-

će sredstvo za obavljanje željenih konverzionih reakcija. Pri takvom radu, neka regenerativna komora može se ispuniti sa naizmeničnim slojevima običnih refraktornih ili nekatalitičnim opekama i slojevima katalitičnog materijala. Pri ovakvom izvođenju postupka, potrebna toplota za dehidrogenacione reakcije dodaje se za vreme regenerativnog perioda, koji se u svakom slučaju mora obavljati periodično radi uklanjanja ugljeničnih taloga sa katalitičnih površina.

Nadeno je od bitne važnosti po efikasnu i selektivnu dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika, kada se upotrebljavaju katalizatori ovde naznačenog tipa, da se gasoviti ili ispareni materijal u potpunosti oslobodi od vodene pare. Ako su zapažljive količine vodene pare prisutne u gasovima, katalitička aktivnost se proporcionalno smanjuje tako, da je trajanje aktivnosti jako skraćeno, usled čega nastaje sve veća potreba za što češćim regeneracijama, te se vrlo brzo dostigne tačka, kada više ni regeneracija materijala ne pomaže. Razlozi za ovu pojavu nisu sasvim jasni, ali je moguće da to dolazi od izvesnog stepena hidratisanja aktivnijih katalitičkih sastojaka u mešavini ili od hidratisanja nosećeg materijala kao što su aluminijum ili magnezijum oksidi.

Gasovi koji izlaze iz cevi ili komore, mogu se provoditi kroz selektivne rastvarače, koji će se spojiti ili će upiti proizvedene nezasićene ugljovodonike. Monoolefini se mogu selektivno polimerisati podesnim katalizatorima, mogu se naterati da se alkiliraju sa drugim ugljovodonocima kao što su aromati, ili mogu biti tretirani neposredno sa hemiskim reagensima da bi se dobili željeni i komercijalno vredni derivati. Diolefini ili derivati diolefina mogu se katalitično kondenzovati ili polimerisati da bi se dobili proizvodi vrste sintetične gume, kao što je to napred već bilo napomenuto. Pošto se olefini izdvoje, zaostali gasovi mogu se ponova vraćati radi dalje dehidrogenacije sa ili bez izdvajanja vodonika.

Članovi ovde naznačene grupe katalizatora selektivni su u pogledu otklanjanja dva vodonikova atoma iz alifatičnih ugljovodonika, da bi se proizveli odgovarajući pravo-lančani nezasićeni proizvodi i to bez izazivanja u znatnom iznosu neželjenih pobočnih reakcija, te zbog toga pokazuju neobično dugo trajanje u službi, kao što će se to moći videti iz donje navedenih primera. Međutim, kada ipak njihova aktivnost počinje da opada, oni se vrlo lako mogu da oksidišu, odnosno, regenerišu prostom oksidacijom pomoću vazduha ili dru-

gih oksidišućih gasova i na osrednje visokim temperaturama, obično između granica koje se upotrebljavaju pri obavljanju dehidrogenacionih reakcija. Ovom se oksidacijom vrlo efikasno otklanjaju čak i tragovi ugljeničnih taloga, koji su zagađivali površinu zrnevlja i smanjivali njihovu efikasnost. Vrlo je karakteristično za ovde naznačenu vrstu katalizatora, da se on može uzastopno regenerirati bez vidljivog gubitka u poroznosti ili katalitičnoj efikasnosti.

Sledeći primeri dati su radi ukazivanja na selektivni karakter dehidrogenacionih reakcija koje se proizvode katalizatorima obuhvaćenim u ovde naznačenoj grupi, iako su ti primeri odabrani iz veoma obimnog broja takvih primera, pa se zato ne mogu uzeti radi makakvog ograničavanja opsega ovog pronalaska.

Prvi primer.

Katalizator je bio pripremljen rastvaranjem 15,4 delova po težini amonijum metavanadate u 200 delova po težini vrele vode, i dodavanjem ovog rastvora u dva jednaka uzastopna dela u 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, u zrnevlju, koje prolazi kroz sito od 4 do 5 rupa na santimetar. Posle dodavanja prve polovine rastvora, zrnevlje je bilo taman vlažno, i bilo je osušeno na temperaturi isparivanja vode, radi otklanjanja suviška vode. Posle zagrevanja, druga polovina rastvora bila je dodata i sušenje ponovljeno. Za vreme zagrevajućih perioda razvijali su se amonijak i voda, ostavljajući zasobni vanadijum pentoksid staložen na zrnevlju od aluminijum oksida.

U ovom slučaju mešavina parafinskih gasova, dobijena kao ostatak posle polimerizacije olefina u gasnoj mešavini od krakiranja, služila je kao početni materijal. Taj se gas sastojao od 10% propana, 45% normalnog butana i 45% izobutana.

Gasna mešavina bila je propušтана preko katalizatora na atmosferskom pritisku i temperaturi od 500° C.

Sledeća tabela prikazuje sastav izlazećih gasova u razna vremena trajanja tretiranja:

Sastav izlazećih gasova:

Vreme posle početka tretiranja, časova,	22	72	120
Izobutilena,	12	16	15
Propilena i normalnih butilena,	8	11	9
Etilena,	1	1	1,5
Ukupno viših olefina,	22	27	24
Vodonika,	30	27	—

Rasmatranjem gornjih podataka dolazi se do zaključka da ovde naznačena vrsta katalizatora ima jako naglašenu selektivnost, pošto je procenat po zapremini vodonika približno jednak proizvodnji viših olefina, i što je etilen prisutan u vrlo malom procentu.

Drugi primer:

Opšti postupak za izradu katalizatora bio je, da se rastvori mešoviti fluorid kalijuma i kolumbijuma u vodi i da se taj rastvor upotrebi kao sredstvo za dodavanje kolumbijumovih jedinjenja nosećem materijalu. Zasićeni rastvor ove soli načinjen je u približno 50 delova vode, i taj je rastvor zatim bio dodat u približno 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je bio proizveden kalciniranjem boksita na temperaturi od 700° C., uz naknadno mlevenje i prosejavanje da se dobije zrnavlje koje prolazi kroz sito od približno 3 do 5 rupa na santimetar. Upotrebljavajući naznačene proporcije, aluminijum oksid je tačno apsorbovao rastvor, te je zrnavlje bilo prvo sušeno na 100° C., za približno 2 časa, posle čega je temperatura povišena do 350° C., u periodu od 8 časova. Posle tog kalcinirajućeg tretiranja, zrnavlje je bilo stavljeno u jednu reakcionu komoru, i zaostala jedinjenja zagrejana u struji vodonika na približno 500° C., posle čega je zrnavlje bilo spremno za upotrebu.

U ovom slučaju mešavina normalnih butana bila je dehidrogenirana sa katalizatorom, koji je bio pripremljen na gore opisani način. Prema rezultatima velikog broja eksperimenata, utvrđeno je da je na temperaturi od 600° C., atmosferskom pritisku i pri trajanju dodira od dve sekunde, bilo moguće pretvoriti 42% butana u mešavinu butilena jednokratnim propuštanjem preko katalizatora, a taj je procenat izračunat iskorišćujući faktor ekspanzije i procenat nadenog butilena.

Tretiranje je bilo sprovedeno za vreme od 450 časova uz međuvremene regenerativne periode, pri čemu je vazduh bio propuštanjem preko katalizatora za 10 do 14 minuta, posle čega je propuštanjem vodonik za približno 1 do 2 minuta. Regeneriranje je obnavljano u intervalima od 10 do 24 časova. Na kraju tog perioda upotrebe, konstatovano je vrlo malo opadanje katalitične aktivnosti upotrebljenog materijala.

Treći primer:

Usled relativne nerastvorljivosti najvećeg broja tantalovih jedinjenja, morao

je biti primenjen postupak mehaničkog mešanja pri izradi katalitičnog materijala. Pri tome je 1 deo po težini tantal dioksida bio izmešan sa 10 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je bio proizveden kalciniranjem boksita na temperaturi od približno 700° C., sa naknadnim mlevenjem i prosejavanjem da se dobije zrnavlje, koje prolazi kroz sito od 3 do 5 rupa na santimetar. Katalitično zrnavlje nije bilo tretirano sa vodonikom usled poznate činjenice da je vrlo teško redukovati oksid tantala, mada je nešto redukovanja zapaženo kada je ugljovodonični gas propuštanjem preko katalitične mase u prvom stupnju izvođenja postupka.

Čisti propan bio je propuštanjem preko ovog katalizatora na atmosferskom pritisku i 600° C., za dužinu trajanja dodira od 1 do 2 sekunde, pri čemu su dobijeni gasovi, čiji je sastav bio sledeći:

Propilena,	25%
Vodonika,	26%
Metana,	0,5%
Propana,	48%
Etilena,	0,2%

Ovaj sastav gasova ostao je bitno nepromenjen i posle tri uzastopne regeneracije katalizatorskog materijala.

Da bi se pokazalo dejstvo prisustva vodene pare, bitno suvi propan i propan, koji je sadržavao približno 10% po zapremini vodene pare, bili su propuštani preko katalizatora u sukcesivnim periodima na temperaturi od 600° C., atmosferskom pritisku i trajanjem dodira od oko dve sekunde. Suvi propan je bio dobijen propuštanjem gasa, kako je primljen, kroz zrnasti kalcijum hlorid. Već posle prva tri časa tretiranja, procenat propilena pao je naglo od 18% na nešto ispod 11% i ostao je na toj vrednosti. Kada je gas bio osušen, procenat propilena naglo je se povećavao dok na kraju od šest časova tretiranja vrednost nije dostigla 25%. Posle približno 10 časova rada, propan je ponova bio zasićen vodenom parom na 30° C., usled čega je procenat propilena u izlaznim gasovima ponova opao, mada ne toliko nisko kao prva cifra dok je katalizator bio još sasvim svež, i to verovatno zato, što je bilo manje vodene pare u gasu, koji je bio zasićen samo na 30° C., nego u gasu, koji je bio zasićen na temperaturi od 44° C., kao što je to bio slučaj u prvom periodu rada.

Četvrti primer:

Katalizator je pripremljen rastvaranjem 15,4 delova po težini amonijum metavanadata u 200 delova po težini vrele vo-

de, pa je rastvor bio dodat u dva uzastopna dela u 250 delova po težini aktivisanom aluminijum oksidu u zrnevlju prolaska kroz sito od 4 do 5 rupa na santimetar. Posle dodavanja prve polovine rastvora, zrnevlje je bilo nešto vlažno i bilo je sušeno na temperaturi isparavanja vode radi uklanjanja suviška vode. Posle ovog zagrevanja, dodata je druga polovina rastvora i dehidratiranje ponovljeno. Za vreme zagrevanja, amonijak i voda bili su razvijani, ostavljajući vanadijum pentoksid u talogu na aluminijum oksidno zrnevlje.

Završni stupanj u pripremanju katalizatora sastojao se u zagrevanju zrnevlja na temperaturi od 200 do 250° C., za vreme od nekoliko časova, pa je zrnevlje bilo smešteno u katalizatorsku komoru, u kojoj je ono bilo izloženo vazdušnoj struji i povećanju temperature do visine, koja odgovara reakciji za dehidrogenaciju monoolefinske gasne mešavine, pa je zrnevlje zatim bilo izloženo dejstvu vodonika na radnoj temperaturi, kako bi se stvorili niži oksidi, i ta se promena manifestovala promenom boje od žute u plavo-sivu.

Upotrebljavajući katalizator pripremljen na gore opisani način, mešavina od približno jednakih delova alfa i beta butilena bila je dehidrogenisana na temperaturi od 600° C., pritisku od 0,25 apsolutne atmosfere i za trajanje dodira od 0,60 sekundi. U dobijenim proizvodima, rashladujući ih na -80° C., nadenno je 1,3-butadiena u koncentraciji od oko 33%, što odgovara dobitku od približno 19% računajući prema materijalu prvobitnog punjenja. Identifikacija je bila obavljena reakcijom sa maleinskim anhidridom, i još dalje, stvaranjem jedinjenja 1, 2, 3, 4-tetrabromobutana.

Peti Primer:

Katalizator je bio pripremljen za dehidrogenaciju izopropiletilena, kao predstavnika normalno težnih mono-olefina, upotrebljavajući istu opštu proceduru, kako je bila opisana u drugom primeru, samo što je sada kao noseći materijal bio upotrebljen zrnasti magnezijum oksid, u mesto aluminijum oksida.

Upotrebljavajući katalizator, pripremljen na gore opisani način, izomerni amilen izopropil etilen bio je propušan preko katalizatora na temperaturi od 605° C., pod apsolutnim pritiskom od 0,25 atmosfere i za trajanje dodira od 0,60 sekundi. Glavni proizvod bio je izopren, koji je dobijen u količini od 20% po težini kao rezultat jednokratnog propuštanja. Izopren je pozitivno utvrđen izdvajanjem jedinje-

nja cis-5-metil- Δ^4 tetrahidroftalnog anhidrita (čija je tačka topljenja bila 61—62° C.) reakcijom između dobijene tečnosti i maleinskog anhidrita. Tečni proizvodi reagirali su sa natrijumom da bi se dobio viskozni materijal sličan gumi.

Šesti primer:

Katalizator je bio pripremljen od tantalovih soli radi upotrebe pri dehidrogenaciji mešavine alfa i beta butana, kao predstavnika mono-olefina. Usled relativne nerastvorljivosti najvećeg broja tantalovih jedinjenja, bio je primenjen način mehaničkog mešanja pri izradi katalizatora. Tako je jedan deo po težini tantalovog dioksida bio izmešan sa oko 10 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je bio pripremljen kalciniranjem boksita na temperaturi od oko 700° C., uz naknadno mlevenje i prosejavanje kroz sito od 3 do 5 rupa na santimetar. Katalitično zrnevlje nije bilo tretirano sa vodonikom, usled poznate teškoće pri redukovanju tantalovog oksida, mada je ipak nešto redukovanja bilo sprovedeno posle prolaza ugljovodoničnih gasova kroz katalizatorsku masu u prvim stupnjevima tretiranja.

Upotrebljavajući katalizator pripremljen na gore opisani način, približno jednaki delovi alfa i beta butilena bili su dehidrogenisani na temperaturi od 605° C., pod apsolutnim pritiskom od 0,25 atmosfere i za trajanje dodira od 0,70 sekundi. U proizvodima, koji su bili kondenzovani rashladivanjem do -80° C, nadenno je 1,3-butadiena u koncentraciji od oko 32% što odgovara dobitku od oko 19% sračunato na količinu izvornog materijala. Identifikacija je bila obavljena reakcijom sa maleinskim anhidritom a još dalja identifikacija bila je postignuta stvaranjem jedinjenja 1,2,3-tetrabromobutana.

Prednji opis i navedeni primeri jasno pokazuju karakter i prirodu ovog pronalaska i rezultata, koji se mogu očekivati njegovom primenom na alifatične ugljovodonike, mada se ne može uzeti da su opis i primeri dati radi makakvog bilo ograničavanja inače vrlo širokog opsega ovog pronalaska.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika radi stvaranja njihovih nezasićenih derivata, naznačen time, što se ti alifatični ugljovodonici podvrgavaju na dehidrogenirajućoj temperaturi dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje od bitno velikih proporcija po te-

žini nosećeg materijala, relativno male katalitične aktivnosti, koji nosi manje proporcije po težini metalnih jedinjenja relativno velike katalitične aktivnosti, koja su odabrana iz grupe jedinjenja elemenata sadržanih u levoj koloni pete grupe periodične tabele elemenata, a koja obuhvata elemente vanadijum, kolumbijum i tantal.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje od bitno velikih proporcija po težini nosećeg materijala, relativno male katalitične aktivnosti i odabranog iz grupe koja se sastoji od aluminijum oksida, magnezijum oksida, boksita, montmorilonitske gline, bentonitskih glina, kizelgura, silicijum oksida, šamotske cigle i glaukonita, i koji nosi manje proporcije po težini odabranih jedinjenja relativno velike katalitične aktivnosti.

3. Postupak prema zahtevima 1 ili 2, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje od bitno velikih proporcija po težini nosećeg materijala, koji nosi manje proporcije po težini metalnih oksida, relativno velike katalitične aktivnosti, odabranih iz grupe oksida elemenata sadržanih u levoj koloni pete grupe periodične tabele, i to vanadijuma, kolumbijuma i tantala.

4. Postupak prema makojem od prednjih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju na visokim temperaturama, iznosu od 450—700°C., pod apsolutnim pritiscima od 0,25 do 7 atmosfera i za trajanje dodira od 0,1 do 6 sekundi, dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima.

5. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se parafinski ugljovodonici dehidrogeniraju u odgovarajuće mono-olefine podvrgavanjem dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima na temperaturama u opsegu od 450 do 650°C., pod približno atmosferskim pritiskom i tretiranjem dodira od 0,5 do 6 sekundi.

6. Postupak prema zahtevima od 1 do 4, naznačen time, što se diolefini proizvode od mono-olefina podvrgavanjem tih mono-olefina dodiru sa čvrstim zrnastim

katalizatorima na povišenim temperaturama od oko 500 do 700°C., pod pritiscima nižim od atmosferskog iznosa oko 0,25 apsolutnih atmosfera, i za trajanje dodira manjim od jedne sekunde.

7. Postupak prema makojem od zahteva 1 do 4, naznačen time, što se diolefini proizvode od parafinskih ugljovodonika podvrgavajući te parafinske ugljovodonike dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima na povišenim temperaturama u iznosu od 500° do 700°C., pod pritiscima nižim od atmosferskog i za dužinu trajanja dodira približno 0,1 do 2 sekunde.

8. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje od bitno velikih proporcija po težini aluminijum oksida, koji ima relativno nisku katalitičnu aktivnost, i koji nosi neki oksid, relativno velike katalitične aktivnosti, odabran iz grupe, koja obuhvata okside vanadijuma, kolumbijuma i tantala.

9. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim katalizatorom, koji je u obliku pripremljenog zrnavlja veličine, koja prolazi kroz sito od 1,6 do 8 rupa na santimetar.

10. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim katalizatorima, koji su pripremljeni u obliku presovanog zrnavlja kao što su male loptice (dramlije).

11. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje od većih proporcija po težini nosećeg materijala relativno male katalitične aktivnosti, koji nosi odabrana jedinjenja relativno velike katalitične aktivnosti u iznosu manjem od 10% po težini celokupne mase katalizatora.

12. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju u gasovitom ili parovitom stanju i bitno u odsustvu vodene pare dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima.

