

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 DECEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14489

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

Postupak za dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika.

Prijava od 26 jula 1937.

Važi od 1 juna 1938.

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

Ovaj se pronalazak naročito odnosi na dehidrogenaciono tretiranje alifatičnih ili pravolančanih ugljovodonika, koji su ili potpuno zasićeni, kao što je to slučaj sa parafinskim ugljovodonicima, ili su pravo-lančani ugljovodonici koji mogu biti nezasićeni do stepena da sadrže jedan dvogubi spoj između ugljenikovih atoma, kao što je to slučaj sa mono-olefinskim ugljovodonicima. Pronalazak je poglavito upućen na tretiranje alifatičnih ugljovodonika, koji imaju manje od 6 ugljenikovih atoma u pravo-lančanom rasporedu, obuhvatajući tu etane, etilen, propan, propilen, butane, butilene, pentane i amilene, mada se takode može primeniti i na ugljovodonike sa više od 6 ugljenikovih atoma.

U bližem smislu, pronalazak se bavi sa novim i poboljšanim tipom postupka za regulisano povećanje stepena nezasićenosti u ugljovodonicima naznačene vrste tako da se, na primer, parafinski ugljovodonik može pretvoriti bilo u njemu odgovarajući mono-olefin ili u diolefin, ili se neki mono-olefinski ugljovodonik može pretvoriti u diolefin sa praktičnim minimumom pobočnih reakcija.

Ovaj se pronalazak i postupak po njemu bave sa mnogo efikasnijim iskorišćenjem alifatičnih ugljovodonika naznačenog tipa, i to tako, da se oni pretvaraju dehidrogenacijom u jedinjenja mnogo reaktivnijeg karaktera, koji se mogu mnogo lakše upotrebljavati pri proizvodnji polimera i raznih ugljovodoničnih derivata, koji su korisni po ovu industriju.

Pri potpunom iskorišćenju petroleu-

ma (nafte) radi stvaranja maksimalnih dobitaka u automobilskom gorivu, javlja se znatna proizvodnja gasovitih ugljovodonika parafinskog tipa, koji su rastvoreni u sirovim uljima proizvedenim pri takvom tretiranju, i oni se izdvajaju kao lagane frakcije pri proizvodnji prvotočnog benzina; pored toga, javljaju se i druge količine sličnih parafinskih gasova, koji se proizvode u vezi sa preradom prirodnog gasa i benzina. Ti su gasovi isuviše isparljivi za neposrednu upotrebu kao motorno gorivo, sem u specijalnim slučajevima, i za sada je njihova glavna upotreba u vidu domaćeg goriva. Usled svoga uopšte vrlo nereaktivnog karaktera, vrlo je teško da se oni pretvore u povećani dobitak motornog goriva, sem ako se prethodno pretvore u njima odgovarajuće olefinske analoge izdvajanjem jednog molekula vodonika. Posle toga, dobijeni olefini mogu se polimerisati bilo samo toplotom, bilo toplotom i katalizatorima da se dobija polimeri, koji ključaju u opsegu tački ključanja normalnog benzina, i koji imaju vrlo veliku antidetonatorsku vrednost te su poglavito korisni kao primesa za povećanje antidetonatorske vrednosti prvotočnih benzina, koji su obično mnogo manje vrednosti u tome pogledu.

Primenjujući ovaj pronalazak na proizvodnju mono-olefina od normalno gasovitih parafina, pronalazak ima sličnosti sa postupcima, koji obuhvataju mnogo kompletnije iskorišćenje gasova proizvedenih pri proizvodnji i rafiniranju petroleuma, pošto se olefinski gasovi mogu vrlo lako

polimerisati raznim termičkim i katalizatorskim postupcima, radi dobijanja tečnih polimera, koji imaju relativno visoki oktanski broj i koji ključaju u opsegu u kome ključa benzin, te se usled toga mogu upotrebiti kao takvi, ili hidrogenisati radi dobijanja tečnih parafina.

U postupku za izradu diolefina bilo od parafina, bilo od mono-olefina prema ovom postupku, pronalazak se može smatrati srodnim postupku za izradu sintetičke gume, i to u smislu da se mogu proizvoditi butadieni i njihovi alkilirani derivati od alifatičnih ugljovodonika sa 4 i 5 ugljenikovih atoma, i ti se butadieni mogu polimerisati da bi se dobili polimeri viših molekularnih težina, koji vrlo mnogo nalice na prirodnu gumu.

Pri eksperimentisanju sa postupcima i uslovima za pretvaranje parafinskih ugljovodonika u olefine putem dehidrogenacije, ogroman broj katalizatorskog materijala bio je isproban sa manje ili više uspeha, pošto je uopšte bilo utvrđeno da se mnogo bolji rezultati u pogledu dobitka olefina, bez stvaranja tečnih ili gasovitih nuzproizvoda, mogu postići upotrebom katalizatora, nego primenom jednostavnog toplotnog postupka, i šta više, da pod pravilnim katalitičnim uticajem, temperature, pritisci i trajanje tretiranja bivaju mnogo niži, tako da se mogu upotrebljavati mnogo jeftinija postrojenja i osigurati mnogo veći kapacitet proizvodnje.

U jednom specifičnom izvodenju ovog pronalaska, postupak obuhvata tretiranje parafinskih ili mono-olefinskih ugljovodonika radi njihove dehidrogenacije, podvrstavajući ih na povišenim temperaturama i bitno atmosferskom, ili nižem od atmosferskog, pritisku dodiru sa čvrstim znatnim katalizatorima, koji se sastoje poglavito od nekog nosećeg materijala, relativno male katalitičke aktivnosti, koji nosi male proporcije po težini nekih jedinjenja elemenata iz leve kolone VI grupe periodične tabele, i to najradije njihove okside, koji imaju relativno vrlo veliku katalitičku aktivnost u pogledu pospešavanja pravih dehidrogenacionih reakcija.

Ovaj se pronalazak odlikuje upotrebom naročito katalitičkog materijala i podesnu kombinaciju temperature, pritiska i trajanja dodira radi regulisanja prirode i opsega dehidrogenacije alifatičnih ugljovodonika, da se time postigne minimum neželjenih pobočnih reakcija i nuzproizvoda. Mogu se upotrebljavati temperature od približno 450° do 700°C., pritisci od osrednje nadatmosferskih, u iznosu od 3,5 do 7 atmosfera do niskih pritisaka u iznosu od 0,25 apsolutne atmosfere, i trajanje

dodira od približno 0,1 do 6 sekundi. U slučaju dehidrogenacije parafinskih ugljovodonika radi stvaranja odgovarajućih mono-olefina, temperature između približnih granica od 450° do 650°C., mogu se upotrebiti; atmosferski pritisak i trajanje dodira od 0,5 do 6 sekundi su radni uslovi. Kada se proizvode diolefini od mono-olefina, najradije se primenjuju temperature od 500° C do 700°C., apsolutni pritisci u visini od 0,25 atmosfere i trajanje dodira manje od 1 sekunde. Kada se želi da se diolefini proizvedu neposredno od parafina bez prethodnog stupnja, koji obuhvata proizvodnju i izdvajanje mono-olefina, osrednji radni uslovi mogu se primeniti, koji se manje više imaju određivati prema molekularnoj težini i sastavu parafina ili parafinske mešavine, koji se imaju tretirati. Najradije primenjuvani uslovi u tome slučaju jesu temperature u iznosu od 500° do 700°C., pritisak niži od atmosferskog i trajanje dodira između 0,1 i 2 sekunde.

U ovom postupku, katalizatori, koji se najradije upotrebljavaju za selektivnu dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika izdvojeni su kao posledica ogromnog broja izvedenih eksperimenata sa katalizatorima, koji imaju dehidrogenišuće dejstvo na razne vrste ugljovodonika, kao što su na primer, oni, koji se nalaze u frakcijama, dobijenim pri destilaciji i ili pirolizi petroleuma i drugih ugljovodoničnih mešavina, koje se u prirodi nalaze. Kriterijum za usvajanje nekog katalizatora jeste da on mora izdvajati vodonik bez izazivanja bilo raskida spojeva između ugljenikovih atoma, bilo izdvajanje i taženje ugljenika.

Mora se naročito naglasiti da na polju katalizacije do sada nije bilo mnogo pravila, koji bi mogli pretskazati koji će materijal katalizirati neka određenu reakciju. Najveći deo katalizatorskog rada obavljan je na čisto empiričkoj osnovi, mada se poneki put izvesne grupe mogu naznačiti kao manje više ekvivalentne pri pospešavanju izvesnih tipova reakcija. Na primer, plemeniti metali kao platina i paladijum, utvrđeno je da su vrlo efikasni pri dehidrogenaciji naftena radi stvaranja arotatika, ali je taj materijal vrlo skup i vrlo se lako zatruje čak i tragovima sumpora, tako da je njegova upotreba jako ograničena u petroleumsko-ugljovodoničkim reakcijama.

Ovaj se pronalazak naročito odlikuje upotrebom jedne određene grupe složenog katalitičkog materijala, u kojima se kao osnovni katalizator ili nosač nalaze izvesni refraktorni oksidi i silikati, koji sami po

sebi imaju vrlo slabo specifično katalitičko dejstvo kod hidrogenacionih reakcija, ali koji se vrlo mnogo poboljšavaju dodavanjem izvesnih pospešivača ili sekundarnih katalizatora u malim proporcijama; ti se pospešivači u ovom slučaju sastoje od jedinjenja, a najradije oksida elemenata iz leve kolone VI grupe periodičke table, koja sadrži hrom, molibden, tungsten (wolfram) i uran. Osnovni noseći materijal za ta jedinjenja najradije je čvrstog i refraktornog karaktera, koji je sposoban da se odupre teškoj upotrebi i uslovima, koje katalizatori moraju da izdrže u pogledu temperature pri radu i pri regeneraciji putem vazduha ili drugih oksidišućih gasnih mešavina, kada jednom postanu zagadeni ugljeničnim talogom usled produžene upotrebe. Kao primer za materijal, koji se može upotrebiti u zrnastom obliku kao nosač za najradije upotrebljavane katalizatorske pospešivače, možemo pomenuti sledeće:

- Magnezijum oksid,
- Aluminijum oksid,
- Boksit,
- Bentonitske gline,
- Montmorilonitske gline,
- Kizelgur,
- Zdrobljeni belutak (silicijum oksid),
- Zdrobljene šamot-cigle,
- Glaukonit, (zeleni pesak).

Aktivna jedinjenja ili pospešivači, koji se upotrebljavaju u katalitičkim kompozicijama prema opsegu ovog pronalaska, obuhvataju uopšte jedinjenja a naročito okside hroma molibdena, tungstena, i urana i ona sačinjavaju prirodnu grupu, pošto su osnovni elementi sadržani u levoj koloni VI grupe periodične tabele. Mada su jedinjenja, a naročito oksidi tih elemenata efikasni katalizatori pri dehidrogenacionim reakcijama, ne nameravamo da tvrdimo da su razna jedinjenja makojeg od tih elemenata ili odgovarajuća jedinjenja raznih elemenata, potpuno ekvivalentna u svome katalitičkom dejstvu. Najčešći od elemenata te grupe, to jest, hrom, molibden i tungsten, tako su izvanredne katalitičke vrednosti, i tako se lako mogu nabaviti, da se upotreba uranijumovih jedinjenja zapostavlja čisto na praktičnoj osnovi.

Uopšte, skoro sva jedinjenja najradije upotrebljavanih elemenata imaće neko katalitično dejstvo pri dehidrogenaciji parafinskih ugljovodonika, mada po pravilu oksidi, a naročito niži oksidi jesu najbolji katalizatori. Katalitičke kompozicije mogu se pripremiti upotrebljavajući rastvorljiva jedinjenja elemenata u vodenim rastvori-

ma, iz kojih se ona apsorbuju pripremljenim zrnastim nosačima, ili iz kojih se ona mogu staložiti na nosače isparivanjem rastvarača. Pronalazak dalje obuhvata i upotrebu katalitičkih kompozicija, koje su načinjene mehaničkim putem, mešanjem relativno nerastvornih jedinjenja sa nosačima bilo u suvom, bilo u mokrom stanju. U sledećim stavcima biće opisana neka od jedinjenja naznačenih elemenata, koja su rastvorna u vodi i koja se mogu upotrebiti za dodavanje katalitičkog materijala nosačim. Poznati oksidi tih elemenata takođe su nabrojani.

Hrom.

Najradije upotrebljavani katalizatori u slučaju hroma, obuhvataju poglavito mešavine većih proporcija inertnog nosača sa malim količinama ili proporcijama jedinjenja hroma, kao što su na primer, oksidi CrO_3 , CrO_2 , a naročito seskioksid Cr_2O_3 koji se dobija redukovanjem ona dva viša oksida. Pomenuti oksidi naročito su efikasni kao katalizatori za ovde naznačene reakcije, ali se ovaj pronalazak ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već može upotrebljavati i makoje drugo katalitički aktivno hromovo jedinjenje, koje se može ili staložiti na nosače iz vodenog rastvora, ili kojeg bilo drugog rastvora, za vreme pripremanja kompozicije, ili koje se može mehaničkim putem izmešati sa nosačem bilo u mokrom, bilo u suvom stanju. Takva jedinjenja, kao što je hromna kiselina H_2CrO_4 pripremljena rastvaranjem trioksida u vodi, i nitrat hroma $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ vrlo se lako rastvaraju u vodi i na običnoj temperaturi, te se ti rastvori upotrebljavaju za dodavanje jedinjenja raznim nosačima, koji se mogu ispariti radi stvaranja ostatka trioksida, koji se zatim lako može redukovati vodonikom na 250°C ., radi stvaranja zelenog seskioksida. Taj se trioksid obično redukuje već u prvom stepnju tretiranja dejstvom para nekih od parafinskih ugljovodonika. Alternativno, ako se to želi, hidroksid hroma može se staložiti iz vodenog rastvora na deliće nosača razmućenog u suspenziji, upotrebljavajući za to taložnike kao što su hidroksidi i karbonati alkalnih metala ili amonijuma. Između ostalih rastvorljivih jedinjenja koja se mogu dodavati nosačima iz vodenog rastvora, mogu se pomenuti još i amonijum-hrom sulfat, hloridi hroma, fluorid hroma, halijum-hrom cijanid, sulfati hroma, dvogube soli hroma i alkalnih metala, kao hrom-kalijum sulfat i soli alkalnih metala od raznih hromovih kiseljina.

Molibden. Uobičajena je praksa da se upotrebljavaju katalizatori, koji sadrže od

2 do 5 od sto po težini nižih oksida molibdena, kao što su seskioksid Mo_2O_3 i dioksid MoO_2 . Mada su pomenuti oksidi naročito efikasni kao katalizatori u ovde naznačenoj vrsti reakcija, pronalazak se ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već može upotrebljavati i druga jedinjenja molibdena. Mnogobrojna lako rastvorljiva molibdenova jedinjenja mogu se upotrebiti u rastvoru radi dodavanja katalizatora nosećem materijalu. Kao primer za takva rastvorna jedinjenja možemo pomenuti molibdenov pentahlorid u rastvoru hlorovodonične kiseline, molibden-oksidi rastvoreni u razvodnjenom amonijaku ili amonijum molibdat rastvoreni u azotnoj kiselini. Druga rastvorna jedinjenja jesu tetrabromid, oksihlorid i bazisni tiocijanat. Jedinjenja molibdena, koja su nerastvorna u vodi ili drugim običnim rastvaračima, mogu se mehanički izmešati sa aluminijum oksidom bilo u mokrom, bilo u suvom stanju.

Tungsten. Tungstenovi oksidi, kao što su seskvioksid W_2O_3 i dioksid WO_2 , koji se stvaraju redukovanjem trioksida WO_3 , naročito su efikasni kao katalizatori za ovde naznačenu vrstu reakcija, ali se pronalazak ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već može upotrebljavati i druga tungstenova jedinjenja. Tungstenov trioksid lako se rastvara u vodenom rastvoru amonijaka, te se tako vrlo zgodno može upotrebiti kao izvor za tungstenske kiseline, koje odgovaraju raznim stepenima hidratisanja trioksida, i koje se mogu pržiti radi stvaranja trioksida. Alternativno, tungstenove kiseline mogu se taložiti iz vodenog rastvora upotrebom amonijum hidroksida, hidroksida alkalnih metala ili njihovih karbonata kao sredstva za taloženje, pri čemu se hidroksidi docnije prže radi dobijanja mešavine trioksida i dioksida, koji će docnije biti redukovani vodonikom ili gasovima i parama pri dodiru sa katalizatorom za vreme izvođenja ovog postupka.

Uran. U pogledu urana, koji je najteži član ove prirodne grupe elemenata, čija se jedinjenja najradije upotrebljavaju kao katalizator, može se uglavnom naznačiti da iako ovaj element daje jedinjenja, čija je katalitička aktivnost relativno vrlo visoka, njegova retkost i skupoća prirodno da otežavaju njegovu široku praktičnu primenu. Uran pokazuje čitav niz oksida, ubrajajući tu dioksid UO_2 , trioksid UO_3 , hidratisani peroksid $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jedan oksid U_3O_8 , koji je karakterističan za peblendu. Makoji od tih oksida može se upotrebiti kao katalizator a takođe i mnoga druga jedinjenja toga elementa.

U pogledu osnovnog katalitičkog materijala, koji se najradije upotrebljava prema ovom pronalasku, neke se predostrožnosti moraju preduzeti, da bi se osiguralo da taj materijal ima odgovarajuće fizičke i hemiske karakteristike, pre nego što se impregnira sa pospešivačima da bi postao efikasniji. U pogledu magnezijum oksida, koji se alternativno može upotrebljavati, on se najradije i najlakše priprema kalciniranjem minerala magnezita, koji se najlakše nabavlja i koji se javlja u masivnoj ili zemljastoj vrsti a vrlo retko u kristalnom obliku, kada su kristali romboedralni. U mnogim prirodnim magnezitima, magnezijum oksid je često zamenjen fero-oksidom u iznosima od nekoliko procenata. Mineral je vrlo čest, i lako se nabavlja u velikim količinama i po prihvatljivoj ceni. Čisto jedinjenje počinje da se raspada već na temperaturi od 350°C . i stvara oksid, mada stupanj raspadanja dostiže praktičnu vrednost tek na mnogo višim temperaturama, obično između 800°C . i 900°C . Magnezitu je sličan dolomit, izmešani karbonat kalcijuma i magnezijuma, ali ovaj mineral nije tako podesan za ovaj postupak, kao relativno čisti magnezit. U mesto prirodnog minerala, može se alternativno upotrebiti i magnezijum karbonat, koji je staložen ili pripremljen hemiskim putem, te se na taj način omogućava njegova upotreba kao aktivnijeg sastojka u nosačima, koji se sastoje od relativno inertnog karaktera, a u nekim slučajevima omogućuje se i stvaranje katalizatora mnogo veće efikasnosti i dužeg trajanja. Nije potrebno da magnezit bude potpuno pretvoren u oksid, ali je po pravilu poželjno da se pretvaranje izvede bar preko 90%, to jest, da bude manje od 10% zalog karbonata u kalciniranom materijalu.

Aluminijum oksid pripremljen regulisanom kalcinacijom prirodnog karbonata i hidrata, ili putem hemiskih postupaka za taloženje, sam po sebi je već dobar katalizator za pospešavanje dehidrogenacije gasovitih parafina između vrlo širokih granica temperature. Ipak, čitavim nizom eksperimenata bilo je utvrđeno da se ta njegova katalitička aktivnost vrlo mnogo može povećati dodavanjem pospešavajućih supstancija u malim količinama, obično u iznosu manjem od 10% po težini oksida.

Aluminijum oksid, koji će se upotrebiti kao osnovni materijal za izradu katalizatora za ovaj postupak, može se dobiti od prirodnih minerala ili ruda, kao što su boksit ili karbonati, na primer, dawsonit, putem pravilne kalcinacije; ili se može pripremiti taloženjem aluminijum hidroksida

iz rastvora aluminijum sulfata ili raznih sljpsa, posle čega se talog od aluminijum hidroksida dehidriše uticajem toplote, a obično je poželjno i od koristi da se on još tretira vazduhom ili drugim gasovima, ili drugim kakvim sredstvima da bi se aktivisao pre upotrebe. U prirodi se nalaze dva hidrirana oksida aluminijuma, i to boksit, čija je formula $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, i diaspor $Al_2O_3 \cdot H_2O$. U oba ta oksida seskioksid gvožđa može delimično da zamenjuje aluminijum. Ta dva minerala ili odgovarajući oksidi proizvedeni od staloženog i pogodno aktivisanog aluminijum hidroksida, mogu se vrlo lako iskoristiti za izradu katalizatora za ovaj postupak, i u nekim slučajevima dali su najbolje rezultate u upoređenju sa jedinjenjima, čija je upotreba ovde obuhvaćena. Mineral dawsonit, čija je formula $Na_3Al(CO_3)_3 \cdot 2Al(OH)_3$, jeste drugi mineral, koji se može upotrebiti kao izvor za aluminijum oksid.

U završnom stupnju pripreme aluminijum oksida kao osnovnog katalizatora, najbolja praksa jeste da se on za neko vreme prži na temperaturama u granicama, koje se primenjuju za prženje magneta, to jest, između 800° do $900^\circ C$. Time se verovatno ne postiže potpuno dehidrisanje hidroksida, ali se verovatno dobija katalitični materijal vrlo velike jačine i poroznosti, tako da je sposoban da se dugo odapire razornom dejstvu radnih i regeneracionih uslova, koje ima da izdrži. U slučaju glina, koje se mogu upotrebiti kao noseći katalitički materijal za nošenje pospešivača, najbolji je materijal onaj, koji je bio tretiran kiselinom da bi postale više silikate. Taj se materijal može izdrobiti u zrnevlje, ili se može presovati u željeni oblik pre ili posle dodavanja pospešivača, pošto taj materijal obično teži da se sprši pod dejstvom mehaničkog pritiska. Dodavanjem izvesnih od pospešivača, međutim, postiže se izvesno vezujuće dejstvo, tako da presovani materijal može biti upotrebljen bez bojazni od strukturnog raspadanja u radu.

Najopštiji način za dodavanje pospešavajućeg materijala odabranim nosećim katalizatorima, koji, ako su pravilno pripremljeni, imaju vrlo veliki adsorptivni kapacitet, jeste da se pripremljeno zrnevlje, približne veličine prolaska kroz sito od 1,6 do 8 rupa na cm^2 , razmuti u rastvore soli, koje će dati željena pospešavajuća jedinjenja prilikom prženja pod podesnim uslovima. U nekim slučajevima, zrnevlje se može samo razmutiti u mlakim ili toplim rastvorima soli, dok se rastvorena jedinjenja ne sakupe na delićima usled adsorpcije ili

okluzije, posle čega se delići izdvoje od suviška rastvarača, isperu se sa vodom da se otkloni suvišak rastvora, pa se zatim prže radi dobijanja taloga željenog pospešivača. U slučajevima nekih jedinjenja koja su relativno teško rastvorna, može biti potrebno da se rastvor dodaje u sukcesivnim delovima adsorbirajućem osnovnom materijalu uz međuvremeno grejanje, da se otera rastvarač, te da bi se na taj način dobila potrebna količina pospešivača u talogu po površini i u porama osnovnog katalizatora. Temperature, koje će se primenjivati za sušenje i kalciniranje, posle dodavanja pospešivača iz rastvora, zavisice jedino od individualnih karakteristika jedinjenja, koje se dodaje, te se ne mogu dati opšte granice temperature za ovaj postupak, odnosno stupanj u postupku prema ovom pronalasku.

U nekim slučajevima, pospešivači se mogu staložiti iz rastvora dodavanjem taložnih sredstava, koji će prouzrokovati sleganje rastvorenog materijala na katalizatorsko zrnevlje. Po pravilu, postupci mehaničkog mešanja ne primenjuju se rado, mada u nekim slučajevima kod hidrata ili lako topljivih jedinjenja oni mogu biti izmešani sa određenim proporcijama osnovnog katalizatorskog materijala i ravnomerno kroz njega rasprostretj za vreme dok je taj materijal u stanju fluksiranja ili topljenja.

Što se tiče relativnih proporcija između osnovnog katalitičkog materijala i pospešavajućeg materijala, može se navesti da uopšte ovaj poslednji iznosi manje od 10% po težini celokupne kompozicije. Dejstvo na katalitičnu aktivnost osnovnog katalizatora, koje se proizvodi raznim procentima makojeg datog jedinjenja ili mešavine jedinjenja staloženih na njemu, nije stvar tačnog proračuna već se ima utvrditi putem eksperimenata. Vrlo se često znatna povećanja u katalitičnoj efikasnosti mogu postići staloživanjem svega 1% do 2% pospešavajućeg materijala na površini i u porama osnovnog katalizatora, mada je opšta prosečna cifra približno 5% .

Pri izvodenju dehidrogenacije alifatičnih ugljovodonika prema postupka ovog pronalaska, čvrsta katalitička kompozicija pripremljena prema napred naznačenim alternativama upotrebljava se kao popunjavajući materijal u nekoj reakcionoj cevi ili komori i to u obliku delića uravnomerene veličine ili malih dramlija, pa se ugljovodonični gas ili pare, koji se imaju dehidrogenisati, propuštaju kroz katalizator, pošto su bili zagrejani do odgovarajuće temperature, i pod određenim

pritisakom a za vreme trajanja dodira, koji odgovaraju postizanju željenih rezultata. Katalizatorska cev ili komora može se spojiti zagrevati, ako se to želi, da bi se održala pravilna reakciona temperatura.

Kao alternativni način, koji se često pretpostavlja drugim, za iskorišćenje katalizatora kao što je ovde bilo naznačeno, sastoji se u tome, što se katalizatorski materijal može upotrebljavati kao popunjavajući materijal u obliku cigala ili naročito presovanih predmeta, ili kao prevlaka na ciglama ili drugim predmetima u pečima regenerativnog tipa, koje se alternativno ispaljuju pa zatim iskorišćuju kao zagrevajuće sredstvo da se obave željene konverzione reakcije. Pri takvom izvodenju, izvesna regenerativna komora može se ispuniti sa alternativnim slojevima od običnog nerefraktivnog materijala podesnog oblika, i od katalitičkog materijala. U ovom načinu rada, toplota, koja je potrebna za dehidrogenirajuće reakcije dodaje se za vreme regenerativnog perioda, koji se mora upotrebljavati u svakom slučaju, radi periodičnog otklanjanja ugljeničnog taloga na katalitičnoj površini.

Nadeno je za bitno po efikasnu i selektivnu dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika, kada se upotrebljavaju katalizatori ovde opisanog tipa, da gasoviti ili paroviti materijal bude bitno slobodan od vodene pare. Ako bi uočljivi iznosi vodene pare bili prisutni, katalitička aktivnost trpi od toga, tako da se aktivni katalitički život skraćuje, usled čega potreba za regeneracijom postaje sve češća, te se mnogo brže dođe do tačke, kada regeneracija više ne pomaže. Razlozi za ovu pojavu nisu sasvim jasni, ali se može pretpostavljati da to dolazi od izvesnog stepena hidracije aktivnijih katalitičnih sastojaka mešavine ili hidracije nosećeg materijala kao što su aluminijum oksid ili magnezijum oksid.

Izlazeći gasovi iz cevi ili komore mogu se propuštati kroz selektivne rastvarače da bi se spojili sa, ili bi upili nezasićene ugljovodonike, koji su proizvedeni prethodnim stupnjem. Mono-olefini mogu se selektivno polimerisati podesnim katalizatorima, mogu se naterati da alkiliraju druge ugljovodonike kao što su aromatični, ili se mogu neposredno tretirati hemiskim reagensima da se dobiju poželjni i komercijalno vredni derivati. Diolefini ili derivati diolefina mogu se katalitički kondenzovati ili polimerisati da bi se stvorili proizvodi slični sintetičkoj gumi, kao što je to već napred bilo naznačeno. Posle izdvajanja olefina iz parovitih proizvoda, zaostali gasovi se mogu ponova vraćati radi tretiranja dehidrogenacijom sa ili bez

izdvajanja vodonika.

Članovi ovde opsiane grupe katalizatora selektivno deluju pri izdvajanju dva vodonikova atoma iz molekula alifatičnih ugljovodonika da bi se proizveli odgovarajući nezasićeni pravolančani proizvodi bez ikakvog potpomaganja u vidnom stepenu nepoželjnih pobočnih reakcija; baš usled toga, ti katalizatori pokazuju neobičnu dugotrajnost svoga delovanja, kao što će se to videti iz docnije navedenih primera. Kada se, međutim, njihova aktivnost smanji, mogu se vrlo lako regenerirati jednostavnom oksidacijom pomoću vazduha ili drugih oksidišućih gasova pri osrednje visokim temperaturama, obično u granicama, koje se primenjuju za dehidrogenišuće reakcije. Ovom se oksidacijom vrlo efektivno otklanjaju čak i tragovi ugljeničnog taloga, koji je zagadivao površinu delića i smanjivao njihovu efikasnost. Karakteristično je za ovde opisane vrste katalizatora, da se oni mogu uzastopno regenerirati bez vidnog gubitka svoje poroznosti ili katalitičke efikasnosti.

Sledeće primere dajemo radi prikaza selektivnog karaktera dehidrogenišućih reakcija, proizvedenih katalizatorima iz ovde opisane grupe, mada su oni izabrani iz vrlo velikog broja takvih primera, te se ne može uzeti da su prikazani radi neopravdanog ograničenja inače vrlo širokog opsega ovog pronalaska.

Prvi primer:

Opšti postupak za pripremu i izradu katalizatora bio je da se amonijum molibdat rastvori u koncentrisanom amonijaku i da se taj rastvor upotrebi kao sredstvo za dodavanje molibdenovog oksida nosećem materijalu. 20 delova po težini amonijum molibdata bilo je rastvoreno u približno 50 delova po težini koncentrisanog rastvora amonijaka u vodi i taj je rastvor zatim bio razblažen dodavanjem približno jednake zapremine vode. Taj je rastvor zatim bio dodat u približno 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je bio proizveden kalciniranjem boksita na temperaturi od približno 700°C., mlevenjem i prosejavanjem da se dobije zrnavlje, koje prolazi kroz sito od 3 do 5 rupa na cm.² Upotrebljavajući navedene proporcije, aluminijum oksid apsorbovao je ceo rastvor, te je zrnavlje bilo prvo sušeno na temperaturi od 100°C. za vreme od oko 2 časa, pa je temperatura zatim bila povišena do 350°C., u periodu od osam časova. Posle ovog kalcinirajućeg tretiranja, zrnavlje je bilo stavljeno u reakcionu komoru, i molibdenovi oksidi redukovani

u struji vodonika na oko 500°C., posle čega je zrnevlje bilo spremno za upotrebu.

Katalizator, pripremljen na gore opisani način, bio je upotrebljen za dehidrogenaciju propana. Ovaj je gas bio propušan kroz katalizator na atmosferskom pritisku i temperaturi od 500°C. Izlazeći gasovi, nastali posle reakcije bili su analizirani i bilo je nadeno da sadrže od 10 do 15% propilena i relativno male količine etilena, što pokazuje da je katalizator bio selektivan pri pospešavanju dehidrogenacije a nije vršio demetanaciju.

Drugi primer.

Katalizator je bio pripremljen dodajući prvo trioksid hroma aktivisanom aluminijum oksidu i to praveći kašu pomoću bromne kiseline; kaša je zatim bila potpu-

no osušena, pa je trioksid bio redukovano u seskioksid na temperaturi od približno 375°C. Tako pripremljeni katalizator sadržavao je 94% po težini aluminijum oksida, 4% po težini seskioksida hroma i 2% po težini vode.

Upotrebljavajući zrnevlje od gornjeg katalizatora, koje je prolazilo kroz sito od 1,6 do 8 rupa na cm², izobuten je bio propušan kroz tretirajući toranj, koji je bio ispunjen tim zrnevljem. Propuštanje je bilo izvedeno pod atmosferskim pritiskom, temperaturama od oko 600°C., i sa brzinom prolaza od 40 do 50 zapremina tornja na čas.

Sljedeća tabela prikazuje prirodu dobijenih rezultata iz analize gasa izvađenog u označena vremena posle početka tretiranja:

Sastav dehidrogenisanih gasova

Vreme posle početka, časova	40,	80,	150,	250,
Izobutilen, %	24,6	23,5	24,6	24,6
Drugi butilena i propilena, %	6,3	5,2	5,4	5,9
Etilena, %	2,2	2,3	4,6	2,1
Parafina, (poglavito izobutana) %	35,0	37,1	35,4	38,4
Vodonika, %	31,9	31,9	30,0	29,0

Iz prednjih podataka može se videti da dehidrogenacija vrlo blizu odgovara proračunatom ekvilibrijumu mešavine na 600°C. koja bi trebala da sadrži 33% vodonika, 33% butana, 33% butilena. Bitno 50% prvobitnog izobutana bilo je pretvoreno u olefine i vodonik.

Mora se pri tome zapaziti, da je katalitička aktivnost ostala bitno postojanom za period tretiranja u dužini od približno 10 dana.

Treći primer:

Postupak za izradu katalizatora bio je da se rastvori amonijum tungstat u vodi i da se taj rastvor upotrebi kao sredstvo za dodavanje tungstenovih oksida nekom nosećem materijalu. 15 delova po težini amonijum tungstata bilo je rastvoreno u približno 100 delova po težini vode, i rastvor je zatim dodat u oko 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, dobijenog kalciniranjem boksita na temperaturi od oko 700°C., posle čega je usledilo mlevenje i prosejavanje da se dobije zrnevlje koje prolazi kroz sito od 3 do 5 rupa na cm. Upotrebljavajući navedene proporcije, aluminijum oksid je tačno apsorbovao ceo rastvor, te je zrnevlje prvo bilo sušeno na 100°C., za vreme od oko 2 časa, pa je temperatura bila povišena do 350°C., u periodu od osam časova. Posle

ovog kalcinirajućeg tretiranja, zrnevlje je bilo stavljeno u jednu reakcionu komoru, i tungstenovi oksidi redukovani u struji vodonika na oko 500°C, kada je ono bilo spremno za upotrebu. Normalni butan bio je propušan kroz katalizatorsku komoru brzinom, koja je odgovarala ukupnom trajanju dodira od pet sekundi. Sastav izlazećih gasova na toj temperaturi prikazan je kolonom 1 u sledećoj tabeli. Kolona 2 iste table prikazuje rezultate dobijene na 600°C., i trajanjem dodira od dve sekunde.

Jedinjenje:	1	2
Butilena,	14,7	20,0
Vodonika,	15,0	27,0
Metana i etana,	0,6	2,4
Propana,	0,0	1,8
Propilena,	0,0	0,8
Etilena,	0,4	0,1
Normalnog butana,	69,8	47,0

Četvrti primer:

Pri pripremanju katalizatora za katalitičku dehidrogenaciju, 100 delova po težini zrnevlja aluminijum oksida, koje je bilo aktivisano i prosejano kroz sito od 2,4 do 4 rupe na cm², bilo je dodato u 50 delova po težini 10%-nog rastvora hromovog trioksida u vodi na sobnoj temperaturi. Posle mešanja od nekoliko trenutaka, mala količina pretekla tečnosti bila je oce-

dena i delići su bili prvo sušeni na temperaturi od 100°C., pa zatim na temperaturi od približno 220 do 230°C. Na ovaj način najveći deo rastvorenog hromovog trioksida bio je upijen od strane zrnavlja aluminijum oksida.

Upotrebljavajući katalizator pripremljen na gore opisani način, mešavina od približno jednakih delova alfa i beta butana bila je dehidrogenirana na temperaturi od 600°C., pritisku od 0,25 atmosfera i trajanjem dodira od 0,65 sekundi. U dobijenim proizvodima, koji su bili kondenzovani rashlađivanjem na -80°C., nađeno je da ima 1,3-butadiena u koncentraciji od oko 35 od sto, što odgovara dobitku od oko 20 procenata, računato prema materijalu punjenja. Identifikacija je obavljena pomoću reakcije sa maleinskim anhidritom, a još dalje identifikacija obavljena je stvaranjem jedinjenja 1, 2, 3, 4-tetra-bromobutana.

Peti primer:

Ovaj se primer daje da se prikaže mogućnost primene ovde opisane vrste katalizatora pri dehidrogenaciji normalno tečnih mono-olefina. Katalizator je bio pripremljen na isti opšti način, kako je opisano u prvom primeru, upotrebljavajući magnezijum oksid umesto aluminijum oksida, i nešto veći procenat molibdenovih oksida.

Upotrebljavajući taj katalizator, izomerni amilen-izopropiletilen bio je propuštan preko katalizatora na temperaturi od 600°C. pri apsolutnom pritisku od 0,25 atmosfera i trajanjem dodira od 0,45 sek. Glavni proizvod bio je jedinjenje izopren, koji je proizveden u dobitku od oko 22% po težini kao rezultat jednokratog propuštanja kroz katalizator. Izopren je pozitivno identifikovan izdvajanjem cis-5-metil-2-tetrahidrophtalnog anhidrita (čija je tačka topljenja 61-62°C.) reakcijom između dobijene tečnosti i maleinskog anhidrita. Tečni proizvodi su bili tretirani sa natrijumom da se dobije viskozni materijal sličan gumi.

Šesti primer:

Upotrebljavajući katalizator pripremljen kao u trećem primeru, mešavina od približno jednakih delova alfa i beta butilena bila je dehidrogenisana na temperaturi od 610°C., pritisku od 0,25 atmosfere i trajanjem dodira od 0,75 sekundi. U proizvodima koji su bili kondenzovani na temperaturi od -80°C., nađeno je da ima 1,3-butadiena u koncentraciji od oko 32 od sto, što odgovara dobitku od oko 19 procenata računato prema materijalu pu-

njenja. Identifikacija je obavljena pomoću reakcije sa maleinskom anhidritom, a još dalje stvaranjem jedinjenja 1, 2, 3, 4-tetra-bromobutana.

Prednji opis i prikazani primeri jasno pokazuju karakter i opseg ovog pronalaska i rezultate, koji se mogu očekivati pri njegovoj primeni na alifatične ugljovodonike, ali ni jedan ni drugi deo nije dat u nameri da se neopravdano ograniči inače vrlo široki opseg ovog pronalaska.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za dehidrogenaciju alifatičnih ugljovodonika da se proizvedu njihovi nezasićeni derivati, naznačen time, što se pomenuti alifatični ugljovodonici podvrgavaju, na dehidrogenirajućim temperaturama, dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje poglavito od većih proporcija po težini nosećeg materijala relativno slabe katalitičke aktivnosti, koji nosi manje proporcije po težini metalnih jedinjenja relativno velike katalitičke aktivnosti, koja su odabrana iz grupe jedinjenja elemenata sadržanih u levoj koloni VI grupe periodične tabele, i koja obuhvata hrom, molibden, tungsten (wolfram) i uran.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže bitno najveće proporcije po težini nosećeg materijala relativno slabe katalitičke aktivnosti, odabranog iz grupe koja se sastoji od aluminijum oksida, magnezijum oksida, boksit, montmorilonitskih glina, bentonit skih glina, kizelgura, silicijum oksida (belutka), šamotske cigle i glaukonita, koji nosi manje proporcije po težini odabranih jedinjenja relativno velike katalitičke aktivnosti.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže bitno najveće proporcije po težini nosećeg materijala, koji nosi manje proporcije po težini metalnih oksida relativno velike katalitičke aktivnosti, odabranih iz grupe oksida elemenata sadržanih u levoj koloni šeste grupe periodične tabele, i koja se sastoji od hroma, molibdena, tungstena i urana.

4. Postupak prema makrojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju, na visokim temperaturama u iznosu od 450° do 700° C., apsolutnom pritisku od 0,25 do 7 atmosfera i trajanjem 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 između približnih granica od 450° do 650°C., na približno atmosferskom pritisku i za trajanje dodira od 0,5 do 6 sekundi.

6. Postupak prema makojem od zahteva 1 do 4, naznačen time, što se diolefini proizvode od mono-olefina podvrgavajući te monoolefine dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima na povišenim temperaturama u iznosu od oko 500° do 700°C., pod atmosferskim pritiscima od 0,25 apsolutnih atmosfera i za dužinu trajanja dodira od manje od jedne sekunde.

7. Postupak prema makojem od zahteva 1 do 4, naznačen time, što se diolefini proizvode od parafinskih ugljovodonika, podvrgavajući pomenute parafinske ugljovodonike dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima na povišenim temperaturama u visini od 500° do 700°C., pod pritiscima nižim od atmosferskog, i za dužinu trajanja dodira u iznosu od 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 sadrže bitno najveću proporciju po težini

aluminijum oksida, koji ima relativno malu katalitičku aktivnost, i koji nosi neki oksid relativno velike katalitičke aktivnosti, odabran iz grupe, koja se sastoji od oksida hroma, molibdena, tungstena i urana.

9. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima u obliku presovanih ili drugojačije načinjenih dramfija ili zrnevlja veličine da prolazi kroz sito od oko 1,6 do 8 rupa na santimetar.

10. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima u obliku presovanih delića, na primer, dramfija, klikera, piljaka i tome slično.

11. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže veće proporcije po težini nosećeg materijala relativno slabe katalitičke aktivnosti, koji nosi odabrana jedinjenja relativno velike katalitičke aktivnosti i to u količini manjoj od 10% po težini celokupnog katalizatora.

12. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, još dok su u parovitom stanju i bitno u odsustvu vode.

