

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 10 (2)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14372

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

Postupak za tretiranje goriva za motore.

Prijava od 26 februara 1937.

Važi od 1 aprila 1938.

Ovaj se pronalazak odnosi na tretiranje goriva za motore sa malom antidetonatorskom vrednosti, kao što su benzini dobijeni neposredno iz parafinskih sirovih ulja, mada se ovaj postupak može takođe primeniti i za popravku antidetonatorske vrednosti odgovarajućih benzinskih frakcija, čija je antidetonatorska vrednost već prilična, kao što je to karakteristično za benzine iz sirovina sa naftenskom osnovom, i onih, koji su dobijeni pomoću postupaka za krakiranje (razlaganje).

U bližem smislu, ovaj se pronalazak odnosi na naročiti postupak za katalitično krakiranje ili pretvaranje, koji se najradije izvodi na običnom atmosferskom pritisku, ali koji se može izvoditi, u nekim slučajevima, i pod pritiskom većim od atmosferskog, do otprilike 35 atmosfera, i u stvari je jedno poboljšanje nad uobičajenim postupcima za reformisanje benzina pod visokim pritiskom, i to poboljšanje ogleda se u minimum običnog krakiranja i u povećanju dobitka u proizvodu sa velikom antidetonatorskom vrednosti. Drugi ciljevi i preimućstva biće izloženi u sledećem opisu bitnih detalja ovog postupka.

Kao opšte pravilo, antidetonatorska vrednost jedne mešavine ugljovodoničnog motornog goriva, povećava se sa njenim sadržajem olefinskih i cikličnih (naročito aromatičkih) jedinjenja, mada se ovo pravilo ne može uzeti kao apsolutno tačno, pošto su eksperimenti sa čistim jedinjenjima pokazali da je i njihova antidetonatorska vrednost takođe jedna funkcija takvih činjenica, kao što su dužina pravih lanaca u parafinskim ugljovodonicima, položaj dvojnih veza u odgovarajućim olefinima,

stepen delimične ili potpune zasićenosti cikličnih ugljovodonika i prisustvo majušnih količina materija, koje mogu imati ubrzavajući ili usporavajući uticaj na brzinu sagorevanja goriva. Prema tome, mada se uopšte može reći da se antidetonatorska vrednost goriva povećava gubitkom vodonika, kao što se to dešava pri postupcima za reformisanje, mogu se obaviti i druge reakcije, čije razvijanje nije tako dobro poznato ili nije dobro definisano, na primer: izomerizacija, koja obuhvata stvaranje zasićenih ili nezasićenih ugljovodonika razgranatih lanaca, i stvaranje ugljovodonika sa izmešanim lančanim i cikličnim karakterom.

U jednom primernom izvođenju ovog pronalaska, postupak obuhvata tretiranje ugljovodoničnih motornih goriva ili njihovih frakcija u zagrejanom parovitom stanju na temperaturama i za dužinu vremena, kod kojih će se desiti vrlo malo krakiranja u odsustvu složenih katalizatora, a u prisustvu katalizatora, koji se u glavnom sastoje od refrakturnog materijala vrlo male katalitične snage, koji u sebi nosi vrlo majušnu proporciju jedinjenja onih elemenata, koji se nalaze u levim nizovima grupa IV, V i VI periodične tabele, a koja jedinjenja imaju relativno snažno katalitično dejstvo.

Postupak je u bitnosti postupak za dehidrogenaciju (gasovi koji se stvaraju odlikuju se relativno visokim sadržajem vodonika), i može se izvoditi na temperaturama, koje se penju od minimuma, na kome se uopšte primećuje pojava dehidrogenacije, do jednog maksimuma, na kome se primećuje prekomerno stvaranje ga-

sova. Pri višim temperaturama, postupak nije više bitno dehidrogenacioni postupak. Ovaj se postupak ima razlikovati od običnih reformirajućih postupaka koji rade bez katalizatora, i to zbog naročitog karaktera reakcija, koje se obavljaju, pošto se vrlo malo krakiranja vrši u običnom smislu reči, pri čemu se obično pojavljuju vrlo velike količine metana i drugih lakih gasovitih ugljovodonika u razvijenim gasovima, što je znak da je izvršeno razlaganje ili raskidanje ugljeničnog lanca.

Ovaj se pronalazak odlikuje upotrebom naročite grupe složenog katalitičnog materijala, čija je osnova u glavnom od izvesnih refraktornih oksida i silikata, koji sami po sebi imaju vrlo malu katalitičnu aktivnost pri reakcijama, koje dolaze u obzir, ali koji se vrlo mnogo poboljšavaju dodavanjem izvesnih pospešivača ili sekundarnih katalizatora u majušnim proporcijama. Ovaj osnovni noseći materijal najradije se bira od čvrstog i refraktornog karaktera, koji je sposoban da se odupre vrlo teškim uslovima, pod kojim takvi katalizatori moraju da rade, naročito u pogledu temperature za vreme rada i u pogledu generacije pomoću vazduha ili drugih oksidišućih gasnih mešavina, kada se takav materijal zagadi ugljeničnim talogom posle produžene upotrebe. Kao primer za materijal, koji se može upotrebiti u zrnastom obliku radi nošenja najradije upotrebljivanih katalitičnih substanca, može mo naznačiti sledeće:

Magnezijum oksid
Aluminijum oksid
Boksit,
Bentonit — ilovače,
Glaukonit (zeleni pesak),
»Montmorillonite« ilovače
Kieselguhr,
Zdobljene šamot-cigle,
Zdrobljeni belutak (silicijum oksid).

Naznačeni magnezijum i aluminijum oksidi mogu se smatrati kao osnovni katalitični materijal, koji može imati sam po sebi izvesno malo specifično dehidrogenaciono i reformišuće dejstvo, ali koji biva znatno poboljšan u tome smislu, dodavanjem katalitički mnogo aktivnijih pospešivača.

Makoji od tih oksida može se pripremiti regulisanim kalcinacijom bilo podešnih ruda ili minerala, bilo jedinjenja pripremljenih hemiskim putem, a koja ostavljaju okside, prilikom sagorevanja. Kao opšte pravilo, magnezijum oksid se najzgodnije daje pripremiti od minerala magnezita, a aluminijum oksid se takode može lako dobiti prženjem rudača kao što su boksit i diaspor, čija je opšta formula

$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ i $Al_2O_3 \cdot H_2O$. U sledećem stavu pozabavićemo se malo više ovim osnovnim materijalom i najradijijim načinom za njihovu pripremu.

Magnezijum oksid proizvodi se regulisanom kalcinacijom prirodnog magnezita, i sam po sebi je već prilično dobar katalizator naročito za povećanje jačine i za regulisanje karaktera reformišućih reakcija u nafti i to preko prilično velikog opsega temperatura. Ipak, vrlo velikim nizom eksperimenata mi smo utvrdili da se ovo katalizatorsko dejstvo može mnogo poboljšati dodavanjem izvesnih pospešivaćih substanca u vrlo malim količinama, obično u veličini manje od 10% po težini samog oksida.

Mineral magnezit se najobičnije nalazi u masivnom ili zemljanom stanju, a vrlo retko u kristalnom obliku, koji obično imaju romboedralni izgled. U mnogim prirodnim magnezitima, magnezijum oksid može biti zamenjen fero-oksikom do iznosa od nekoliko procenata. Mineral se nalazi skoro svuda i može se lako nabaviti u velikim količinama i po prilično niskoj ceni. Čisto jedinjenje počinje da se raspada i da stvara oksid već na temperaturi od $350^{\circ}C$., mada brzina raspadanja, koja može imati praktične vrednosti, počinje na mnogo višjoj temperaturi, obično oko $800^{\circ}C$., do $900^{\circ}C$. Magnezit je sličan dolomitu, izmešanom karbonatu kalcijuma i magnezijuma, ali ovaj drugi mineral ne daje tako dobru službu kao što je daje relativno čisti magnezit, bar u pogledu ovog pronalaska. Magnezijum karbonat, pripremljen postupkom taloženja ili kakvim drugim hemiskim postupkom, može se uzeti na mesto prirodnog minerala, čime se omogućava njegova upotreba kao aktivnog sastojka mase, koja sadrži noseći materijal relativno inertnog karaktera, a u nekim slučajevima omogućava se i proizvodnja katalizatora mnogo većeg dejstva i dužeg trajanja.

Složeni katalizatori prema ovom pronalasku, koji obuhvataju sastav od vrlo velike proporcije refraktornog nosećeg materijala relativno malog katalizatorskog dejstva i majušne proporcije pospešivaćih katalizatora relativno vrlo velikog katalizatorskog dejstva, mogu se pripremiti jednim nizom relativno jednostavnih stupnjeva, koji odgovaraju uobičajenim laboratorijskim radovima taloženja i adsorpcije. Tako se, na primer, pri izradi nosećeg materijala od aluminijum oksida, staloži aluminijum hidrat pomoću kaustičnih alkalijskih ili karbonata iz rastvora neke aluminijumske soli, na primer, sulfata, nitrata ili hlorida, posle čega se talog filtrira, ispere

i kalcinira pod uslovima koji najbolje omogućavaju proizvodnju poroznog materijala, zatim se sva krupnija parčad samelju i proseju kroz relativno gusto sito, pa se onda dodaju rastvoru neke soli. Da bi se pospešila potpuna adsorpcija soli, rastvori se mogu koncentrisati putem isparivanja u prisustvu adsorbujućeg materijala ili se u nekim slučajevima mogu ispariti do potpune suvoće. U ovom poslednjem slučaju, očividno je da se dobro prodiranje pospešujućeg materijala može potpomoći potpunim mešanjem za vreme perioda sušenja.

U mesto staloženog aluminijum oksida, ovim se pronalaskom obuhvata i predviđa i upotreba manje ili više nečistog aluminijum oksida, kao što je onaj, dobijen iz mineralnih taloga, obuhvatajući tu i boksit, čija je približna formula $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, i koji može sadržavati izvesan procenat seski-oksida gvožđa u izomorfnoj mešavini sa aluminijum oksidom. Drugi aluminijumski mineral, koji nije tako rasprostranjen i koji se može upotrebiti, jeste diaspor, čija je približna formula $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Gvozdjeni oksid može zameniti jedan deo aluminijuma u tome mineralu. Još jedan dru-

gi mineral, koji može poslužiti kao izvor aluminijum oksida, jeste davzonit (dawsonite), čija je formula $Na_2Al(CO_3)_3 \cdot 2Al(OH)_3$. Prženjem ovog jedinjenja na podesnoj temperaturi, dobija se jedan oksid, koji sadrži razne iznose natrijum karbonata.

Pospešivači, koji se mogu upotrebiti sa osnovnim katalizatorskim materijalom prema opsegu ovog pronalaska, obuhvataju uopšte jedinjenja a naročito okside izvesnih elemenata, koji zauzimaju tako da kažemo, izvesan određeni položaj na periodičnoj tabeli, i koji se prema tome, mogu klasificirati kao jedna prirodna grupa. Elementi, čija su jedinjenja pokazala da daju najbolje katalizatorske uticaje u reakcijama pri dehidrogenaciji parafina, nalaze se u levim vertikalnim nizovima grupa IV, V i VI, i da bi se ti elementi označili a takode i njihov međusobni odnosni položaj, dajemo sledeću tablicu, koja je skraćeni odsečak periodične tabele elemenata, kakva je danas usvojena. Tablica obuhvata i elemente iz desnih vertikalnih nizova, mada se takvi elementi ne uzimaju za izradu katalizatora prema ovom pronalasku.

GRUPA IV Strana		GRUPA V Strana		GRUPA VI Strana	
Leva	Desna	Leva	Desna	Leva	Desna
Titanijum	(Germanijum)	Venadijum	(Arsenik)	Hrom	(Selenijum)
Cirkonijum	(Kalaj)	Kolumbium	(Antimon)	Molibden	(Telur)
Cer		Tantal		Tungsten	

Elementi, koji su gore naznačeni, i čija se jedinjenja najradije upotrebljavaju za dehidrogenaciju i reformišuću katalizu prema ovom pronalasku, izgleda da se još dalje odlikuju i menjanjem katalizatorske efikasnosti idući s desna na levo, a takode se odlikuju i činjenicom, da su uopšte najefikasniji katalizatori baš jedinjenja elemenata, čiji se oksidi mogu najlakše redukovati. Prema tome, govoreći uopšte, efektivnost katalizatora povećava se od grupe IV ka grupi VI i opada od grupe VI dalje. Postoje i neke nepravilnosti u tim odlikama, naročito u pogledu jedinjenja vanadijumovih, koja su naročito efikasni katalizatori, mada oksid vanadijuma nije baš tako lak za redukovanje, kao što su oksidi najradije upotrebljavanih elemenata iz grupa IV i V.

Uopšte, skoro sva jedinjenja najradije upotrebljavanih elemenata imaće izvesnu katalizatorsku aktivnost pri reformišućim radnjama, mada su, po pravilu oksidi, a naročito niži oksidi, stvarno najbolji katali-

zatori. Katalizatorske kompozicije mogu se pripremiti upotrebljavajući rastvorljiva jedinjenja tih elemenata u vodenom rastvoru ili rastvorima, iz kojih se posle adsorbuju pripremljenim zrnastim nosećim materijalom, ili iz kojih se stalože na noseći materijal putem isparivanja rastvarača. Pronalazak dalje obuhvata i upotrebu katalizatorskih kompozicija, koje su načinjene mešanjem relativno nerastvornih jedinjenja za nosećim materijalom, bilo u mokrom, bilo u suvom stanju. U sledećem stavu naznačena su neka od jedinjenja gore pomenutih elemenata, koja su rastvorljiva u vodi i koja se mogu upotrebljavati za dodavanje katalitičkog materijala nosećem materijalu. Poznati oksidi tih elemenata takode su pobrojani u toj listi.

H r o m :

Najradije upotrebljavani katalizatorski materijal od hroma obuhvata u glavnom mešavine velikih količina inertnog nosećeg materijala sa vrlo majušnim količi-

nama jedinjenja hroma kao što su to na primer, oksidi CrO_3 , CrO_2 , a naročito seskvioksid Cr_2O_3 , koji postaje redukovanjem ona dva viša oksida. Pomenuti oksidi naročito su efikasni kao katalizatori za reakcije ovde naznačenog tipa, ali se ovaj pronalazak ne ograničava na njihovu upotrebu, već može upotrebljavati makoje od katalitično aktivnih jedinjenja hroma, koja se mogu bilo staložiti na noseći materijal iz vodenog ili kojeg drugog rastvora za vreme izrade kompozicije, bilo da se mehaničkim putem izmešaju sa nosećim materijalom u mokrom ili 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 su rastvorljivi u vodi na običnim temperaturama i njihovi se rastvori, prema tome, mogu upotrebiti radi dodavanja takvih jedinjenja raznom nosećem materijalu, koji se može docnije pržiti radi dobijanja ostatka u obliku trioksida, koji se dalje može vrlo lako razlagati i redukovati vodonikom na 250°C ., radi stvaranja zelenog seskvioksida. Ovaj trioksid vrlo se lako redukuje još u prvim stupnjevima destilacije dejstvom pare neke ugljovodonično-benzinske frakcije. Na suprot tome, ako se želi, može se hidroksid hroma staložiti iz vodenog rastvora i uhvatiti na deliće nosećeg materijala, koji se drži u suspenziji u istom rastvoru, što se postiže upotrebom taložećeg materijala kao što su hidroksidi i karbonati alkalnih metala ili amonijuma. Između drugih rastvorljivih jedinjenja koja se mogu dodavati nosećem materijalu iz vodenih rastvora, mogu se pomenuti još i hrom-amonijum sulfat, hloridi hroma, fluorid hroma, hrom-kalijum cijanid, sulfati hroma, dvogube soli hroma i alkalnih metala, kao što su hrom-kalijum sulfat, i soli alkalnih metala raznih hromovih kiselina.

Molibden:

Uobičajena je praksa da se upotrebljavaju katalizatori koji sadrže 2 do 5 procenata po težini nižih molibdenovih oksida, kao što su seskvioksid Mo_2O_3 i dioksid MoO_2 . Mada su naznačeni oksidi naročito podesni kao katalizatori za reformišuće reakcije, ovaj se pronalazak ne ograničava na njihovu upotrebu, već se mogu upotrebljavati i druga jedinjenja molibdenova. Mogu se upotrebljavati mnogobrojna rastvorljiva jedinjenja molibdenova u vodenom ili kojem drugom rastvoru radi dodavanja nosećem materijalu. Kao primer za takva rastvorljiva jedinjenja, može se naznačiti molibdenov pentahlorid u rastvoru hlorovodoničnoj kiselini, molibden oksid rastvoren u razvodenom amonijaku, ili azotna kise-

lina i molibdat amonijuma. Druga rastvorljiva jedinjenja jesu tetrabromid, oksihlorid i bazisni tiocijanat. Molibdenova jedinjenja koja nisu rastvorljiva u vodi ili u drugim prostim ili običnim rastvaračima, mogu se izmešati mehaničkim putem sa aluminijumovim oksidom bilo u suvom, bilo u mokrom stanju.

Tungsten (Wolfram) :

Tungstenovi oksidi kao seskvioksid W_2O_3 i dioksid WO_2 , koji postaje redukovanjem trioksida WO_3 naročito su efikasni kao katalizatori pri reformišućim reakcijama, mada se ovaj pronalazak ne ograničuje samo na njihovu upotrebu, već se mogu upotrebiti i druga tungstenova jedinjenja. Tungstenov trioksid rastvara se lako u vodenom rastvoru amonijaka, te se vrlo lako može upotrebiti kao krajnji izvor tungstenske kiseline, odnosno, tungstenskih kiselina, koje odgovaraju raznim stepenima hidracije trioksida i koje se mogu pržiti radi stvaranja trioksida. Na suprot tome, tungstenske kiseline mogu se staložiti iz vodenih rastvora upotrebom hidroksida ili karbonata amonijuma ili alkalnih metala kao taložnog sredstva, pri čemu se hidroksid docnije prži radi stvaranja mešavine trioksida i dioksida, koji se mogu redukovati vodonikom ili gasovima i parama u dodiru sa katalizatorom pri redovnom izvođenju postupka.

Vanadijum:

Mogu se upotrebljavati katalizatori koji sadrže 2 do 5 procenata po težini nižih oksida vanadijumovih, kao što su seskvioksid V_2O_3 i tetroksid V_2O_4 . U nekim slučajevima može biti prisutno i nešto monoksida VO. Naznačeni oksidi vrlo su efikasni kao katalizatori pri reformišućim reakcijama, ali se pronalazak ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već se mogu upotrebljavati i druga vanadijumova jedinjenja. Tako se mogu upotrebljavati i rastvori vanadata amonijuma i alkalnih metala radi dodavanja vanadijumovih jedinjenja nosećem materijalu; isto se tako može upotrebiti i rastvorljivi vanadil-sulfati i vanadijum nitrat i karbonat. Vanadati zemnoalkalnih elemenata mogu se izmešati mehaničkim putem, a tako isto i vanadijumovi halidi. Oksidi se mogu upotrebiti kao takvi, ili oni koji se stvore redukovanjem ili razlaganjem drugih vanadijumovih jedinjenja, i oni se najradije iskorisćavaju.

Kolumbijum:

Noseći materijal koji je načinjen na odgovarajući način, samelje se radi dobi-

janja zrnevlja prilično male veličine, da može da prođe kroz sito od 1,5 do 8 rupa na cm^2 , i to se zrnevlje stavi da apsorbuje ona vanadijumova jedinjenja, koja će, pri zagrevanju do odgovarajuće temperature, uzeti potreban sastav. To se obavlja tako, što se zrnevlje nosećeg materijala između sa vodenim rastvorima kolumbijumovih jedinjenja u toplom stanju, kao na primer, sa izmešanim fluoridom kolumbijuma i kalijuma, čija je formula $\text{CbOF}_3 \cdot 2\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, i koji je dovoljno rastvorljiv u vodi, da se može upotrebiti kao izvor za kolumbijski katalizator. Druga rastvorna jedinjenja, koja se mogu upotrebiti za stvaranje katalizatorskih taloga koji sadrže kolumbijuma, jesu razni kolumbati alkalnih metala. Još i druga jedinjenja kolumbičnih kiselina, obuhvatajući tu i soli zemnoalkalnih i teških metala, mogu se rasprostrti kroz noseći materijal pomoću mehaničkog mešanja sa takvim nosećim materijalom bilo u mokrom, bilo u suvom stanju. Među takva jedinjenja obuhvaćene su i soli zemno-alkalnih metala i teških metala. Kao opšte pravilo može se uzeti da su niži oksidi najbolji katalizatori. Oksid koji postaje raspadaњem takvog jedinjenja kao što je pentahidroksid jeste najvećim delom pentoksid Cb_2O_5 . Međutim, ovaj oksid biva redukovani najvećim delom od strane vodonika ili gasovima i parnim proizvodima koji postaju pri reformišućim reakcijama u prvim stupnjevima postupka, tako da bitni katalizatori za najveći deo perioda njihovog služenja, jesu očevidno niži oksidi kao CbO_2 , Cb_2O_3 a moguće i CbO .

Tantal:

Tantalova jedinjenja, na primer, pentoksid Ta_2O_5 i tetroksid Ta_2O_4 , a moguće i seskvioksid Ta_2O_3 , koji nastaju redukovanim pentoksida, vrlo su efikasni katalizatori za ovdje izloženu vrstu reformišućih reakcija, ali se pronalazak ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već se mogu upotrebiti i druga katalitično aktivna tantalova jedinjenja. Fluorid tantala i dvogubi fluorid tantala i kalijuma, čija je formula TaK_2F_7 , rastvorljivi su u vodi i mogu se vrlo zgodno upotrebiti u vodenom rastvoru kao krajnji izvori oksida, koji će postati prženjem staloženog hidroksida radi stvaranja pentoksida, delimičnog redukovanja ovog oksida vodonikom ili gasovima i parama u dodiru sa katalizatorom pri normalnom izvođenju ovog postupka. Tantalov pentahidroksid može se staložiti iz rastvora dvogubog fluorida upotrebljavajući hidrokside anomijuma ili alkalnih metala ili njihovih karbonata kao sredstvo za taloženje. Hidrat se docnije prži radi stva-

ranja pentoksida, koji se može delimično redukovati kao što je to napred bilo rečeno.

Titan:

Jedinjenja, koja će u krajnjoj liniji dati titanske katalizatore pri zagrevanju do odgovarajuće temperature, absorbuju se mešajući zrnasti noseći materijal sa toplim vodenim rastvorima rastvorljivih titanovih jedinjenja, kao što je, na primer, titanov nitrat čija je formula $5\text{TiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$, koji je rastvorljiv u toploj vodi i može se lako upotrebiti kao izvor za titanove okside. Druga rastvorljiva jedinjenja, koja se mogu upotrebljavati za pripremu katalizatorskih taloga, koji sadrže titana, jesu razni titanati alkalnih metala. Druga jedinjenja titanijumovih kiselina obuhvatajući tu i jedinjenja zemno-alkalnih i teških metala, mogu se rasprostrti kroz noseći materijal mehaničkim mešanjem bilo u mokrom, bilo u suvom stanju. Oksid koji postaje razlaganjem takvih jedinjenja kao što su nitrat i heksahidrat, jeste u glavnom titanov dioksid TiO_2 . Ovaj oksid, međutim, samo se delimično redukuje vodonikom ili gasovima i parovitim proizvodima, koji nastaju razlaganjem i raspadaњem monolefina koji se tretiraju u prvim stupnjevima reakcije, tako da se vrlo lako može smatrati da je glavni katalizator i za najveći deo trajanja služenja u bitnosti i u najvećoj količini baš seskvioksid Ti_2O_3 . Redukovani oksid je obično najbolji katalizator.

Cirkon:

Rastvorljiva jedinjenja cirkonova, koja se mogu upotrebiti kao primarni izvori katalitičnog materijala u vodenom rastvoru, obuhvataju slabo rastvorljivi cirkonamoniјum fluorid, tetrafluorid, fluorid, jodid i naročito lakše rastvorljive selenat i sulfat. Kristalni selenat ima formulu $\text{Zr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a sulfat, koji je rastvorljiviji, ima za formulu $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kao što je to slučaj i sa drugim pomenutim elementima, tetrahidroksid se može staložiti iz rastvora sulfata ili koje druge rastvorljive soli na površinu i u pore aktivnog zrnastog nosećeg materijala putem dodavanja alkalnih karbonata ili hidroksida kao taložnog materijala. Posle toga, cirkonov hidroksid prži se da se dobije dioksid. Glavni oksid cirkona jeste njegov dioksid i postoji vrlo malo verovatnoće da postoji i njegov monoksid, pošto se dioksid ne može redukovati vodonikom pri osrednjim temperaturama, a bilo je dokazano da ugljenik u električnoj peći redukuje dioksid neposredno u metal.

Cer:

Pravilno pripremljeni i aktivisani noseći materijal samelje se i proseje, da se dobije zrnavlje relativno male veličine, da prođe kroz sito od približno 1,5 do 8 rupa na cm^2 , i to se zrnavlje učini da apsorbuje jedinjenja, koja će u krajnjoj liniji i pri zagrevanju do odgovarajuće temperature, dati cerova jedinjenja, što se postiže mešajući to zrnavlje sa vrelim vodenim rastvorima rastvorljivih cerovih jedinjenja, kao što su na primer, cerijum nitrat, čija formula $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, koji je dovoljno rastvoran u vreloj vodi, da se može lako upotrebiti kao izvor za cerijumove okside. Druga rastvorljiva jedinjenja, koja se mogu upotrebiti da se dobiju katalizatorski talozi, koji sadrže cerijuma, jesu razni cero-nitrati alkalnih metala, kao na primer, natrijum cero-nitrat, čija je formula $2\text{NaNO}_3 \cdot \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Druga jedinjenja cerijumovih kiselina, obuhvatajući tu i jedinjenja zemno-alkalnih i teških metala, mogu se rasprostrti kroz noseći materijal mehaničkim mešanjem bilo u mokrom, bilo u suvom stanju. Po pravilu niži oksidi, kao Ce_2O_7 ili Ce_2O_3 najbolji su katalizatori i oni postaju redukovanjem oksida CeO_3 i CeO_2 .

Najopštiji način za dodavanje pospešavajućeg materijala najradije upotrebljenom osnovnom katalizatoru, koji, ako se dobro pripremi, ima vrlo veliku upijajuću moć, jeste mešanjem zrnavlja, približne veličine da prolaze kroz 1,5 do 8 rupa na cm^2 , sa rastvorima onih soli, koje će dati željena pospešavajuća jedinjenja posle prženja pod podesnim okolnostima. U nekim slučajevima zrnavlje se može prosto razmutiti u mlakim rastvorima soli dok se rastvorena jedinjenja ne upiju i ne zadrže na deliće bilo adsorpcijom ili okluzijom, posle čega se deliće izdvoje od suviška rastvarača bilo taloženjem ili filtriranjem, zatim se vodom operu da se ukloni suvišan rastvor, pa se zatim prže radi dobijanja željenog pospešavajućeg jedinjenja. Kod nekih jedinjenja koja su slabo rastvorna, može biti potrebno da se rastvor dodaje adsorbirajućem osnovnom katalizatorskom materijalu u nekoliko puta uz međuvremeno zagrevanje da se otkloni rastvarač, te da se na taj način dobije potrebna količina pospešavajućeg sredstva stalozenog na površini i u porama osnovnog katalizatora. Temperature, koje će biti upotrebljene za sušenje i za kalcinaciju posle dodavanja pospešivača iz rastvora, zavisice u potpunosti od individualnih osobina jedinjenja, koje se dodaje, te se nikakve granice za tu temperaturu ne mogu dati za ovaj stupanj postupka.

U nekim slučajevima pospešivači se mogu taložiti iz rastvora dodavanjem taložećeg materijala, koji može da učini da se rastvoreni materijal staloži na katalitično zrnavlje. Kao opšte pravilo može se uzeti da se mehaničko mešanje ne smatra kao povoljnije, mada se u nekim slučajevima, kao kod hidratiranih ili lako topljivih jedinjenja, oni mogu mešati sa odgovarajućim proporcijama osnovnog katalizatora i da se ravnomerno raspodele kroz njega za vreme dok se nalazi u rastopljenom stanju.

Što se tiče relativnih proporcija osnovnog katalizatora i pospešivačkog materijala, može se uopšte naznačiti da se pospešivači dodaju uopšte u iznosu manjem od 10% po težini celokupne kompozicije. Uticaj na katalizatorsku aktivnost osnovnog katalizatora, koji može da proizvede razne proporcije makojeg bilo pospešivačkog jedinjenja ili mešavine takvih jedinjenja, koji se na osnovni materijal stalože, nije stvar tačnih proračuna, već je to više stvar određivanja putem eksperimenata. Vrlo se često postižu vrlo znatna povećanja u katalizatorskoj efikasnosti taloženjem samo 1% do 2% pospešivačkog jedinjenja na površinu i u pore osnovnog katalizatora, mada se može uzeti kao opšta prosečna cifra od 5%.

Katalizator tipa prema ovom pronalasku, može se upotrebiti u uobičajenim tekućim postupcima, koji su zajednički za industrijska reformišuća postrojenja ili se može upotrebiti i naročito za to projektovana postrojenja. Najveći deo reformišućih instalacija do danas izraden je po tipu zavojnica i komora, kroz koje se propušta ulje za krakiranje i to tako da ono teče kroz neprekidni cevasti elemenat u kome se manje više brzo popne na temperaturu na kojoj je jačina krakiranja dovoljno velika da odgovara industrijskim potrebama. Zagrejani proizvodi se tada upuštaju u jednu proširenu reakcionu zonu, u kojoj se dovrše konverzije reakcije. Iza ove komore ili reakcione zone, ostatak postrojenja bavi se frakcioniranjem proizvoda uz otklanjanje lakih destilata kao gornjeg proizvoda, vraćanjem natrag u postupak srednjih i delimičnih konvertovanih frakcija i otklanjanjem teških i lako ugljeništih ostataka. U postrojenjima ovog tipa, katalizatori se najzgodnije stavljaju u reakcionu komoru kao sredstvo za popunjavanje, i to obično u obliku na izvesan način obradenih tela, na primer u obliku cilindra ili u obliku zrnavlja veličine, koja prolazi kroz sito od 2,4 do 4 rupa na cm^2 .

Mada je to naročita odlika ovog pronalaska, da se naročito izvesni naznačeni

katalizatori mogu upotrebiti i u postrojenjima za izvođenje normalnog rafinisanja, ti se katalizatori mogu isto tako upotrebiti i u naročitim postrojenjima, kod kojih je izostavljena, na primer, reakciona komora, te se katalizator može da stavi i u cevastom rednom zagreivnom elementu. Usled prisustva katalizatorskog materijala kao popunjujućeg sredstva u zagreivnim cevima, postiže se mnogo bolja raspodela toplote, te se i cevi mogu načiniti mnogo širim nego što je to uobičajeno. Bitnost ovog pronalaska takođe obuhvata i postupak kod kojeg se katalizatori, sami ili sa drugim refraktornim materijalima kao punećim sredstvom, upotrebljavaju u regenerativnim pećima, koje se naizmenično zagrevaju propuštanjem dimnih gasova pa zatim upotrebljavaju kao sredstvo za zagrevanje i reformisanje benzinskih para.

Najradije primenjena temperatura za izvođenje ovog postupka leži u granicama od 400 do 750°C., mada su granice, koje se najčešće primenjuju, između 500 i 600°C. U najvećem broju slučajeva temperature od oko 540°C., ili nešto malo više, najradije se primenjuju. Vreme trajanja kontakta manje od dvadeset sekundi nađeno je da daje zadovoljavajuće rezultate, ali se trajanje kontakta od 3 do pet sekundi uopšte najradije primenjuje.

Makoji od naznačenog izbora katalizatora može se primeniti na napred opisani način i može se ponovo tretirati, ako se to želi, na visokim temperaturama da mu se poveća aktivnost makojim prigodnim sredstvom i načinom. Pri ovom toplotnom tretiranju gasovi, kao vazduh, para, ugljen dioksid, vodonik, azot itd., propuštaju se preko katalizatorovih delića na visokoj temperaturi. Ne može se ovde dati nikakvo opšte pravilo u pogledu temperature i dužine trajanja ovog toplotnog tretiranja radi povećanja aktivnosti katalizatora, pošto ova aktivišuća temperatura može biti nekad viša i nekad niža od optimalne temperature, na kojoj će katalizatori biti upotrebljeni radi tretiranja. Pošto su, po pravilu, najbolja pospešivačka jedinjenja pobrojanih elemenata njihovi niži oksidi, upotreba vodonika ili druge redukujuće gasne mešavine pre stavljanja katalizatora u službu po ovom postupku, otkloniće indukcionu period, koji odgovara vremenu, koje je potrebno da se ti oksidi redukuju na okside manje valencije.

U nekim slučajevima može biti ponajkorisnije da se dopusti da se katalizatori aktiviraju parnom mešavinom, koja se ima tretirati, bilo samo u mešavini sa makojim od pomenutih gasova. Zapaženo je, da kada se aktivisanje vrši sa ugljovodoničnim

parama, povećanje u aktivnosti mase ponekad je praćeno izvesnim malim taloženjem ugljenika. Ovako ukratko naznaćeni opšti postupci za aktivisanje kontaktnih masa mogu se primeniti i radi regeneracije tih masa pošto su one već obložene katanastim polimerima usled produžene upotrebe.

Sledeći primeri dati su radi prikaza opštih odlika rezultata koji se mogu očekivati kada se primenjuje ovaj postupak za reformisanje benzina male antidetonatorske vrednosti, mada se ti primeri ne mogu uzeti kao osnov da se opseg ovog pronalaska samo na njih ograniči.

I. primer:

Jedan katalizator bio je pripremljen dodavanjem hromovog trioksida aktivisanom aluminijum oksida i to praveći od njih testo sa rastvorom hromne kiseline, isparavanjem do suvoće, mlevenjem i sejanjem, i zatim redukovanjem trioksida u seskvioksid pomoću vodonika na temperaturi od približno 370° C. Tako pripremljeni katalizator sadržavao je po težini 94% aluminijum oksida, 4% po težini hromovog seskvioksida i 2% po težini vode.

Katalizatorski delići stavljeni su u jednu vertikalnu cilindričnu komoru za tretiranje, pa su kroz nju propuštane pare jedne frakcije pensilvanijske nafte, čija je početna tačka ključanja bila 130°C, a krajnja tačka ključanja 255°C. Ove su pare bile propuštane kroz komoru na temperaturi od 500°C., pod atmosferskim pritiskom i sa dužinom trajanja kontakta od četiri sekunde. Dobijena naftina frakcija sastojala se je od 92% početnog materijala i imala je oktanski broj od 70, prema oktanskoj vrednosti od 40 za početni neprerađivani materijal, odnosno naftinu frakciju. Gubitak je dolazio isključivo od stvaranja gasova, čija je prosečna molekularna težina bila 10, što pokazuje da je vodonik bio prisutan u vrlo velikoj proporciji. Aktivnost katalizatora ostala je bitno postojana za vreme od pet dana, posle kojeg je vreme katalizator bio regenerisan do skoro prvobitne aktivnosti putem oksidacije vazduhom na temperaturi na kojoj se i postupak izvodi, ali to tek pošto je komora bila brižljivo pročišćena vodenom parom pre upuštanja vazduha.

II. primer:

Glavne radnje pri izradi katalizatora bile su da se rastvori molibdat amonijuma u koncentrisanom amonijaku i da se ovaj rastvor upotrebi kao sredstvo da se molibdenovi oksidi unesu u noseći materijal. 20 delova po težini aluminijum mo-

libdata bilo je rastvoreno u oko 50 delova po težini koncentrisanog vodenog rastvora amonijaka i tako dobijeni rastvor bio je razblažen dodavanjem približno iste količine vode po zapremini. Ovaj je rastvor zatim bio dodat u 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je bio pripremljen kalcinacijom boksita na temperaturi od oko 700°C., mlevenjem i sejanjem kroz sito od približno 3 do 5 rupa na cm². Upotrebljavajući gore naznačene proporcije, aluminijum oksid apsorbovao je tačno celokupan rastvor, posle čega je zrnevlje bilo osušeno na temperaturi od 100°C., za vreme od oko 2 sata, pa je temperatura zatim bila podignuta na 350°C., kroz vreme od 8 časova. Posle ovog kalciniranja, zrnevlje je bilo stavljeno u reakcionu komoru i molibdenovi oksidi bili su redukovani vodonikovom strujom (na oko 500°C., posle čega su bili potpuno pripravnici za katalizatorsku službu.

Katalizator pripremljen prema postupku, opisanom u prethodnom stavu bio je upotrebljen da se tretira jedna frakcija kalifornijske nafte, čija je početna tačka ključanja bila 140°C., a završna tačka ključanja 225°C., oktanski broj 30 i sadržaj sumpora od 0.30%. Pare ove nafte bile su propuštane kroz katalizator na temperaturi od 500°C., i atmosferskom pritisku. Dobijena naftina frakcija imala je sada oktanski broj 65 a sadržaj sumpora 0.07%, a celokupna sakupljena količina iznosila je 93% od prvobitne količine materijala. Gubitak je nastao poglavito od stvaranja gasova, koji su imali prosečnu molekularnu težinu od 12,1, što nagoveštava znatnu količinu vodonika. Katalizator je sadržao svoju aktivnost za vreme od 5 dana, posle čega mu je aktivnost bila ponova uspostavljena jednostavnom oksidacijom pomoću vazduha na temperaturi od 500°C.

III. primer:

Katalizator je bio pripremljen rastvarajući 15,4 delova po težini amonijum metavanadata u 200 delova po težini vrele vode, dodajući zatim ovaj rastvor, u dva jednaka dela, u 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida veličine od 4 do 5 rupa na cm². Posle dodavanja prve polovine rastvora, zrnevlje je izgledalo nešto malo vlažno, i bilo je osušeno na temperaturi vodene pare radi otklanjanja suviška vode. Posle ovog zagrevanja, druga polovina rastvora bila je dodata i sušenje ponovljeno. Za vreme perioda zagrevanja razvijali su se vodena para i amonijak, ostavljajući za sobom vanadijum pentoksid stalozhen na zrnevlju aluminijum oksida.

Tako pripremljeno katalizatorsko zr-

nevlje bilo je upotrebljeno za selektivno dehidrogenisanje i reformisanje pensilvanskog prvotočnog benzina, čija je specifična težina bila 0,724, opseg tački ključanja od 44° do 202°C., i oktanski broj 53, po motornoj metodi. Pare ovog benzina propuštane su kroz masu katalizatorskog zrnevlja na temperaturi od 550°C., sa dužinom trajanja kontakta od tri sekunde. Osobine proizvoda, dobijenog takvim tretiranjem navedene su niže dole. Dobitak je bio 90% po zapremini prvobitne količine benzina.

Osobine proizvoda:

Specifična težina,	0,7495
Početa tačka ključanja,	44° C.
Završna tačka ključanja,	218° C.
Oktanski broj, po	
motornoj metodi,	71.

Gubitak pri tretiranju nastao je u glavnom usled stvaranja gasova, pošto je gasni gubitak bio 8% po zapremini prvobitne težnosti.

Priroda ovog pronalaska i pojam o rezultatima koji se mogu u praksi očekivati jasno su izloženi u prednjem opisu i datim primerima, ali se to ima razumeti tako da bitnost i opseg ovog pronalaska nisu samo na njih ograničeni.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za poboljšanje antidetonatorske vrednosti benzina, naznačen time, što se benzini podvrgavaju na povišenim temperaturama dejstvu katalizatora, koji se sastoji od refraktornog osnovnog materijala relativno male katalizatorske aktivnosti, koji nosi male dodatke pospešivača relativno visoke katalizatorske aktivnosti.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se benzini podvrgavaju dejstvu katalizatora koji se sastoje od refraktornog osnovnog materijala izabranog iz grupe, koja obuhvata magnezijum oksid, aluminijum oksid, boksit, bentonitne gline, montmorillonit gline, kizelgur, zdrobljene netopljive cigle, zdrobljen silicijum oksid (belutak) i glaukonit, koji nose majušne dodatke pospešivača relativno visoke aktivnosti.

3. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se benzini podvrgavaju dejstvu katalizatora koji sadrže kiselinom obradene gline kao refraktorni osnovni materijal koji nosi majušne dodatke pospešivača.

4. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se benzini podvrgavaju dejstvu katalizatora, ko-

ji se sastoji od refraktornog osnovnog materijala relativno male katalizatorske aktivnosti i koji nosi majušne dodatke pospešivača relativno visoke katalizatorske aktivnosti, koji su odabrani između jedinjenja elemenata u levim vertikalnim kolonama — nizovima — grupa IV, V i VI periodične tabele elemenata.

5. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što su benzini podvrgnuti dejstvu katalizatora, koji se sastoji od refraktornog osnovnog materijala relativno male katalitične aktivnosti i koji nosi majušne dodatke pospešivača relativno visoke katalizatorske aktivnosti, odabranih između oksida elemenata iz levih vertikalnih nizova grupa IV, V i VI periodične tabele elemenata.

6. Postupak prema zahtevima napred izloženim, naznačen time, što se benzini podvrgavaju dejstvu katalizatora, koji se sastoji od aluminijum oksida ili magnezijum oksida relativno male katalitične aktivnosti, koji nosi majušne dodatke pospešivača relativno visoke katalitične aktivnosti, odabiranih između oksida, najradije nižih oksida, elemenata sadržanih u levim vertikalnim nizovima grupa IV, V i VI periodične tabele elemenata.

7. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se benzini podvrgavaju dejstvu katalizatora koji se sastoji od glina, najradije od kiselinom tretiranih glina, relativno niske katalizatorske aktivnosti, koje nose majušne dodatke pospešivača odabranih između oksida, najradije nižih oksida, elemenata sadržanih u grupama IV, V i VI periodične tabele elemenata, koji imaju relativno visoku katalizatorsku aktivnost.

8. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se benzini podvrgavaju dejstvu katalizatora, koji se sastoji od refraktornog osnovnog materijala relativno male katalizatorske aktivnosti, koji nosi pospešivače relativno visoke katalizatorske aktivnosti, u iznosu manjem od 10% po težini celokupne katalizatorske mase.

9. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se benzini podvrgavaju u parovitom stanju i pod bitno atmosferskim pritiskom, dejstvu katalizatora, koji je sastavljen poglavito od refraktornog osnovnog materijala, koji nosi majušne dodatke pospešivača.

10. Postupak prema makojem od zahteva 1 do 8, naznačen time, što se benzini podvrgavaju na povišenoj temperaturi i pod povišenim pritiskom, dejstvu katalizatora, sastavljenog poglavito od refraktornog osnovnog materijala, koji nosi male dodatke pospešivača.

11. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se benzini podvrgavaju na povišenoj temperaturi u granicama od 400 do 750°C., a najradije na oko 500 do 600°C., dejstvu katalizatora, koji je sastavljen poglavito od refraktornog osnovnog materijala, koji nosi majušne dodatke pospešivača.

12. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se benzini podvrgavaju, na visokoj temperaturi i za kontaktno vreme manje od dvadeset sekundi, dejstvu katalizatora sastavljenog poglavito od refraktornog osnovnog materijala koji nosi majušne dodatke pospešivača.

