

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 DECEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14490

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

Postupak za konverziju alifatičnih ugljovodonika.

Prijava od 14 avgusta 1937.

Važi od 1 juna 1938

Naznačeno pravo prvenstva od 30 septembra 1936 (U. S. A.).



Ovaj se postupak naročito odnosi na pretvaranje ili konverziju alifatičnih ili pravolančanih ugljovodonika u zatvoreno-lančane ili cikličke ugljovodonike.

U bližem smislu, postupak se bavi u potrebnom naročitih katalizatora i naročitih radnih uslova u pogledu temperature, pritiska i trajanja reakcije, pomoću kojih se alifatični ugljovodonici mogu efikasno pretvarati u aromatične ugljovodonike.

U prostoj pirolizi čistih ugljovodonika ili mešavina ugljovodonika, kao što se na njih nailazi u frakcijama pretroleuma ili drugih prirodnih ili sintetički proizvedenih ugljovodoničnih mešavina, reakcije koje proizvode aromatične od parafina i olefina veoma su komplikovanog karaktera i ne mogu se vrlo lako regulisati.

Uopšte je priznato da pri termičkom razlaganju ugljovodoničnih jedinjenja ili ugljovodoničnih mešavina relativno uskog opsega tački ključanja, i kadgod se obavljaju međuposredne reakcije, nastaje znatan gubitak vodonika, nastaje težnja ka izdvajanju ugljenika i proširenju opsega tački ključanja ukupnog tečnog proizvoda, kada se uporedi sa prvobitnim punjenjem. Pod osrednjim uslovima krakiranja, gde se primenjuju niske temperature i pritisci i kratko trajanje izlaganja krakirajućim uslovima, moguće je donekle regulisati krakirajuće reakcije tako, da se one ograničavaju samo na primarno razlaganje, i tada je najmanji gubitak vodonika a maksimalna proizvodnja nisko ključajućih frakcija, koje se sastoje od jedinjenja, koja predstavljaju delove prvobitnih jedinje-

nja veće molekularne težine.

Ukoliko se uslovi pirolize pooštavaju, upotrebljavajući više temperature i duže izlaganje pirolitičnim uslovima, nastaje progresivno povećanje u gubitku vodonika i veliki broj sekundarnih reakcija, koje imaju za posledicu ponovno spajanje primarnih radikala radi stvaranja polimera, pored ciklizacije radi stvaranja naftena i aromatika, ali mehanizam reakcija, koje se pri tome javljaju tako je komplikovane prirode, da je vrlo malo pozitivnog saznanja prikupljeno po ovom predmetu iako su mnoge teorije ispostavljene i veoma opsežno eksperimentisanje sprovedeno. Uopšte, može se reći, da počevši od parafinskih ugljovodonika, koji predstavljaju najveći stepen zasićenja, ta se jedinjenja progresivno pretvaraju u olefine, naftene, aromatične i najzad u ugljenik i vodonik i druge lake postojeće gasove. Iz ovih navoda ne mislimo da treba smatrati da je makakav znatan uspeh pratio pretvaranje makojeg bilo datog parafina ili drugog alifatičnog ugljovodonika u aromatični ugljovodonik sa istim brojem ugljenikovih atoma putem progresivnih stupnjeva, koji su gore navedeni. Ako se donekle i uspe u tome, to je sa vrlo malim dobitcima željenih proizvoda, odnosno, od vrlo male praktične vrednosti.

Istraživanje katalizatora, koji bi specifično regulisali i pospešavali željena pretvaranja i odnosne reakcije između ugljovodonika, bilo je praćeno sa uobičajenim teškoćama, na koje se nailazi pri traženju katalizatora i za druge reakcije, pošto ne

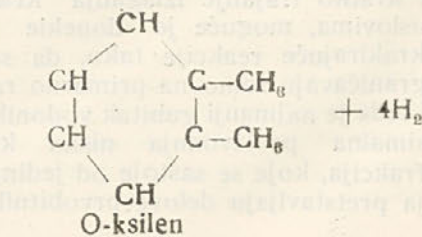
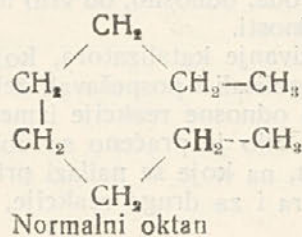
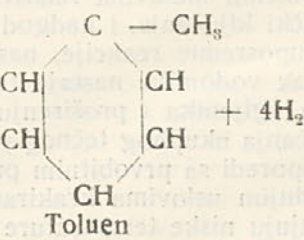
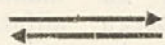
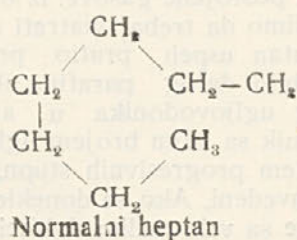
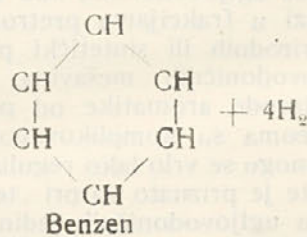
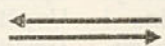
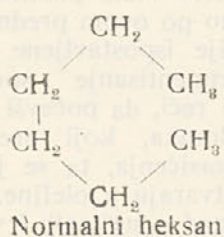
postoje osnovna pravila ili zakoni, koji bi unapred odredili efikasnost katalitičkog materijala, i celokupna veština u ovom smislu stoji manje više na empiričkoj osnovi. Upotrebljavanje katalizatora čak i u vezi pretvarajućih reakcija između čistih ugljovodonika a naročito u vezi sa pretvaranjem relativno teških destilata i koji se mogu dobiti za krakiranje, praćeno je opštom težnjom za razvijanjem razlagajućih reakcija prilično velikom brzinom, što iziskuje primenu krajnje kratkih faktora i vrlo precizno regulisanje temperature i pritiska, da bi se izbeglo prekomerno razlaganje. Pored toga, postoji još i ta teškoća, da je vrlo teško održavati efikasnost katalizatora upotrebljenog pri takvoj pirolizi, pošto se obično javlja brzo raspadanje ugljeničnog materijala, koji se taloži na njegovoj površini i u porama.

Prednji pregled pirolitičkog rada u primeni na ugljovodonike iznet je radi stvaranja opšte pozadine da bi se podvukao značaj poboljšanja doprinetog tim postupcima putem postupaka prema ovom pronalasku, koji se mogu primeniti na tretiranje čistih parafinskih ili olefinskih ugljovodonika, ugljovodoničkih mešavina koje sadrže bitne proporcije parafinskih ugljovodonika, kao što su relativno uske frakcije proizvedene destilacijom petroleuma, i slične frakcije koje sadrže nezasićene a takode i zasićene pravolančane ugljovodonike, a koje se frakcije dobijaju pri krakirajućim radnjama sprovedenim na težim frakcijama petroleuma.

U jednom specifičnom izvodenju ovog pronalaska, postupak se sastoji u pretvaranju alifatičnih ugljovodonika, ubrajajući tu i parafinske i olefinske ugljovodonike, u aromatične ugljovodonike, podvrgavajući prve pod povišenim temperaturama visine od 400° do 700°C dodiru za određeno vreme iznosa od 6 do 50 sekundi, sa katalitičkim materijalom, koji sadrži veće proporcije jedinjenja elemenata odabranih iz leve kolone VI grupe periodične tabele, koja jedinjenja imaju relativno vrlo velika katalitičku aktivnost.

Postupkom prema ovom pronalasku, alifatični ili pravolančani ugljovodonici sa šest ili više ugljenikovih atoma u lančanom poretku svoje strukture specifično se dehidrogeniraju na takav način, da lanac ugljenika pretrpi zatvaranje u prsten, proizvodeći u najprostijem slučaju benzen od normalnog heksana ili normalnog heksena, a u slučaju parafina veće molekularne težine, razne alkil-derivate benzena.

Pod pravilno podešenim uslovima trajanja dodira, temperature i pritiska, vrlo veliki dobitci u visini od 75 do 90% benzena ili aromatičnih jedinjenja mogla se dobiti, što je daleko iznad i preko svih postignuća, koja su ranije u ovoj industriji bila postignuta sa ili bez upotrebe katalizatora. Radi prikaza i primera tipova reakcija za konverziju ugljovodonika, koje se specifično pospešavaju pod najradije primenjivanim uslovima i ovde naznačenim tipovima katalizatora, prikazujemo sledeće strukture jednačine:



U gornjoj tabeli, strukturne formule primarnih ugljovodonika parafinskog tipa prikazane su kao skoro zatvoreni prstenovi, umesto na uobičajeni pravolinijski način radi lakšeg ukazivanja na mogući proces, koji se obavlja. Ne pokušavamo da ukažemo na moguće međavremeno postojanje mono-olefina, diolefina, heksametilena ili alkiliranih heksametilena, koji mogu postati gubitkom raznih iznosa vodonika. Do sada nije poznato da li se zatvaranje prstena na mestu gubitka jednog molekula vodonika ili se dehidrogenacija ugljeničnog lanca obavlja tako, da baš prvo jedinjenje, koje se stvara, jeste neki aromatik kao što je benzen ili jedan od njihovih derivata. Gore pokazane tri jednačine relativno su proste prirode i na opšti način prikazuju prirodu reakcija, koje se obavljaju, ali u slučaju normalnih parafina ili mono-olefina veće molekularne težine nego oktan, a i u slučaju jedinjenja sa razgranatim lancima, koja sadrže razne zamenjujuće alkil-grupe u raznim položajima duž šesto-ugljeničnog lanca, obavljaju se daleko komplikovanije reakcije. Na primer, u slučaju primarnog jedinjenja kao što je 2,3-dimetilheksan, glavni dobijeni proizvod je verovatno o-ksilen, mada su uzgredno proizvedene i određene količine jedinjenja kao što su etil-benzen, što pokazuje prisustvo izomerizacije dve zamenjujuće metil-grupe. U slučaju nonana, koji se pretstavljaju formulom jedinjenja 2, 3, 4-trimetil heksana, javlja se stvaranje ne samo mezitilena, već takode i takvih jedinjenja, kao što su metil-etil benzol i razni propil-benzoli.

Iz prednjega se može videti da se opseg ovog pronalaska najradije ograničava na tretiranje alifatičnih ugljovodonika, koji sadrže najmanje šest ugljenikovih atoma u pravolinijskom lančanom poretku. U slučaju parafinskih ugljovodonika koji sadrže manje od šest ugljenikovih atoma u pravoliniskom poretku, može se javiti i nešto stvaranja aromatika usled primarnih izomerišućih reakcija, mada je očevidno da će njihov iznos zavisiti od tipa jedinjenja i radnih uslova. Postupak prema ovom pronalasku vrlo se lako primenjuje na parafine od heksana nagore do dodekana i njihovih odgovarajućih olefina. Sa povećanjem molekularne težine preko te tačke, procenat nepoželjnih pobočnih reakcija teži da se poveća, te se i dobitak poželjnih alkiliranih aromatika smanjuje u istoj proporciji.

Ovaj se pronalazak odlikuje upotrebom naročite grupe složenih katalizatorskih sredstava, za čiju se izradu upotrebljavaju kao osnovni katalizator, neki refrak-

torni oksidi i silikati, koji sami po sebi mogu imati izvesno slabo katalitično dejstvo pri reakcijama za dehidrogenaciju i ciklizaciju, ali se vrlo mnogo poboljšavaju u pogledu tih sposobnosti, dodavanjem izvesnih pospešivača ili sekundarnih katalizatora u vrlo malim proporcijama. Ovaj osnovni noseći materijal najradije je jednog i refraktornog karaktera, koji je sposoban da se odupre teškoj upotrebi, pod vrlo ostrim uslovima temperature za vreme rada i naknadne regeneracije, koje katalizatorski materijal ima da izdrži. Naročito pri regeneraciji vazduhom ili drugim oksidišućim gasovima, pošto materijal bude zagađen ugljeničnim talogom posle duže upotrebe. Kao primer materijala koji se može upotrebljavati u zrnastom obliku kao nosač za najradije upotrebljavane katalitičke pospešivače, možemo pomenuti sledeće:

- Magnezijum oksid,
- Aluminijum oksid,
- Boksit,
- Bentonitske gline,
- Montmorilonitske gline,
- Kizelgur,
- Zdrobljena šamot-cigla,
- Zdrobljeni belutak,
- Glaukonit (zeleni pešćar).

Mora se naglasiti da na polju katalizatorskog rada ima vrlo malo pravila, koja bi mogla unapred odrediti, koji će materijal katalizirati neku određenu reakciju. Najveći deo katalitičkog rada bio je na čisto empiričkoj bazi, mada u nekim slučajevima izvesne grupe elemenata ili jedinjenja pokazuju manje više ravnovredno dejstvo pri pospešavanju izvesnih vrsta reakcija.

Što se tiče osnovnog nosećeg katalitičkog materijala, koji se najradije upotrebljava prema ovom pronalasku, izvesne predostrožnosti moraju se preduzeti, da bi se osiguralo da imaju potrebne fizičke i hemijske osobine, pre nego što bi se impregnirao sa pospešivačima, koji će ga učiniti mnogo efikasnijim. U pogledu magnezijum oksida, koji se alternativno može upotrebljavati, najzgodnije se pripravlja kalciniranjem minerala magnezita, koji se najčešće nalazi u masivnom ili zemljastom obliku, a retko u kristalnom obliku. U mnogim prirodnim magnezitima, magnezijum oksid može biti zamenjen do iznosa od više procenata fero-oksikom. Mineral je vrlo čest, i lako se dobija u velikim količinama i po umerenoj ceni. Čisto jedinjenje počinje da se raspada i da stvara oksid već na temperaturi od 350°C., mada brzina raspada dostiže praktičnu vrednost tek na znatno višim temperaturama,

obično između 800°C., do 900°C. Magnezitu je sličan dolomit, mešani karbonat kalcijuma i magnezijuma, ali ovaj mineral nije tako zgodan za upotrebu, kao što je to relativno čisti magnezit, bar što se tiče postupka po ovom pronalasku. Magnezijum karbonat pripremljen taloženjem ili kojim drugim hemiskim postupkom, može se alternativno upotrebiti umesto prirodnog minerala, te se time omogućava njegova upotreba kao aktivnog sastojka masa, koje sadrže razređujući materijal relativno inertnog karaktera, a u nekim slučajevima se njegovom pomoći mogu načiniti katalizatori više efikasnosti i dužeg trajanja. Nije potrebno da magnezit bude potpuno pretvoren u oksid, već se po pravilu najradije to pretvaranje obavlja najmanje preko 90%, to jest, da u kalciniranom materijalu ne ostane više od 10% karbonata.

Aluminijum oksid se uopšte pretpostavlja ostalima kao osnovni noseći materijal za izradu katalizatora za ovaj postupak, i može se dobiti od prirodnih minerala sa aluminijum oksidom ili iz ruda kao što su boksit ili karbonati, kao što je dawsonit, putem pravilne kalcinacije ili se može pripremiti taloženjem aluminijum hidrata iz rastvora aluminijum sulfata ili raznih stipsa, posle čega se dehidriše talog aluminijum hidrata pomoću toplote. i obično je poželjno, a i vrlo korisno, da se taj materijal dalje tretira sa vazduhom ili drugim gasovima, ili na makoji drugi način radi aktiviranja pre upotrebe.

U prirodi se nalaze dva hidratizirana oksida aluminijuma, i to boksit, čija je formula $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ diaspor $Al_2O_3 \cdot H_2O$. U oba ova oksida seski-oksidi gvožđa može delimično zamenjivati aluminijum oksid. Ta dva minerala ili odgovarajući oksidi, proizvedeni od staloženog aluminijum hidroksida mogu se upotrebiti za izradu ovde naznačene vrste katalizatora, a u nekim slučajevima oni su dali najbolje rezultate od svih ostalih osnovnih katalizatora, koji su obuhvaćeni opsegom ovog pronalaska. Mineral dawsonit čija je formula $Na_3Al(CO_3)_2Al(OH)_2$ jeste drugi mineral, koji se može upotrebljavati kao izvor aluminijum oksida.

U krajnjem stupnju pripreme aluminijum oksida kao nosećeg osnovnog katalitičkog materijala, najpogodnija je praksa da se on kalcinira za izvesno vreme u istom opsegu temperature, koji se primenjuje pri kalciniranju magnezita, to jest, od 800° do 900°C. Ti uslovi verovatno ne odgovaraju potpunoj dehidraciji hidroksida, ali izgleda da daje vrlo dobar katalitički materijal, koji ima dovoljno

čvrstine i poroznosti da se može odupirati za dugo vreme razornom dejstvu radnih uslova i regeneracije, koje taj materijal ima da istrpi. U slučaju glina, koje se takođe mogu upotrebiti kao osnovni katalitički materijal za nošenje pospešivača, bolji je materijal onaj, koji je bio tretiran kiselinama, da bi postao silikatniji. Gline se mogu presovati u zrnevlje ili u makoji drugi podesan oblik pre ili posle dodavanja pospešavajućih katalizatora, pošto se gline inače najčešće vrlo lako usitnjavaju. Dodavanje izvesnih pospešivača, međutim, razvija izvesno vezujuće dejstvo, tako da presovani materijal može da se upotrebi bez bojazni da će se strukturno oštetiti za vreme upotrebe.

Naša ispitivanja su takođe definitivno pokazala da katalitična efikasnost aluminijum oksida, magnezijum oksida i gline, koji inače mogu i sami imati izvesnu katalitičnu sposobnost, biva vrlo jako poboljšana prisustvom jedinjenja najradije upotrebljivanih elemenata u relativno malim količinama, obično u iznosu manje od 10% po težini nosećeg materijala. U najčešćoj praksi upotrebljavaju se katalizatori, koji sadrže od 2 do 5% po težini tih jedinjenja, naročito njihovih nižih oksida.

Pospešivači, koji se upotrebljavaju prema ovom pronalasku da bi se dobili aktivni katalizatori od prostog katalitičkog materijala, sastoje se uopšte od jedinjenja a naročito oksida elemenata iz leve kolone šeste grupe periodičke tabele elemenata, a u kojoj se nalaze elementi hrom, molibden, tungsten (wolfram) i uran. Uopšte, skoro sva jedinjenja naznačenih elemenata imaju izvesnu katalitičnu aktivnost, mada po pravilu oksidi a naročito niži oksidi daju najbolje katalizatore. Katalizatorske kompozicije mogu se pripremiti upotrebljavajući rastvorljiva jedinjenja tih elemenata u vodenom rastvoru, iz kojih se apsorbuju pripremljenim zrnastim nosećim materijalom, ili iz kojih se ta jedinjenja mogu taložiti na noseći materijal isparavanjem rastvarača. Pronalazak dalje obuhvata i upotrebu katalizatorskih kompozicija načinjenih mešanjem relativno nerastvornih jedinjenja sa nosećim materijalom, bilo u mokrom bilo u suvom stanju. U sledećim stavovima neka od jedinjenja iznetih elemenata pomenuta su kao rastvorna u vodi i mogu se upotrebiti za dodavanje katalitičkih pospešivača nosećem materijalu. Poznati oksidi tih elemenata takođe su pobrojani.

Hrom.

Najradije upotrebljavani katalizator

sa hromom sadrži znatne količine nekog nosećeg materijala i vrlo male količine hromovih jedinjenja kao na primer, okside CrO_3 , CrO_2 , a naročito seski-oksidi Cr_2O_3 , koji postaje redukovanjem ona dva viša oksida. Pomenuti oksidi naročito su efikasni kao katalizatori pri ovde naznačenom tipu reakcija, ali se pronalazak ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već može upotrebljavati makoje od katalitično aktivnih jedinjenja hroma, koja se mogu bilo taložiti na nosače iz vodenog ili drugih rastvora za vreme pripreme kompozicije, bilo mehanički mešati sa nosačima u mokrom ili suvom stanju. Takva jedinjenja, kao 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 na običnim temperaturama, i njihovi su rastvori, prema tome, vrlo podesni za dodavanje tih jedinjenja raznim nosačima, koji se docnije mogu kalcinirati da bi se dobio ostatak u trioksidu, koji se zatim vrlo lako redukuje vodonikom 250°C ., radi stvaranja zelenog seski-oksida, a što se obično obavlja već u prvim stupnjevima izvođenja postupka parama nekih od parafinskih ugljovodnika. Alternativno, ako se želi, hidroksid hroma može se staložiti iz vodenog rastvora na deliće nosećeg materijala u suspenziji, upotrebom podesnih taložnika, kao što su hidroksidi i karbonati alkalnih metala ili amonijuma. Između ostalih rastvornih jedinjenja koja se mogu dodavati nosačima, mogu se pomenuti još i hrom-amonijum sulfat, hloridi hroma, dvogube soli hroma i alkalnih metala, kao hrom-kalijum sulfat, a takode i soli alkalnih metala i raznih kiselina hroma.

Molibden.

Obična je praksa da se upotrebe katalizatori koji sadrže 2 do 5% po težini nižih oksida molibdenovih, kao što su seski-oksidi Mo_2O_3 i dioksidi MoO_2 . Mada su pomenuti oksidi naročito podesni kao katalizatori za ovde naznačene tipove reakcija, pronalazak se ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već može iskorišćavati i ostala molibdenova jedinjenja. Mogu se upotrebljavati mnogobrojna od molibdenovih jedinjenja, koja su rastvorna u vodi, radi dodavanja katalizatora nosećem materijalu. Kao primer za ta rastvorna jedinjenja možemo pomenuti molibdenov pentahlorid u rastvoru hlorovodonične kiseline, molibden-oksidi rastvoreni u vodenom amonijaku ili azotnoj kiselini, i amonijum molibdat. Druga rastvorna jedinjenja su tetrabromid, oksihlorid i bazisni

tiocijanat molibdena. Molibdenova jedinjenja, koja nisu rastvorna u vodi, mogu se mehanički izmešati sa aluminijum oksidom bilo u suvom, bilo u mokrom stanju.

Tungsten (wolfram)

Tungstenovi oksidi, kao što su seski-oksidi W_2O_3 i dioksidi WO_2 , koji nastaju redukovanjem trioksida WO_3 naročito su efikasni kao katalizatori za ovde naznačene tipove reakcija, ali se pronalazak ne ograničava samo na njihovu upotrebu, već može iskorišćavati i druga tungstenova jedinjenja. Tungstenov trioksid vrlo se lako rastvara u vodenom amonijaku i može se kao takav vrlo zgodno upotrebiti kao izvor tungsten-kiseline, koje odgovaraju raznim stepenima hidracije trioksida i koje se mogu kalcinirati da bi se dobio trioksid. Alternativno, tungsten-kiseline mogu se staložiti iz vodenog rastvora upotrebom hidroksida ili karbonata amonijuma ili alkalnih metala kao taložnika, posle čega se hidroksid kalcinira da bi se stvorile mešavine od trioksida i dioksida, koje se mogu redukovati vodonikom ili gasovima i parama kada katalizator dode sa njima u dodir pri normalnom izvođenju postupka.

Uran.

U pogledu urana, koji je najteži član ovde naznačene prirodne grupe elemenata, čija se jedinjenja najradije upotrebljavaju kao katalizator, može se samo napomenuti, da iako taj element daje katalitične kompozicije koje imaju relativno vrlo veliku aktivnost, njegova retkost i skupoća naravno da isključuju njegovu opsežnu upotrebu u praksi. Uran ima čitav niz oksida, obuhvatajući tu dioksid UO_2 , trioksid UO_3 , hidratizani peroksid $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jedan oksid U_3O_8 , koji je karakterističan za pehblendu. Makoji od tih oksida može se upotrebiti kao katalizator, a takode i mnoga druga jedinjenja ovog elementa.

Najupotrebljavaniji način za dodavanje pospešavajućeg materijala najradije upotrebljavanom osnovnom nosećem materijalu, koji, ako je pravilno pripremljen, ima vrlo veliku adsorptivnu moć, jeste da se pripremljeno zrnevlje veličine prolaska kroz sito od 1,6 do 8 rupa na sm., razmuti u rastvore soli, koje daju željena pospešavajuća jedinjenja pri kalciniranju pod podesnim okolnostima. U nekim slučajevima zrnevlje se može prosto razmutiti u mlaki rastvor soli dok se rastvorena so ne staloži na zrnevlje dejstvom adsorpcije ili

okluzije, posle čega se zrnevlje izdvoji od viška rastvora pa se pali (kalcinira) da bi se dobio talog željenog pospešivača. Razume se, da prethodno zrnevlje mora biti oprano od suviška rastvora, filtrirano ili na drugi način oslobođeno od rastvora i vode. U slučaju izvesnih jedinjenja, koja su relativno nerastvorna, može biti potrebno da se rastvor dodaje u uzastopnim stupnjevima osnovnom nosećem materijalu, uz međuvremeno zagrevanje istog, da bi se odstranio rastvarač, te da bi se na taj način dobila potrebna količina pospešivača u talogu na površini i u porama nosećeg materijala. Temperature, koje će se primenjivati za sušenje i kalciniranje nosećeg materijala, posle dodavanja pospešivača iz rastvora, zavisice jedino od individualnih osobina jedinjenja koje se dodaje, te se ne mogu dati opšte granice temperature za ovaj stupanj postupka.

U nekim se slučajevima pospešivači mogu staložiti iz rastvora dodavanjem taložnika, koji će prouzrokovati njihovo taloženje na katalitično zrnevlje. Po pravilu postupci sa mehaničkim mešanjem nerado se primenjuju, mada se u nekim slučajevima hidratizovana ili lako topljiva jedinjenja mogu izmešati sa odgovarajućim proporcijama nosećeg materijala i kroz njega ravnomerno rasprostreti za vreme dok su u stanju razlivanja odnosno topljenja.

Što se tiče relativnih proporcija osnovnog nosećeg materijala prema pospešavajućem materijalu, može se napomenuti uopšte, da se pospešavajući materijal nalazi u iznosu obično manjem od 10% po težini cele kompozicije. Dejstvo na katalitičnu aktivnost nosećeg materijala, koje se proizvodi raznim proporcijama makrojedatog jedinjenja ili mešavine jedinjenja staloženih na njemu, nije stvar tačnog proračuna, već se mora utvrđivati putem proba. Vrlo često znatna povećanja u katalitičnoj efikasnosti mogu se dobiti taloženjem samo 1% do 2% pospešavajućeg jedinjenja na površini i u porama osnovnog nosećeg katalizatora, mada je opšti prosečan iznos 5%.

Nadeno je da je od bitnosti po proizvodnju velikih dobitaka aromatika od alifatičnih ugljovodonika, kada se upotrebljavaju ovde naznačene vrste katalizatora, da, zavisice od alifatičnog ugljovodonika ili ugljovodonične mešavine, koji se tretiraju, treba da se upotrebe temperature od 400 do 700°C., trajanje dodira od približno 6 do 50 sekunada i pritisci, koji su približno atmosferski. Upotreba pritisaka nižih od atmosferskih, u iznosu od 1/4 atmosfere, može biti od blagotvornog uticaja naročito u tome, što smanjeni pritisak o-

bično povladuje selektivne dehidrogenacione reakcije, ali s druge strane, osrednje visoki pritisci, obično u iznosu od manje od 7 atmosfera, teže da povećavaju kapacitet uobičajenog industriskog postrojenja, tako da se u praksi uvek istraže i primene uslovi, koji stvaraju ravnotežu između tih faktora. Dužina trajanja dodira koja se najčešće primenjuje sa normalnim parafinskim ili mono-olefininskim ugljovodonicima koji imaju od 6 do 12 ugljenikovih atoma u molekulu, obično iznosi od 6 do 20 sekunada. Oni, koji su upoznati sa industrijom konverzije ugljovodonika u prisustvu katalizatora, znaju da se faktori temperature, pritiska i trajanja dodira moraju vrlo često podešavati prema rezultatima prethodnih eksperimenata da bi se tako postigli najbolji rezultati u svakom datom slučaju. Kriterijum: najveći dobitak aromatika, služice da se utvrde najbolji radni uslovi. U opštem smislu, odnos između trajanja dodira, temperature i pritiska najradije se podešava tako da se primene što je moguće oštiri radni uslovi, koji će osigurati maksimalni iznos željenih ciklizacionih reakcija, uz minimum nepoželjnih pobočnih reakcija. Ako se primene isuviše kratka trajanja dodira, konverzione reakcije neće se prostirati preko jednostavne dehidrogenacije, te će dobitak u olefinima i diolefinima prevagnuti nad dobitkom aromatika.

Mada je postupak prema ovom pronalasku naročito pogodan za primenu radi dobijanja odgovarajućih aromatika od nekog alifatičnog ugljovodonika ili mešavine alifatičnih ugljovodonika, pronalazak se može iskoristiti i za stvaranje aromatika od alifatičnih ugljovodoničnih mešavina kao što su one, koje se destilišu od parafinskog petroleuma ili petroleuma mešovite osnove, razume se sirovog (nafte). U tome slučaju aromatični karakter destilata povećace se a po pravilu i njihov oktanski broj biće veći. Ako se želi, ili se nade za poželjno ili ostvarljivo s obzirom na koncentraciju, aromatični proizvedeni u ugljovodoničnim mešavinama mogu se izdvajati kao takvi, putem destilacije u frakcijama odgovarajućih opsega tački ključanja, posle čega se mogu tretirati hemskim reagensima, koji su sposobni da selektivno reagiraju sa njima. Drugi način za koncentraciju aromatika bio bi da se upotrebe selektivni rastvarači kao što su tečni sumpor dioksid, alkoholi, furfurool, kloreks, itd.

Pri izvođenju postupka, opšta je procedura da se ugljovodonici ili ugljovodonična mešavina ispari, pa posle zagrevanja tih para do podesne temperature u

napred naznačenim granicama, da se one propuštaju kroz nepokretne mase zrnastog katalitičnog materijala, smeštenog u vertikalnim cilindričnim kolonama za tretiranje ili u grupama cevi ispunjenih katalizatorom i povezanih paralelno. Pošto su reakcije endotermičke, to može biti potrebno da se nešto toplote dodaje spolja da bi se održala najbolja reakciona temperatura. Posle prolaza kroz katalitičnu zonu, proizvodi se podvrgavaju frakcioniranju da bi se dobile frakcije, koje sadrže železne aromatične proizvode, uz izdvajanje postojećih gasova, nepretvorenih ugljovodonika i težeg zaostalog materijala, koji se mogu dalje upotrebiti na makoji podesan način, zaviseći od njihovog sastava. Opšti dobitak u aromatičima može se povećati ponovnim propuštanjem i tretiranjem nepretvorenih pravolančanih ugljovodonika zajedno sa svežim materijalom, mada je ovaj postupak sa tim materijalom manje više očevidan i ne sačinjava neku naročitu odliku postupka prema ovom pronalasku.

Jedna važna odlika postupka prema ovom pronalasku jeste da pare, koje se podvrgavaju dehidrogenaciji, moraju biti oslobođene skoro potpuno od vode, koja može biti prisutna samo kao tragovi vodene pare, pošto prisustvo bitnijih iznosa vodene pare, smanjuje selektivnost katalizatora u znatnom iznosu. S obzirom na empirično stanje katalitičnog rada, ne nameravamo da podnesemo neko opširno objašnjenje razloga za razorno dejstvo vodene pare pri ovde naznačenim vrstama katalizacionih reakcija, već se može napomenuti da je dejstvo vodene pare takvo, da se izvrši delimična hidracija osnovnog nosećeg materijala kao što su aluminijum oksid i magnezijum oksid a takode i nekih od aktivnih jedinjenja, i to usled preferencijalne adsorpcije, tako da su u stvari ugljovodonici sprečeni da dostignu ili da se apsorbuju od strane katalitički aktivne površine.

Ovde naznačene vrste katalizatora naročito su efikasne pri uklanjanju vodonika iz pravolančanih jedinjenja i to na takav način, da se potpomaže ciklizacija bez uklanjanja vodonika od ugljenikovih atoma na završetku lanca, tako da se i krajnje i bočne alkil-grupe mogu javljati kao zamenjujuće u benzenskom prstenu, pa je pri tome bilo utvrđeno da pod pravilnim radnim okolnostima, oni ne teže da postaknu skoro nikakav znatniji iznos neželjenih pobočnih reakcija, koje bi vodile taloženju ugljenika ili ugljeničnog materijala, i iz toga razloga ovi katalizatori zadržavaju vrlo dugo svoju reaktivnost.

Kada njihova aktivnost ipak opadne usled vrlo duge upotrebe, vrlo se lako regenerišu prostom primenom povišene temperature uz oksidisanje vazduhom ili drugim oksidišućim gasovima: temperature regenerisanja osrednje su visoke, i obično u istim granicama, koje se primenjuju za dehidracione i ciklizacione reakcije. Ovom se oksidacijom efikasno otklanjaju čak i tragovi ugljeničnog taloga, koji je zagradi-vao površinu zrnelja i smanjivao njihovu aktivnost. Karakteristično je za katalizatore ovde naznačenog tipa da se oni mogu uzastopno regenerisati uz vrlo postepeno smanjenje njihove katalitične aktivnosti.

Za vreme oksidisanja vazduhom ili drugim oksidišućim gasovima pri regenerisanju delimično utrošenog materijala, postoji osnov da se zapazi, da kada se upotrebljavaju niži oksidi, oni se u najvećem stepenu, ako ne i potpuno, oksidišu u više okside, koji se spajaju sa osnovnim nosećim materijalom, radi stvaranja jedinjenja raznog sastava. Docnije se ta jedinjenja raspadaju dodirrom sa redukujućim gasovima u prvim stupnjevima službe i ponova stvaraju niže okside, te se tako zaista katalizator ponova regeneriše i zadobije svoju prvobitnu efikasnost.

Prvi primer.

Normalni heksan dobijen pažljivim frakcioniranjem izvesnog pensilvaniskog sirovog ulja (petroleuma) utvrđeno je da ključa na 68,8°C., i da ima refraktivni indeks od 1,3768, što vrlo blizo odgovara osobinama potpuno čistog jedinjenja.

Taj je materijal isparen i propušten preko zrnastog katalizatora koji se sastojao od aluminijum oksida kao osnove i od oko 4% po težini seskioksida hroma, primenjujući pri tome temperaturu od 530°C., bitno atmosferski pritisak i trajanje dodira od 20 sekunada. Dobitak u čistom benzenu pri jednokratnom propuštanju pod tim uslovima nadeno je da iznosi 50% po težini normalnog heksana, koji je tretiran. Pravilnim frakcioniranjem proizvoda i ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala, krajnji dobitak benzena iznosio je oko 80%.

Drugi primer.

Normalni heptan bio je tretiran sa istom vrstom katalizatora kao što je upotrebljen u prvom primeru, samo sada na temperaturi od 550°C., bitno atmosferskom pritisku i trajanjem dodira od 10 sekundi. Dobitak toluena pri jednokratnom propuštanju iznosio je 50% po težini

i ponova je nadeno, da se ponovnim propuštanjem nepretvorenog normalnog heptana radi tretiranja, dobitak željenog toluena na kraju popeo do 80%.

Treći primer.

Opšta procedura za izradu katalizatora bila je da se rastvori amonijum molibdat 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 amonijaknog rastvora u vodi pa je taj rastvor razredjen dodavanjem približno jedne ravne zapremine vode. Rastvor je tada dodat u oko 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je proizveden kalciniranjem boksita na temperaturi od oko 700°C., mlevenjem i prosejavanjem da se dobije zrnavlje prolaska kroz sito od 3 do 5 rupa na sm. Upotrebljavajući navedene proporcije, aluminijum oksid je taman upio ceo rastvor te su deliçi bili prvo sušeni na 100°C., za oko dva časa, pa je temperatura zatim bila podignuta do 350°C., u razmaku od 8 časova. Posle toga kalcinirajućeg tretiranja, zrnavlje je bilo stavljeno u jednu reakcionu komoru i molibdenov oksid redukovan u struji vodonika na temperaturi od oko 500°C., posle čega je materijal bio spreman za upotrebu.

Pare normalnog heksana bile su propuštane preko katalizatora na temperaturi od 505°C., i bitno atmosferskom pritisku, brzinom koja je odgovarala trajanju dodira od oko 16 sekundi. Dobitak čistog benzena pod tim okolnostima bio je 50% po težini normalnog heksana koji je bio tretiran. Ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala krajnji dobitak u benzenu bio je podignut na 80%.

Četvrti primer.

Normalni heptan bio je tretiran sa istom vrstom katalizatora kao i u trećem primeru, samo na temperaturi od 555°C., bitno atmosferskom pritisku i trajanjem dodira od 11 sekundi. Dobitak toluena pri jednokratnom propuštanju iznosio je 50% po težini, i ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala krajnji dobitak željenog toluena mogao je biti povišen do 80%.

Peti primer.

Postupak za izradu katalizatora bio je da se rastvori amonijum tungstat u vo-

di i da se taj rastvor upotrebi kao sredstvo za dodavanje tungstenovog oksida nosećem materijalu. 15 delova po težini amonijum tungstata bilo je rastvoreno u oko 100 delova po težini vode, pa je rastvor bio dodat u oko 250 delova po težini aktivisanog aluminijum oksida, koji je bio pripremljen kalciniranjem boksita na temperaturi od oko 700°C., uz naredno mlevenje i prosejavanje da se dobije zrnavlje, koje prolazi kroz sito od 3 do 5 rupa na sm. Primenjujući gore odabrane proporcije, aluminijum oksid je tačno upio ceo rastvor, pa je zrnavlje bilo prvo sušeno na temperaturi od 100°C., za oko dva časa, posle čega je temperatura popeta na 350°C., u periodu od osam časova. Posle ovog kalcinirajućeg tretiranja, zrnavlje je bilo stavljeno u reakcionu komoru i tungstenov oksid redukovan u struji vodonika na oko 500°C., posle čega je bilo spremno za upotrebu.

Normalni heksan bio je isparen i propušan preko zrnastog katalizatora primenjujući temperaturu od 520°C., bitno atmosferski pritisak i trajanje dodira od 20 sekundi. Dobitak u čistom benzenu pod tim okolnostima iznosio je 46% po težini normalnog heksana, koji je bio tretiran. Ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala krajnji dobitak u benzenu povišen je na 76%.

Šesti primer.

Normalni heptan bio je tretiran sa istom vrstom katalizatora kao u petom primeru, samo na temperaturi od 570°C., bitno atmosferskom pritisku i trajanjem dodira od 20 sekundi. Dobitak u toluenu pri jednokratnom propuštanju iznosio je 46% po težini i ponova je nadeno da se ponovnim propuštanjem nepretvorenog normalnog heptana dobitak željenog toluena mogao povišiti na kraju do 76%.

Sedmi primer.

Radi prikaza rezultata pretvaranja olefina u aromatičke, možemo posmatrati pretvaranje 1-heksena u benzol. Upotrebljavajući katalizator pripremljen uopšte na način opisan u prvom primeru, heksen je bio propušan preko zrnastog materijala na temperaturi od približno 500°C., na atmosferskom pritisku i za trajanje dodira od oko 16 sekundi. Time je proizveden jednokratni dobitak benzola od približno 75%. Frakcioniranjem i ponovnim propuštanjem nepretvorenog materijala krajnji dobitak bio je preko 90%.

Osmi primer.

Ovaj se primer daje radi prikaza neposrednog stvaranja toluena od normalnog heptena, koje se pretvaranje obavilo upotrebljavajući katalizator sličan onom iz drugog primera, uz primenu temperature od 510°C., atmosferskog pritiska i za trajanje dodira od približno 20 sekundi. Jednokratni dobitak toluena bio je 76% a krajnji dobitak iznosio je približno 93—95% posle ponovnog tretiranja nepretvorenog olefina.

Prednji primeri, opis i skućeni brojni podatci iz primera dovoljni su da pokažu praktičnu važnost ovog pronalaska, ali se oni ne mogu uzeti ni za kakvo ograničenje inače vrlo širokog opsega ovog pronalaska.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za pretvaranje alifatičnih ugljovodonika u ciklične ugljovodonike, a naročito u aromatične ugljovodonike, naznačen time, što se pomenuti alifatični ugljovodonici podvrgavaju, na konverzionim temperaturama, dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji se sastoje od veće proporcije po težini nosećeg materijala male katalitične aktivnosti, koji nosi manje proporcije po težini metalnih jedinjenja, relativno velike katalitične aktivnosti, koja su jedinjenja izabrana iz grupe jedinjenja elemenata iz leve kolone VI grupe periodične tabele elemenata.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju na povišenim temperaturama iznosa od 400° do 700°C., pritiscima od oko 0,25 apsolutne atmosfere do 7 atmosfera, i za trajanje dodira od približno 6 do 50 sekunada, dodiru se čvrstim zrnastim katalizatorom, koji sadrži veće proporcije po težini nosećeg materijala, relativno male katalitične aktivnosti, odabranog iz grupe koja obuhvata aluminijum oksid, magnezijum oksid, boksit, montmorilonitske gline, bentonitske gline, kizelgur, silicijum oksid, šamotsku ciglu i glaukonit, a koji noseći materijal nosi manje proporcije po težini jedinjenja elemenata sadržanih u levoj koloni VI grupe periodičnog sistema elemenata, a koja grupa obuhvata elemente hrom, tungsten (wolfram) molibden i uran, čija jedinjenja imaju relativno veliku katalitičnu aktivnost.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju na bitno atmosferskom pritisku dodiru sa čvrstim zrnastim kataliza-

torima, koji se sastoje od veće proporcije po težini nosećeg materijala, male katalitične aktivnosti, koji nosi manje proporcije po težini odabranih jedinjenja relativno velike katalitične aktivnosti.

4. 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 male katalitične aktivnosti, koji nosi manje proporcije po težini oksida elemenata sadržanih u levoj koloni VI grupe periodičnog sistema, a koja obuhvata hrom, tungsten, molibden i uran, čiji oksidi imaju relativno veliku katalitičnu aktivnost.

5. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže veću proporciju po težini aluminijum oksida, koji ima relativno malu katalitičnu aktivnost i koji nosi manje proporcije po težini nekog oksida, odabran iz grupe, koja obuhvata okside hroma, tungstena, molibdena i urana, koji oksidi imaju relativno veliku katalitičnu aktivnost.

6. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima u obliku presovanih ili inače pripremljenih delića ili zrnavlja koji prolaze kroz sito od 1,6 do 8 rupa na santimetar.

7. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima u obliku presovanih delića kao što su dramlije.

8. 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 i to u iznosu manjem od 10% po težini, a najradije oko 2 do 5% po težini celokupnog katalizatora.

9. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se parafinski ili mono-olefinski ugljovodonici, koji imaju od 6 do 12 ugljenikovih atoma u molekulu, podvrgavaju dodiru sa čvrstim zrnastim katalizatorima, koji sadrže veće proporcije po težini nekog nosećeg materijala relativno male katalitične aktivnosti, koji nosi manje proporcije odabranih jedinjenja relativno velike katalitične aktivnosti.

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

11. Postupak prema makojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se alifatični ugljovodonici, koji se imaju pret-

varati, ispare, pa se njihove pare zagrevaju do konverzije temperature, pa tako zagrejane pare zatim propuštaju kroz nepokretne mase čvrstog zrnastog katalizatora, koji je sadržan u tretirajućim kolonama ili u grupama cevi ispunjenih katalizatorskim materijalom i povezanim paralelno.